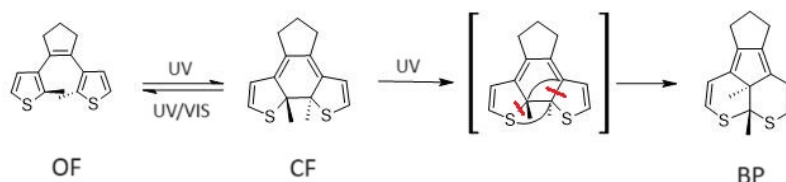


Mechanizm fotodegradacji diaryletenów jako odwracalnych fotoprzełączników

Tomasz Gryber

Kierownik: dr Joanna Jankowska

Diaryleteny (DAE) są grupą nieodwracalnych termicznie, fotochromicznych związków, zdolnych do ultraszybkiej i wysoko odwracalnej fotocyklizacji. Ta właściwość sprawia, że mogą być one potencjalnie stosowane w wielu nowoczesnych technologiach, takich jak pamięci optyczne, przełączniki fotoelektrochemiczne i przełączniki ciekłych kryształów.[1] Czynnikiem ograniczającym wprowadzenie DAE do przemysłu jest fotodegradacja, objawiająca się po stu do dziesięciu tysięcy cykli.[2] Jej przyczyną jest powstawanie nieodwracalnego fotochemicznego produktu ubocznego.[3] Dotychczasowe prace zgłębiły mechanizm powstawania produktu ubocznego w niewielkim stopniu. Kilka form pośrednich zostało zaproponowanych,[4-6] lecz nie udowodniono, że rzeczywiście są częścią mechanizmu fotodegradacji. Rezultatem moich badań było pokazanie, że zaproponowane wcześniej formy są elementami mechanizmu, a także znalezienie kolejnych form pośrednich i połączenie ich w pełną ścieżkę reakcji za pomocą skanów powierzchni energii potencjalnej. Ponadto ustaliłem, co sprawia, że produkt uboczny jest fotostabilny. Porównałem dwa DAE: Core-H i Core-F, różniące się perfluorowaniem pierścienia cyklopentanowego. Taka modyfikacja znacznie poprawia fotostabilność DAE.[7] Przeprowadziłem symulacje NAMD relaksacji formy zamkniętej ze stanu S₃, z których wynika, że pierwszy etap zaproponowanego mechanizmu jest dwukrotnie bardziej prawdopodobny dla Core-H. Obliczenia przeprowadziłem za pomocą pół-empirycznej, wieloreferencyjnej metody ODM2/MRCI,[8], która dawała dotąd znakomite rezultaty w badaniach diaryletenów.[9]



Ryc. 1: Fotochemia diaryletenów

Literatura:

- [1] Irie M., Chem. Rev. 2000, 5, 1685.
- [2] Herder M., Schmidt B. M., Grubert L., Pätzelt M., Schwartz J., Hecht S., J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 7, 2738
- [3] Irie M., Lifka T., Uchigo K., Kobatake S., Shindo Y., Chem. Commun. 1999, 747
- [4] Higashiguchi K., Matsuda K., Kobatake S., Yamada T., Kawai T., Irie M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 2000, 73, 2389
- [5] Patel P. D., Mikhailov I. A., Belfield K. D., Masunov A. E. Int. J. Quantum Chem. 2009, 109, 15, 3711
- [6] Mendive-Tapia D., Perrier A., Bearpark M. J., Robb M. A., Lasorne B., Jacquemin D., Phys. Chem. Chem. Phys. 2014, 16, 18463
- [7] de Jong J. J. D., Lucas L. N., Hania R., Pugzlys A., Kellogg R. M., Feringa B. L., Duppen K., van Esch J. H., Eur. J. Org. Chem., 2003, 10, 1887
- [8] Dral P. O., Wu X., Thiel W. J. Chem. Theory Comput. 2019, 15, 1743
- [9] Jankowska J., Martyka M., Michalski M. J. Chem. Phys. 2021, 154, 204305