

Ilijana Odak i Irena Škorić

ORGANSKA FOTOKEMIJA

Principi i primjena



Ilijana Odak i Irena Škorić

ORGANSKA FOTOKEMIJA

Principi i primjena

Ilijana Odak i Irena Škorić, *Organska fotokemija – principi i primjena*

Nakladnik:

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Za nakladnika:

Bruno Zelić

Recenzenti:

Marija Šindler

Nikola Basarić

Nela Malatesti

Grafičko-likovno oblikovanje:

Siniša Kovačić

Oblikovanje naslovnice:

Siniša Kovačić

Lektura:

Marijan Ričković

Naklada:

120 primjeraka

ISBN: 978-953-6470-80-8 (tiskano)

ISBN: 978-953-6470-81-5 (PDF)

CIP zapis je dostupan u računalnome katalogu Nacionalne i sveučilišne knjižnice u Zagrebu pod brojem 000964343.

Temeljem odluke Senata od 11. listopada 2016., ova knjiga je službeni udžbenik Sveučilišta u Zagrebu

Manualia Universitatis studiorum Zagrabienensis – Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu

Prvo izdanje, Zagreb, 2017.

Djelo je zaštićeno autorskim pravima, pa njegovo kopiranje u dijelovima ili u cijelosti nije dopušteno.



d.o.o. za izdavačku i grafičku djelatnost
Dalmatinska 12, 10000 Zagreb

Tisak završen u svibnju 2017.

Ilijana Odak i Irena Škorić

ORGANSKA FOTOKEMIJA

Principi i primjena

Zagreb, 2017.

Uvod

Fotokemija je grana kemije koja je vezana uz interakciju materije i fotona vidljivoga i ultraljubičastog dijela spektra elektromagnetskog zračenja, te fizikalne i kemijske procese koji se događaju iz elektronskih pobuđenih stanja nastalih apsorpcijom fotona.

Brojni prirodni procesi temelje se na fotokemijskim reakcijama. Tako su za evoluciju atmosfere u ovakvu sastavu kakva je danas naveliko odgovorne fotokemijske reakcije. Kisik i njegov fotokemijski produkt ozon prisutni u atmosferi štite Zemljinu površinu od ultraljubičastih zraka koje bi inače reagirale s nukleinskim kiselinama i proteinima pa ne bi bio ni moguć život na Zemlji. Ni sam proces proizvodnje kisika, fotosinteza, ne bi tekao bez fotona. Nadalje, fotokemijske reakcije odgovorne su i za osjet vida, a preko njih čovjek u svojoj koži sintetizira vitamin D₃. Fototerapija hiperbilirubinemije, žutice kod novorođenčadi, također je važan primjer primjene fotokemijskih reakcija. Osim u prirodi, fotokemija je pronašla primjenu u brojnim granama moderne znanosti i tehnologije. Jedna od prvih primjena interakcije svjetla i tvari je u fotografiji. Primjena svjetla u tretiranju bolesti te proučavanje utjecaja svjetla na zdravlje spada u interdisciplinarnu granu medicine koja se zove fotomedicina.

Svrha ovoga sveučilišnog udžbenika je osigurati studentima diplomskoga i poslijediplomskoga doktorskog studija Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu osnovna znanja o principima i primjeni fotokemije s posebnim naglaskom na fotokemijske reakcije organskih spojeva, odnosno na organsku fotokemiju, te njezinu primjenu. Sadržaj udžbenika može poslužiti i studentima preddiplomskih i diplomskih studija srodnih visokih učilišta te kao koristan alat i studentima poslijediplomskog studija u njihovom istraživačkom radu. Također, sadržaj udžbenika može poslužiti i korisnicima u cjeloživotnom učenju.

Izdavanje ovoga sveučilišnog udžbenika omogućeno je potporom Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, na kojoj autorice posebno zahvaljuju. Autorice zahvaljuju i recenzentima koji su svojim vrijednim sugestijama pridonijeli kvaliteti udžbenika.

Sadržaj

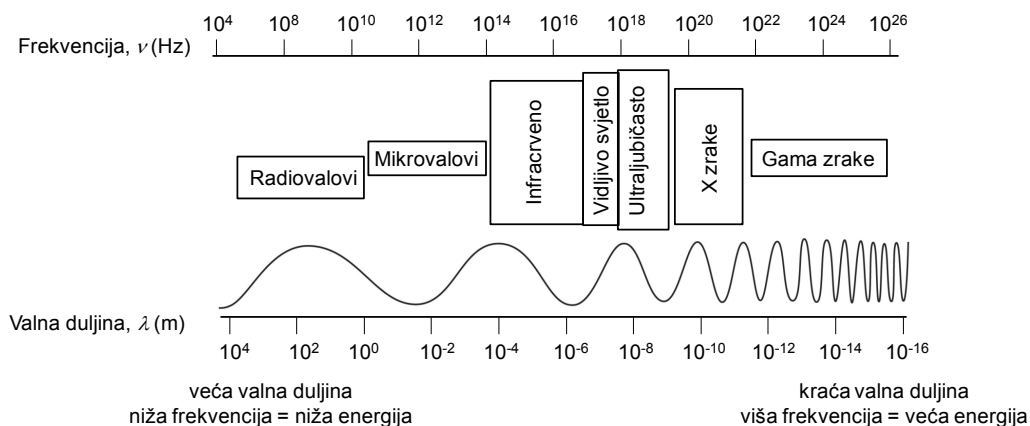
Uvod	5
1. Priroda svjetla i priroda tvari	9
1.1. Elektromagnetsko zračenje	9
1.2. Atomske orbitale	11
1.3. Molekulske orbitale	13
2. Apsorpcija svjetla i svojstva molekula u pobuđenom stanju	21
2.1. Apsorpcija svjetla organskih molekula	21
2.2. Fizikalne osnove apsorpcije svjetla	23
2.3. Apsorpcijski spektri organskih molekula	29
2.4. Izvori svjetla	31
2.4.1. Svjetiljke	31
2.4.2. Laseri	31
2.4.3. Organske svjetleće diode (OLED)	34
3. Procesi deaktivacije pobuđenih molekula	36
3.1. Procesi deaktivacije molekula	36
3.2. Učinkovitost deaktivacijskih procesa	37
3.2.1. Kvantni prinos	37
3.3. Fotofizikalni procesi deaktivacije	38
3.4. Vrijeme života pobuđenog stanja	40
4. Procesi deaktivacije pobuđenog stanja uz zračenje	44
4.1. Fluorescencijski spektar	44
4.2. Kvantni prinos fluorescencije	46
4.3. Fosforescencija	49
4.4. Zakašnjela fluorescencija	50
4.5. Spektrofluorimetrija	51
5. Fotofizikalni procesi bez zračenja	53
6. Međumolekulski fotofizikalni procesi	59
6.1. Procesi gašenja	59
6.2. Ekscimeri i ekscipleksi	61
6.3. Međumolekulski prijenos energije	63
6.3.1. Prijenos energije zračenjem	64

6.3.2. Dalekodometni dipol-dipolni prijenos energije (Försterov mehanizam)	64
6.3.3. Kratkodometni prijenos energije izmjenom elektrona	66
7. Kemijska svojstva pobuđenih stanja	69
7.1. Vrste fotokemijskih reakcija	72
7.2. Fotoliza	75
8. Fotokemijske reakcije alkena	77
8.1. Geometrijska izomerizacija	78
8.2. Usklađene reakcije	80
8.2.1. Elektrocikličke reakcije	80
8.2.2. Sigmatropni pomaci	85
8.3. Fotocikloadicijske reakcije	87
8.4. Adicijske reakcije	90
8.5. Fotooksidacija	92
9. Reakcije aromatskih spojeva	95
9.1. Nukleofilne aromatske supstitucije	95
9.2. Fotoadicije i fotocikloadicije	100
9.3. Elektrocikličke reakcije	103
10. Fotokemija karbonilnih spojeva	105
10.1. Norrishova fotoreakcija tipa I (Reakcija α -cijepanja)	107
10.2. Apstrakcija vodika	109
10.3. Norrishova fotoreakcija tipa II (Intramolekulska apstrakcija γ -vodika)	111
10.4. Fotocikloadicijske reakcije	112
11. Primjena fotokemije	115
11.1. Fotokemijske tehnike vezane za okoliš	115
11.2. Fotokemijski ključni koraci u organskoj sintezi	118
11.3. Mikrofotokemija	120
11.4. Fotostabilnost lijekova	121
11.5. Fotokemija DNA	123
KAZALO POJMOVA	126

1. Priroda svjetla i priroda tvari

1.1. Elektromagnetsko zračenje

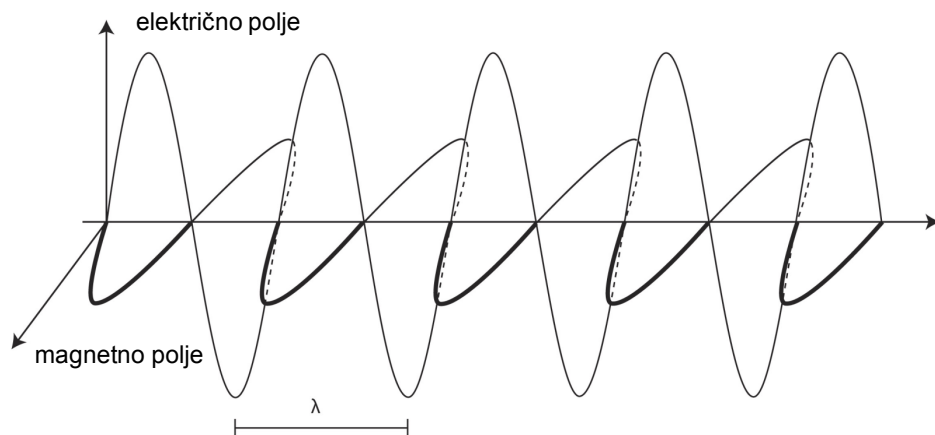
Fotokemija je grana kemije koja se odnosi na interakciju svjetla i materije. Izraz *svjetlo* podrazumijeva blisko ultraljubičasto i vidljivo područje spektra elektromagnetskog zračenja (EMZ). Spektar EMZ-a obuhvaća još i infracrveno svjetlo, mikrovalove i radiovalove s jedne strane te X-zrake, gama-zrake i kozmičke zrake s druge strane. Elektromagnetski valovi dijele se na one koji posjeduju najmanje frekvencije i najveće valne duljine (~ 1000 km) pa do valova najveće frekvencije i najmanje valne duljine ($\sim 10^{-15}$ m) (slika 1.).



Slika 1. Spektar elektromagnetskog zračenja

Različita područja spektra ne proizlaze iz razlike u prirodi samih valova već iz različitih vrsta izvora iz kojih dolaze (proizvode se) i tehnika kojima se prou-

čavaju. Svi elektromagnetski valovi fundamentalno su isti i prema Maxwelllovoj teoriji opisujemo ih kao električno i magnetno polje koja osciliraju u prostoru i vremenu, okomito jedno na drugo i okomito na smjer širenja s pridruženom *valnom duljinom* (λ) i *frekvencijom* (ν) (**slika 2.**).



Slika 2. Elektromagnetski val

Međutim, u proučavanju interakcije zračenja s materijom nije dovoljno promatrati svjetlo kao val, već moramo uzeti u obzir i čestičnu prirodu svjetla. Čestice EMZ-a zovu se *fotoni*. Dvojni prirodu svjetla nije lako na jednostavan način predočiti i objasniti, međutim za razumijevanje gradiva ove knjige dovoljno je razmatrati svjetlo kao struju fotona koji putuju kroz prostor konstantnom brzinom c ($c = 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$). Svaki foton ima električni vektor E i magnetski vektor H koji omogućuju interakcije s elektronima i jezgrama preko električnih i magnetskih sila. Čestice elektromagnetskog zračenja putuju određenom valnom duljinom (λ) i pridruženom frekvencijom (ν). Ove veličine povezane su izrazom:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Svaki foton ima energiju koja je povezana s njegovom frekvencijom prema jednadžbi:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

gdje je h Planckova konstanta i iznosi $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$, a ν je frekvencija osciliranja fotona u jedinici s^{-1} ili Hz.

Dakle, fotone promatramo kao paketiće/kvante energije koji nemaju masu ali imaju određenu energiju i gibaju se brzinom svjetlosti. Prethodna jednažba pokazuje da je energija fotona proporcionalna njegovoj frekvenciji i obrnuto proporcionalna valnoj duljini.

Ako zraka (snop) svjetlosti sadrži sve fotone iste energije (tj. iste frekvencije, odnosno valne duljine), za takvo svjetlo kažemo da je monokromatsko. Prikazani izraz za energiju odnosi se na energiju jednog fotona. Budući da je u 1 molu fotona sadržan Avogardov broj fotona ($N = n \cdot N_A$), izraz za energiju treba pomnožiti s Avogadrovom konstantom ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), ako želimo izraziti energiju 1 mola fotona koja se naziva ajnštajn. Tako energija 1 mola fotona valne duljine 254 nm iznosi:

$$E_{254} = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3,00 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}{254 \cdot 10^{-9} \text{ m}} \approx 472 \text{ kJmol}^{-1}$$

dok je energija 1 mola fotona veće valne duljine npr. 700 nm manja i iznosi:

$$E_{700} = \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3,00 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}{700 \cdot 10^{-9} \text{ m}} \approx 171 \text{ kJmol}^{-1}$$

1.2. Atomske orbitale

Kako bismo razumjeli interakciju materije i elektromagnetskog zračenja nije dovoljno samo poznavati prirodu zračenja nego i prirodu tvari. Tvari su sastavljene od atoma i molekula. Molekule se sastoje od atoma, a atomi pak od jezgre u kojoj su pozitivno nabijeni protoni i neutralni neutroni, a oko jezgre u raznim orbitalama nalaze se negativno nabijeni elektroni.

Kao što svjetlost ima svojstvo vala i čestice, tako i svaka čestica ima valna svojstva. Ova *De Broglieova teorija* pretpostavlja da je i materija dualne prirode tako da i elektron i proton kao i ostale čestice određene brzine imaju i valnu duljinu. Daljnji razvoj u razjašnjenju strukture atoma daje Heisenberg svojim principom neodređenosti po kojemu je nemoguće istodobno ustanoviti brzinu elektrona i njegov položaj

u prostoru. Posljedica principa neodređenosti jest da se elektronu ne može pripisati određena orbita oko jezgre, već se može govoriti samo o prostornoj vjerojatnosti pronalaska elektrona oko atomske jezgre. Pri takvu opisu treba uzeti u obzir dvojnju prirodu elektrona. Ervin Schrödinger razvio je jednadžbu koja opisuje elektron kao val i kao česticu. Kao model koristio je najjednostavniji od svih atoma - atom vodika, koji se sastoji od jednog protona i jednog elektrona. *Rješenja Schrödingerove jednadžbe* pokazuju da elektron ne može imati bilo koju energiju, nego da su dopuštene samo određene energijske razine. Schrödinger je dobio niz energijskih razina udaljenih za određeni ΔE razmak, a svaka razina je opisana drugačijom valnom funkcijom ψ , Ψ . Kvadrat valne funkcije, Ψ^2 , predstavlja vjerojatnost gustoće elektrona.

Valne funkcije koje su rješenja jednadžbe određene su s tri međusobno ovisna kvantna broja n , m i l , čija kombinacija odgovara specifičnom energijskom stanju elektrona. Valne funkcije koje su određene s ova tri kvantna broja nazivaju se atomskim orbitalama (AO). Svaka orbitala ima određenu vrijednost energije, a one koje imaju istu energiju nazivaju se *degeneriranim orbitalama*.

Glavni kvantni broj n odnosi se na energijsko stanje elektrona u orbitali. n može imati vrijednosti 1, 2, 3, 4, ... n . Sporedni kvantni broj l odnosi se na oblik orbitale i označuje se simbolima s , p , d , f itd. koji odgovaraju sljedećim vrijednostima l 0, 1, 2, 3, ... $n-1$. Magnetni kvantni broj m opisuje orijentaciju orbitale u prostoru u prisutnosti vanjskoga magnetnog polja. On objašnjava ponašanje atoma u magnetnom polju i ima vrijednosti od $-l$ do $+l$ uključujući 0.

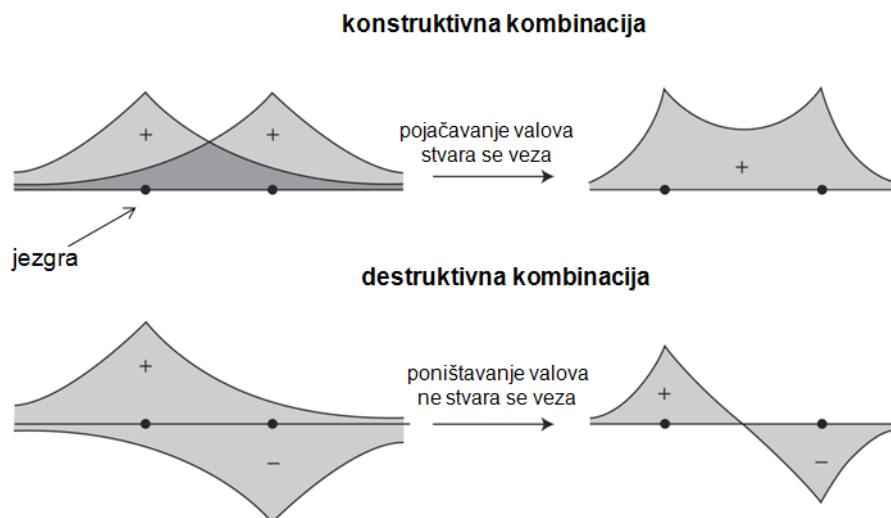
Za sustave s više od jednog elektrona potrebno je uvesti četvrti kvantni broj, a to je spinski kvantni broj s . Spin je svojstvo kvantne mehanike koje se predočuje kao rotacija oko vlastite osi, pa s određuje smjer rotiranja elektrona oko svoje osi te može biti $+1/2$ i $-1/2$. Simbol \uparrow označuje spinski kvantni broj $+1/2$, a simbol \downarrow označuje spinski kvantni broj $-1/2$, što naznačuje različite orijentacije rotiranja elektrona. Raspodjela elektrona u kvantnim razinama određena je Paulijevim principom zabrane koji kaže da dva elektrona ne mogu imati istu vrijednost sva četiri kvantna broja n , l , m i s . Ako su za dva elektrona n , l i m vrijednosti iste, onda se oni moraju razlikovati u orijentaciji spina.

Unutar orbitala iste energije elektroni se razmještaju prema *Hundovom pravilu* koje kaže da će broj nesparenih elektrona s paralelnim spinovima biti maksima-

lan. O broju nesparenih elektronskih spinova govori spinska multipletnost koja se računa iz izraza $2S+1$ gdje je S zbroj spinskih kvantnih brojeva elektrona (Σs). Za nespareni elektron $S = +1/2$ (što označujemo strelicom \uparrow), spinska multipletnost iznosi $(2 \cdot 1/2 + 1) = 2$. Za dva sparena elektrona $\uparrow\downarrow$, $S = +1/2 + (-1/2) = 0$, pa spinska multipletnost iznosi $(2 \cdot 0 + 1) = 1$, a naziva se singlet. Za dva nesparena elektrona $\downarrow\downarrow$ ili $\uparrow\uparrow$, $S = +1/2 + 1/2 = 1$, pa je multipletnost $(2 \cdot 1 + 1) = 3$ i naziva se triplet.

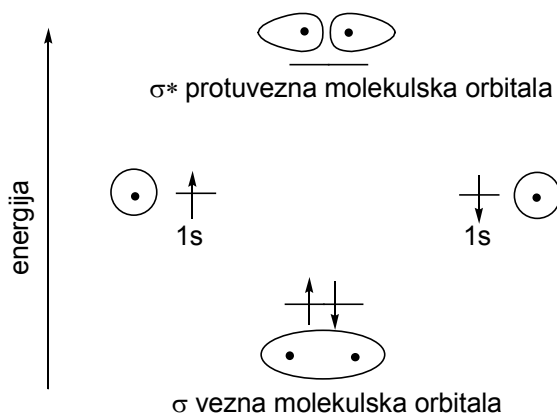
1.3. Molekulske orbitale

Zahvaljujući Schrödingerovim otkrićima bilo je moguće razjasniti i pravu prirodu kemijske veze te vezanja u molekuli objasniti na temelju interakcija između elektronskih valova. Takva teorija naziva se *teorijom molekulskih orbitala* (MO). Zbrajanjem i oduzimanjem atomskih orbitala tj. linearnom kombinacijom atomskih orbitala nastaju molekulske orbitale. Zbrajanje i oduzimanje atomskih orbitala može se predočiti promatranjem elektrona kao valova. Na osnovi znanja iz fizike poznato je da se dva vala mogu kombinirati tako da se međusobno pojačavaju, što nazivamo konstruktivno međudjelovanje (u fazi), dok se destruktivno međudjelovanje javlja kada se valovi međusobno poništavaju (izvan faze) (slika 3.).



Slika 3. Međudjelovanje valnih funkcija dva vodikova atoma

U tekstu koji slijedi na pojednostavljeni način prikazat će se teorija molekularskih orbitala (ovo treba imati na umu ako se ista teorija želi detaljnije proučavati). Uzmimo za primjer kombinaciju dva atoma vodika u molekuli vodika te promatrajmo elektron svakog atoma vodika kao val. Konstruktivnim kombiniranjem dvaju valova (zbrajanje), odnosno dvaju elektrona iz 1s orbitale vodika povećava se vjerojatnost pronalaska ta dva elektrona u području preklapanja i takvu novonastalu molekularsku orbitalu nazivamo veznom molekularskom orbitalom, $\Psi_{MO} = \Psi_A + \Psi_B$. Kada se valne funkcije atomskih orbitala međusobno poništavaju (oduzimanje) nastaje protuvezna molekularska orbitala, $\Psi_{MO}^* = \Psi_A - \Psi_B$. Vezna molekularska orbitala je manje energije nego atomske orbitale od kojih je sastavljena jer se elektronska gustoća nalazi između jezgara. Protuvezna kombinacija odmiče elektronsku gustoću od jezgre što djeluje destabilizacijski pa je energija te orbitale viša nego ona atomskih orbitala, a djelovanje ove orbitale takvo da nastoji razdvojiti jezgre odnosno protuvezno je (slika 4.).

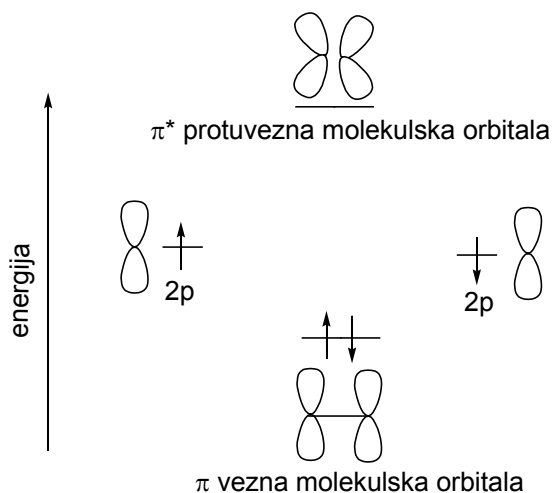


Slika 4. Atomske orbitale vodika i molekulske orbitale molekule H_2

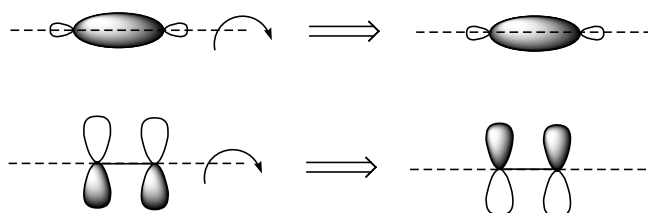
Atomska orbitala opisana valnom funkcijom može imati pozitivan i negativan predznak pa i molekulske orbitale imaju predznake gdje „+“ označuje da je valna funkcija u tom području pozitivna a „-“ da je negativna.

Molekulske orbitale nastale preklapanjem dviju s-orbitala vodika simetrične su s obzirom na os koja prolazi kroz jezgre atoma (rotiranjem oko osi ne mijenja se predznak orbitale) te se takve orbitale zovu sigma orbitale, vezna σ i protuvezna σ^* . U slučaju nekih drugih kombinacija atomskih orbitala, preklapanjem s-orbi-

tale s p- ili d-orbitalom također će nastati vezna MO simetrična obzirom na međunuklearnu os tj. nastat će sigma veza. Ovakva orbitala nastaje i preklapanjem dviju p-orbitala tako da se kraj jedne orbitale preklapa s krajem druge. Međutim, ako se preklapanje dviju p-orbitala odvija bočno, tj. strana jedne sa stranom druge orbitale, nastaje druga vrsta vezne molekulske orbitale koja nije simetrična s obzirom na međunuklearnu os (rotiranjem se mijenja predznak orbitale) i za ovaj slučaj može se konstatirati da je nastala π vezna molekulska orbitala. Ovakvom kombinacijom pored π vezne, nastaje i π^* protuvezna MO (slika 5.-6.).



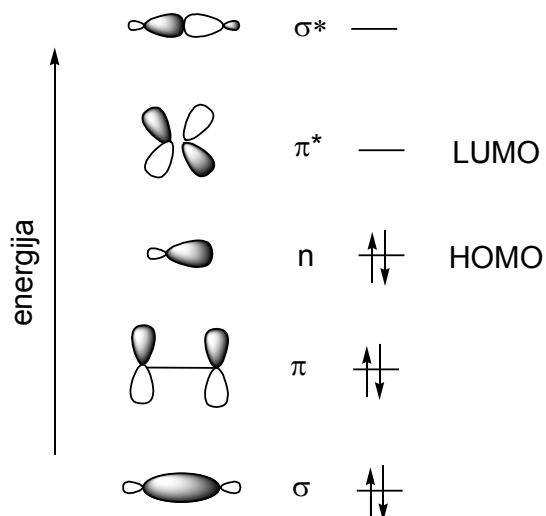
Slika 5. Bočno preklapanje p orbitala



Slika 6. Simetrija σ i π molekulskih orbitala

Osim veznih i protuveznih orbitala postoje i nevezne molekulske orbitale (n) u kojima se nalaze nevezni elektroni, odnosno usamljeni elektronski parovi.

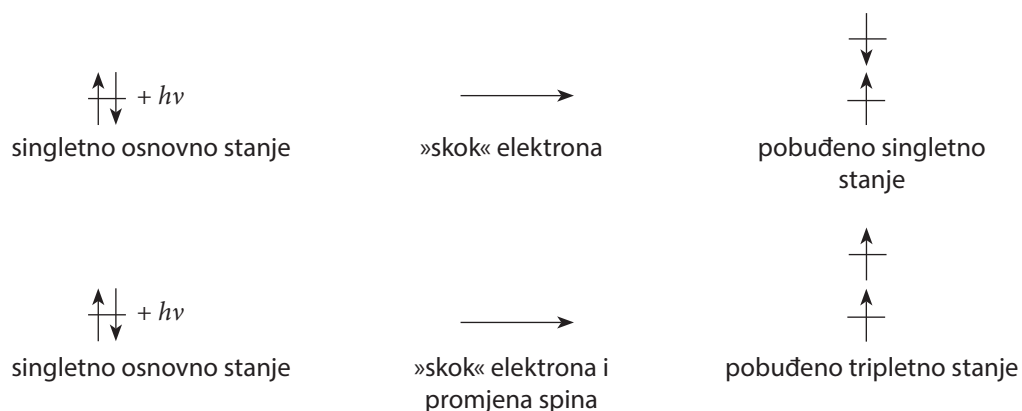
Na slici 7. prikazane su relativne energijske razine u organskim molekulama gdje se jasno vidi da elektroni mogu postojati samo u određenim energijskim stanjima, tj. da je energija u molekulama kvantizirana.



Slika 7. Energijske razine molekularskih orbitala u organskim molekulama

Kada su svi elektroni u veznim i n-orbitalama molekula je u osnovnom stanju (slika 7.). Premještanjem elektrona iz popunjenih u prazne MO, molekula prelazi u elektronski pobuđeno stanje, što se može dogoditi apsorpcijom kvanta svjetla (fotona), procesom prijenosa energije te kemijskom ili biokemijskom reakcijom i sl. Upravo će raspodjela elektrona u molekulama određivati njihovo ponašanje i svojstva. Iako organske molekule sadrže velik broj orbitala, u pravilu je dovoljno razmatrati samo dvije granične orbitale (ovo u dosta slučajeva nije potpuno ispravno, iako se takav pristup često koristi kao aproksimacija): najviša popunjena molekulska orbitala ili HOMO (*highest occupied molecular orbital*) i najniža nepopunjena molekulska orbitala ili LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*).

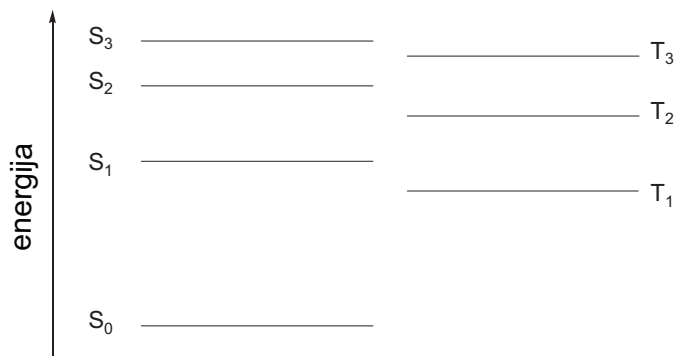
Raspodjelu elektrona u molekuli možemo opisati *elektronskom konfiguracijom*. U osnovnom stanju organske molekule imaju konfiguraciju popunjene ljuske s po dva sparena elektrona antiparalelnih spinova pa kažemo da se molekula nalazi u osnovnom singletnom stanju S_0 . Apsorpcijom određenoga kvanta energije elektron “skače”/prelazi u praznu orbitalu. Elektron koji prelazi u praznu orbitalu može zauzeti paralelni spin i antiparalelni spin. Stanje sa sparenim odnosno antiparalelnim spinovima zove se *pobuđeno singletno stanje (S)*, a stanje s paralelnim odnosno nesparenim spinovima zove se *pobuđeno tripletno stanje (T)*, a rezultat su različitog ponašanja u primijenjenom magnetnom polju (slika 8.).



Slika 8. Prijelazi elektrona prilikom kojih nastaju singletno i tripletno pobuđeno stanje

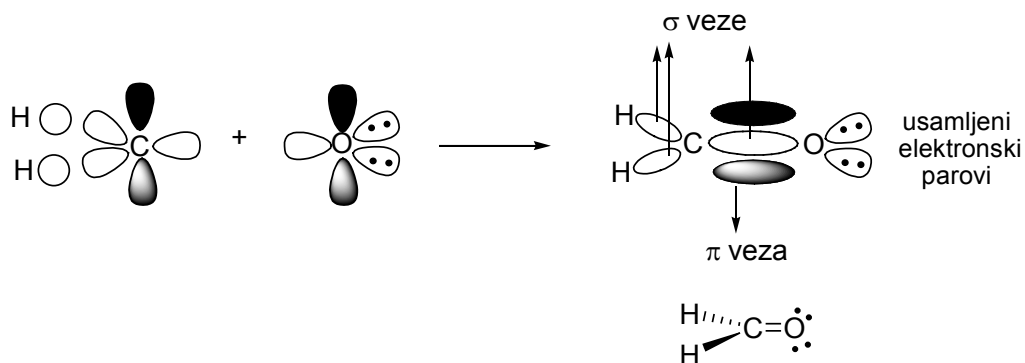
Nomenklatura S/T ne govori ništa o prirodi elektronskih stanja uključenih u prijelaze, nego samo o multipletnosti i energijskom poretku. Međutim, ponekad se koristi samo multipletnost za opis energijskih stanja, kao u slučaju kada nije potrebna elektronska struktura energijskih stanja ili kada je ona nepoznata.

Kada crtamo dijagram elektronskih stanja, osnovno singletno stanje predstavlja se horizontalnom linijom te mu je dodijeljena za energiju nula. Pobuđena singletna stanja crtaju se poredanim horizontalnim linijama jednih iznad drugih, a linije koje predstavljaju tripletna stanja pomaknute su sa strane na slici te su nešto nižih energija od odgovarajućih pobuđenih singletnih stanja (slika 9). Energija tripletnog stanja je niža jer su gibanja elektrona bolje usklađena kada su oni u paralelnoj orijentaciji, pa su međuelektronska odbijanja manja nego u odgovarajućem singletnom stanju gdje može doći do preklapanja prostora gibanja elektrona.

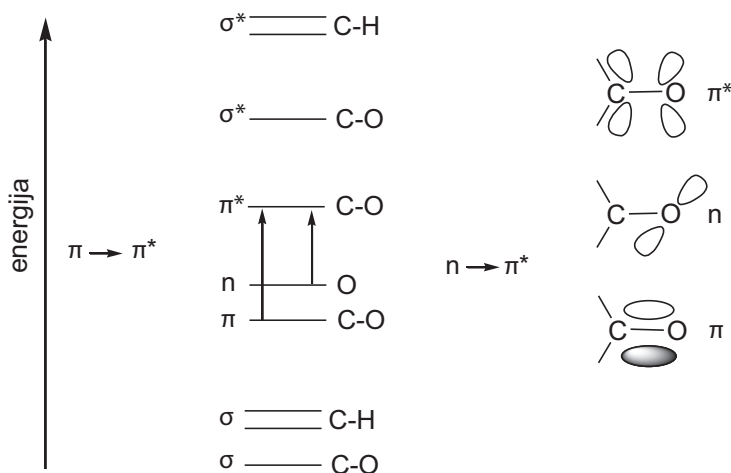


Slika 9. Relativne energije singletnih i tripletnih stanja kod organskih molekula

Izgradnja molekularskih orbitala u organskoj molekuli i mogući elektronski prijelazi opisani su na primjeru jednostavne molekule metanala koja sadrži sve tri vrste molekularskih orbitala (**slika 10.**).



Slika 10. Stvaranje veze ugljik-kisik u molekuli metanala

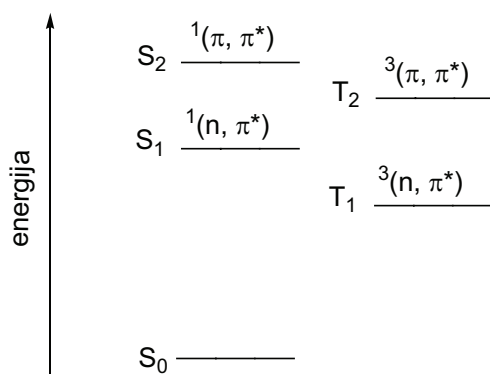


Slika 11. Energijske razine molekularskih orbitala u metanalu i elektronski prijelazi unutar karbonilne skupine

Preklapanjem sp^2 -orbitala ugljika s dva atoma vodika i p-orbitalom kisika nastaju dvije degenerirane $\sigma(\text{C-H})$ vezne MO i jedna $\sigma(\text{C-O})$ vezna MO, kao i odgovarajuće σ^* protuvezne MO. Bočnim preklapanjem p-orbitale ugljika i p-orbitale kisika nastaje $\pi(\text{CO})$ i $\pi^*(\text{CO})$ MO. Slobodni elektronski parovi na kisiku nalaze se u n-orbitali. Poredak energija nastalih molekularskih orbitala prikazan

je na **slici 11**. U osnovnom elektronskom stanju, S_0 , sve vezne orbitale i nevezna n-orbitala su popunjene. *Najviša popunjena MO (HOMO)* je n-orbitala, a *najniža nepopunjena MO (LUMO)* je π^* .

Apsorpcijom zračenja elektroni iz bilo koje popunjene orbitale mogu prijeći u nepopunjenu, pri čemu je najmanje energije potrebno za prijelaz između HOMO orbitala i LUMO orbitala. I pored toga, taj prijelaz može biti malo vjerojatan jer spada u simetrijski nedopuštene prijelaze. Ovakav prijelaz elektrona označuje se kao $n \rightarrow \pi^*$ prijelaz, a kao i svi drugi elektronski prijelazi posljedica su promjene elektronske konfiguracije te kažemo da je molekula u pobuđenom stanju. Drugi mogući elektronski prijelaz je $\pi \rightarrow \pi^*$ za koji je potrebno više energije, kao što se vidi iz slike 7. Elektron iz π orbitale može prijeći i u σ^* orbitalu, a mogući su i $\sigma \rightarrow \sigma^*$ prijelazi koji zahtijevaju puno veću energiju. Nova, pobuđena elektronska stanja molekule mogu biti singletnoga ili tripletnoga karaktera, za razliku od osnovnog stanja gdje Paulijev princip u pravilu dopušta samo singletno stanje, iako ima paramagnetičnih atoma i molekula u osnovnom stanju. U pobuđenom stanju moguća je i paralelna (T) i/ili antiparalelna (S) orijentacija spinova. Prema tome, moguća energijska stanja su: $^1(n, \pi^*)$, $^3(n, \pi^*)$, $^1(\pi, \pi^*)$ i $^3(\pi, \pi^*)$ (**slika 12.**). Kakvo stanje će molekula zauzeti, ovisi o njenoj prirodi i valnoj duljini svjetla za pobudu (odnosno dovedenoj energiji). Elektroni nastoje zadržati istu orijentaciju spinova tako da su puno vjerojatniji $S_0 \rightarrow S_1$ prijelazi, dok se za $S_0 \rightarrow T_1$ kaže da su spinski zabranjeni.



Slika 12. Dijagram stanja metanala

Preporučena literatura

Opći udžbenici iz fotokemije/organske fotokemije:

- > Wardle, B., *Principles and Applications of Photochemistry*, John Wiley & Sons, Manchester, 2009.
- > Turro, N. J., Ramamurthy V. i Scaiano J. C., *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, California, 2010.
- > Coyle, J. D., *Introduction to Organic Photochemistry*, John Wiley and Sons, Great Britain, 1986. Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L. i Gandolfi, M. T., *Handbook of Photochemistry*, 3rd Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006.
- > Griesbeck, A., Oelgemöller, M. i Ghetti, F., *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, 3rd Edition, CRC Boca Raton, 2012.
- > Griesbeck, A. i Mattay, J. (Eds.), *Synthetic Organic Photochemistry*, Marcel Dekker, New York, 2005.
- > Horspool W. M. i Song P.-S. (Eds.), *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, CRC Press, Boca Raton, 1994.
- > Horspool W. M. i Lenci F. (Eds.), *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, 2nd Edition, CRC Press, Boca Raton, 2004.
- > Klan, P. i Wirz, J., *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, Wiley, Chichester, 2009.
- > Dunkin, I. R. (Ed.), *Photochemistry*, RSC, Cambridge, UK, 2007.
- > Ramamurthy V. i Schanze, K. S. (Eds.), *Organic Photochemistry and Photophysics*, CRC Press, Boca Raton, 2006.
- > Vančik, H., *Molekularna fotokemija*, Zagreb, 2011.

Više o terminologiji u fotokemiji potražiti u: *GLOSAR fotokemijskog nazivlja*, 3. izdanje, HDKI/Kemija u industriji, Zagreb, 2014. i u *Glossary of Terms Used in Photochemistry*, 3rd Edition (IUPAC Recommendations 2006), *Pure Appl. Chem.* 79 (3) (2007) 293-465.

2. Apsorpcija svjetla i svojstva molekula u pobuđenom stanju

2.1. Apsorpcija svjetla organskih molekula

Prvi zakon fotokemije ili Grotthus-Draperov zakon kaže da samo svjetlo koje apsorbira molekula može uzrokovati fotokemijsku promjenu. Hoće li molekula apsorbirati UV, odnosno vidljivo svjetlo ovisi o energiji fotona i o elektronskoj konfiguraciji molekule, odnosno o energijskim razlikama između elektronskih stanja u molekuli. S obzirom na to da svaka molekula ima različitu orbitalnu strukturu, različito će i apsorbirati svjetlo. O intenzitetu apsorpcije fotona na određenoj valnoj duljini λ govori molarni apsorpcijski koeficijent ϵ . Graf koji prikazuje ovisnost ϵ o valnoj duljini zove se apsorpcijski spektar (**slika 13.**), a njega karakteriziraju dva parametra: λ_{\max} valna duljina na kojoj je intenzitet apsorpcije najveći te vrijednost ϵ na toj valnoj duljini.

Dok svjetlo prolazi kroz otopinu ispitivane molekule dio apsorbira molekula, a spektrofotometar mjeri neapsorbirano ili propušteno zračenje. Količina apsorbiranog zračenja može se izraziti na više načina. *Transmitancija* je omjer intenziteta transmitiranog svjetla I_T i intenziteta upadnog svjetla I_0 .

$$T = \frac{I_T}{I_0}$$

Količina apsorbiranog svjetla može se izraziti i na druge načine, a najčešće apsorbancijom koja predstavlja logaritamski omjer upadnoga i propuštenog zračenja:

$$A = - \log \frac{I_0}{I_T} = - \log T$$

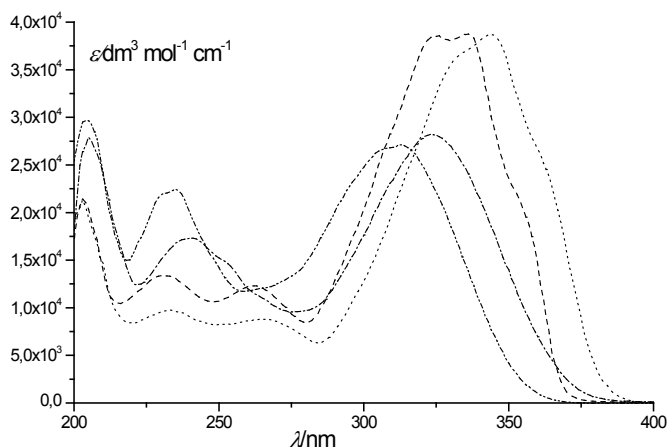
Što je veći broj molekula koje apsorbiraju zračenje to je veća apsorpcija. Što molekula učinkovitije apsorbira svjetlo na određenoj valnoj duljini, to je veća apsorpcija. Iz ovoga proizlazi *Beer-Lambertov zakon* koji kaže da je apsorpcija proporcionalna koncentraciji apsorbirajuće vrste dok molarni apsorpcijski koeficijent ϵ govori o tome kolika je vjerojatnost apsorpcije na određenoj valnoj duljini.

$$A = \epsilon cl$$

A predstavlja apsorpciju na danoj valnoj duljini, c je molarna koncentracija otopine (mol/dm^3), l je duljina ćelije (cm), a ϵ je molarni apsorpcijski koeficijent ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Vrijednosti ϵ kreću se od 0 do 10^6 , gdje vrijednosti više od 10^4 ukazuju na visoku molarnu apsorptivnost molekule, dok vrijednosti niže od 10^3 ukazuju na malu apsorptivnost, odnosno malu vjerojatnost apsorpcije svjetla.

Iz snimljenog spektra organski fotokemičar može očitati na kojoj valnoj duljini ispitivana molekula najbolje apsorbira, a osim toga uz pomoć Beer-Lambertova zakona može se analitički odrediti koncentracija otopine ispitivane molekule iz izmjerene apsorpcije, naravno, ukoliko je poznat ϵ .

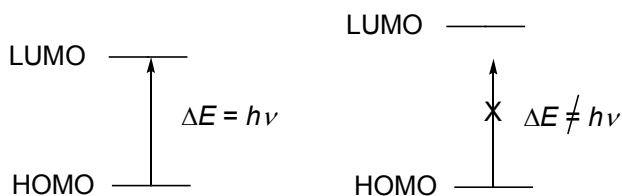


Slika 13. UV apsorpcijski spektri nekoliko sličnih konjugiranih derivata¹

¹ Škorić, I., Šmehil, M., Marinić, Ž., Molčanov, K., Kojić-Prodić, B., Šindler-Kulyk, M., *J. Photochem. Photobiol. A – Chemistry* 207 (2009) 190-196. Škorić, I.; Kikaš, I.; Kovács, M.; Fodor, L.; Marinić, Ž.; Molčanov, K.; Kojić-Prodić, B. i Horváth, O., *J. Org. Chem.* 76 (2011) 8641-8657.

2.2. Fizikalne osnove apsorpcije svjetla

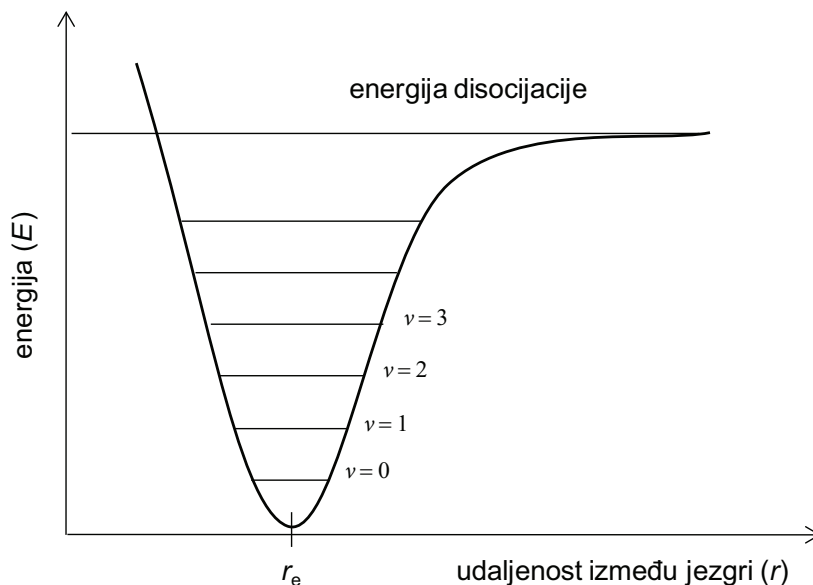
Drugi zakon fotokemije ili Stark-Einsteinov zakon definira da je apsorpcija svjetla kvantizirani proces i da jedna molekula apsorbira jedan foton. (Ovo je povijesno točno, ali danas su poznati i neki višefotonski prijelazi). Dio molekule odgovoran za apsorpciju svjetla zove se kromofor. Apsorpcija UV ili Vis zračenja uzrokuje prelazak elektrona iz popunjene orbitale niže energije u nepopunjenu orbitalu više energije. Svjetlo se može apsorbirati samo ako se energija pobuđivanja podudara s energijom fotona, $\Delta E = h\nu$. Kažemo da je tada ispunjen uvjet za rezonanciju (slika 14.).



Slika 14. Uvjeti za apsorpciju fotona

Apsorpcijom fotona molekula je prešla u pobuđeno stanje ($R + h\nu \rightarrow R^*$), a energija fotona dio je ukupne energije molekule u pobuđenom stanju.

Osim razmatranja elektrona, potrebno je opisati i što se događa s jezgrama tijekom interakcije molekule sa svjetlom. Promatramo li energiju dvoatomske molekule kao funkciju razmaka između jezgri zapažamo da njena krivulja ima minimum koji odgovara ravnotežnom položaju jezgri. Ova krivulja koja prikazuje potencijalnu energiju dvoatomske molekule zove se *Morseova krivulja* (slika 15.).



Slika 15. Morseova krivulja

Točka r_e je ravnotežna udaljenost i u toj točki molekula je najstabilnija, odnosno ta točka odgovara ravnotežnoj geometriji oko koje molekula vibrira. (Geometrija nije fiksna, zbog Heisenbergova principa neodređenosti). Minimalna vibracijska energija koju molekula posjeduje uz $v = 0$ naziva se *zero vibrational energy*, i ona ne odgovara samo jednoj točki na krivulji. Promatramo li krivulju lijevo od ravnotežnog položaja zamjećujemo da je udaljenost manja tj. veza se komprimira, što izaziva odbojne sile pa energija molekule raste. S desne strane točke r_e udaljenost raste pa se javljaju privlačne sile kako bi se molekula vratila u ravnotežni položaj, a posljedica je opet porast energije molekule. Nakon određene udaljenosti privlačne sile više nemaju utjecaja te krivulja postaje ravna.

Kako bismo dobili ukupnu energiju molekule elektronskoj energiji moramo dodati i kinetičku energiju jezgara, tj. energiju rotacije i vibracije u molekulama:

$$E_{\text{uk}} = E_{\text{el}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$$

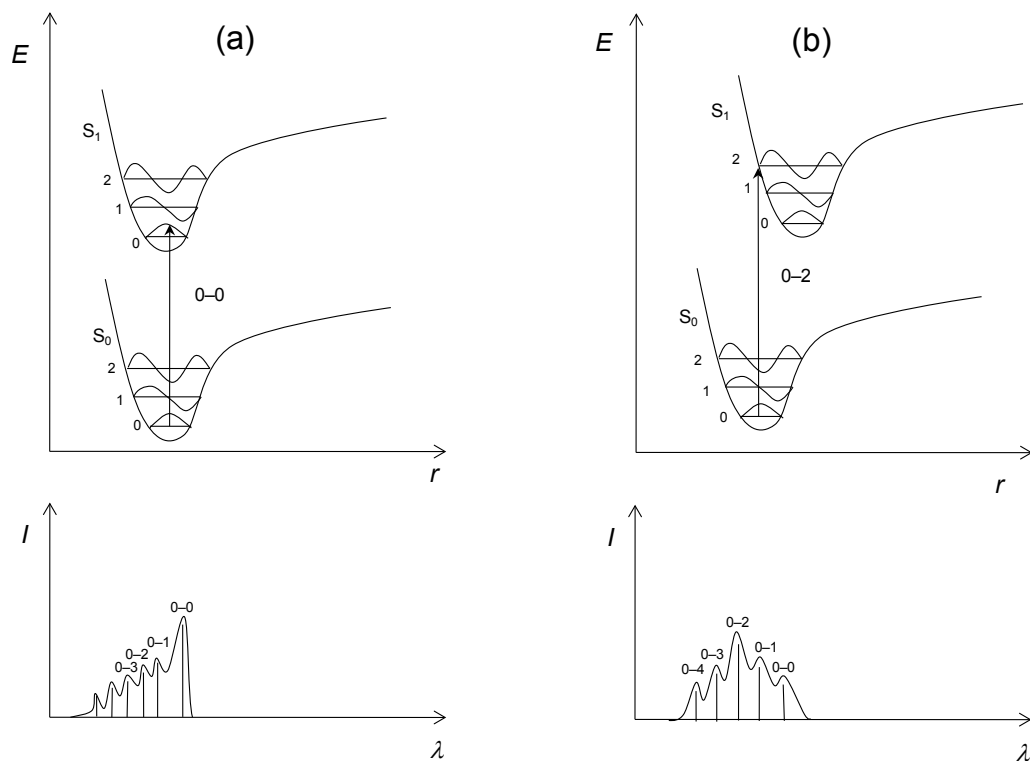
Rotacijska energija odnosi se na molekulske rotacije oko središta gravitacije, a vibracijska energija odnosi se na gibanja jezgri koja uzrokuju promjenu duljine kemijskih veza i kuta između njih. Elektronska energija odnosi se na promjene u raspodjeli elektrona.

Ove energijske komponente mogu se razmatrati neovisno na osnovi pretpostavke da se puno sporija gibanja jezgri mogu zanemariti dok se lagani elektroni gibaju oko njih, tj. gibanja jezgri i gibanja elektrona razmatramo odvojeno i opisujemo neovisnim valnim funkcijama. Ta pretpostavka naziva se *Born-Oppenheimerova aproksimacija*, a temelji se na činjenici da su jezgre oko 1870 puta teže od elektrona pa su prema tome i gibanja elektrona mnogo brža. Svaka vibracijska razina ima pripadajuću valnu, čiji kvadrat odgovara najvjerojatnijoj udaljenosti između jezgara za dani vibracijski kvantni broj. Iz ovoga proizlazi *Franck-Condonovo načelo* koje kaže da su prijelazi elektrona toliko brzi ($\sim 10^{-15}$ s) da za to vrijeme ne može doći do promjene u položaju jezgri koje su puno teže od elektrona. Zbog toga se elektronski prijelazi uvijek crtaju vertikalnim strelicama pa se za elektronske prijelaze još kaže i da su vertikalni prijelazi ili Franck-Condonomi prijelazi.

Kako su razlike u rotacijskim energijskim razinama znatno manje od vibracijskih koje su pak znatno manje od elektronskih, tijekom elektronskih prijelaza dovoljno je razmatrati kvantizirana elektronska i vibracijska stanja.

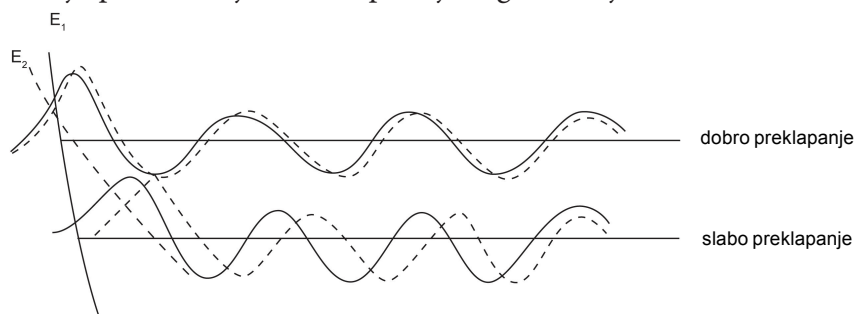
Svako elektronsko stanje sadrži niz vibracijskih razina. Na sobnoj temperaturi većina molekula nalazi se u najnižoj vibracijskoj razini osnovnoga elektronskog stanja. Apsorpcijom UV i Vis svjetla dolazi do prijelaza elektrona iz $v = 0$ osnovnoga elektronskog stanja S_0 u pobuđeno elektronsko stanje koje također sadrži više vibracijskih razina. Tijekom elektronskih prijelaza dolazi i do promjene vibracijskih stanja. Takvi prijelazi koji istodobno obuhvaćaju i elektronske i vibracijske prijelaze nazivaju se vibronskim prijelazima.

Najmanje energije je potrebno za $0 \rightarrow 0$ prijelaz tj. prijelaz iz nultoga vibracijskog stanja S_0 u nulto vibracijsko stanje S_1 (**slika 16.**). Pobuđeno elektronsko stanje kao i osnovno ima svoju ravnotežnu geometriju pri kojoj je elektronska energija minimalna. Ta geometrija može biti slična onoj u osnovnom stanju pa će tada plohe potencijalne energije biti točno jedna iznad druge. Geometrija u pobuđenom stanju može biti i, i to obično tako da je $r_e^* > r_e$, pa će ploha potencijalne energije pobuđenog stanja biti pomaknuta u odnosu na plohu osnovnog stanja. O ovome će ovisiti izgled apsorpcijskog spektra. Razmotrimo ova dva opisana slučaja prikazana na **slici 16. (a) i (b)**.



Slika 16. Franck-Condonovo načelo i prikazi apsorpcijskih spektara

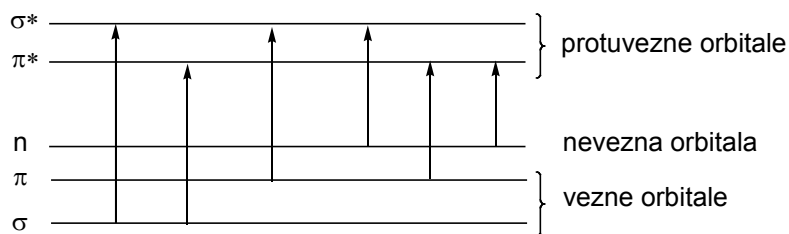
Prema Franck-Condonovu načelu vjerojatnost svakog prijelaza je određena stupnjem preklapanja vibracijskih valnih funkcija osnovnoga i pobuđenog stanja (slika 17.). Kada je $r_e^* \approx r_e$, nula-nula (0-0) prijelazi su najvjerojatniji, tj. imaju najveći intenzitet u UV spektru (a). U slučaju (b) vjerojatnost 0-0 prijelaza je mala, valne funkcije se ne preklapaju te vertikalni prijelaz vodi do viših vibracijskih razina pobuđenog stanja koje će imati i veći intenzitet u UV spektru. U ovom slučaju pobuđivanje vodi do promjene geometrije molekule.



Slika 17. Dobro i slabo preklapanje valnih funkcija dviju ploha potencijalne energije

Kako tijekom apsorpcije dolazi do niza prijelaza koji vode do različitih energijskih razina, apsorpcijski spektar će se sastojati od niza blisko postavljenih linija koje su samo djelomično razlučene ili potpuno nerazlučene pa spektar poprima blagi oblik krivulje. Razlučeni spektri s intenzivnim 0-0 i 0-1 prijelazima tipični su za rigidne aromatske ugljikovodike u nepolarnim otapalima. Međutim, apsorpcijski spektri organskih molekula obično su nerazlučeni, tj. nemaju izražene vibranske vrpce zbog međudjelovanja s molekulama otapala. U polarnim otapalima vrpce su obično raširene, dok u nepolarnim pokazuju bolju rezoluciju. Utjecaj otapala na apsorpcijski spektar posljedica je intermolekulskih veza između otapala i otopljene tvari. Polarna otapala mogu se vezati za tvar vodikovim vezama ili dipol-dipolnim međudjelovanjima, a nepolarna otapala Londonovim silama. Ova međudjelovanja utječu na položaj energijskih stanja u molekuli pa prema tome i na frekvenciju apsorbiranog fotona odnosno položaj vrpce u spektru. U plinovitom stanju molekule su dovoljno udaljene jedna od druge da mogu slobodno vibrirati i rotirati pa će apsorpcijski spektar biti razlučen. Niz vrpca koje nastaju prijelazom iz $\nu = 0$ na sve više razine pobuđenoga elektronskog stanja čine vibransku progresiju.

U prethodnom poglavlju upoznali smo se s molekulskim orbitalama u organskim molekulama te prema tome i mogućim elektronskim prijelazima. Elektronske prijelaze možemo klasificirati prema tipu orbitala čija se populacija mijenja prilikom apsorpcije zračenja pa su tako mogući: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ i $n \rightarrow \sigma^*$ prijelazi (slika 18.).



Slika 18. Mogući elektronski prijelazi

Oznaka $\pi \rightarrow \pi^*$ znači da je elektron prešao iz vezne π orbitale u protuveznu π orbitalu. U organskim molekulama najviše se bavimo $\pi \rightarrow \pi^*$ i $n \rightarrow \pi^*$ prijelazima, budući da upravo tim prijelazima odgovara energija UV i Vis zračenja.

Iz **slike 18.** vidi se da se $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelazi javljaju na kraćim valnim duljinama od $n \rightarrow \pi^*$ prijelaza kojima je potrebna manja energija (energija je obrnuto proporcionalna valnoj duljini).

Neće svi prijelazi između kvantnih razina biti mogući. Postoje određena ograničenja koja treba uzeti u obzir, a zovu se selekcijska pravila. Ona nam govore o ograničenjima koja postoje tijekom interakcije elektromagnetskog zračenja i tvari.

Prvo selekcijsko pravilo kaže da tijekom prijelaza elektrona ne dolazi do promjene spina pa se elektronski prijelazi između stanja različitih multiplernosti (S-T) nazivaju zabranjenim prijelazima, iako će se ti prijelazi događati. Za prijelaze koji se događaju između različitih orbitala kažemo da su oni simetrijski zabranjeni, a u stvarnosti će se i oni događati, samo s manjom vjerojatnošću (na primjer, elektronski prijelaz $n \rightarrow \pi^*$).

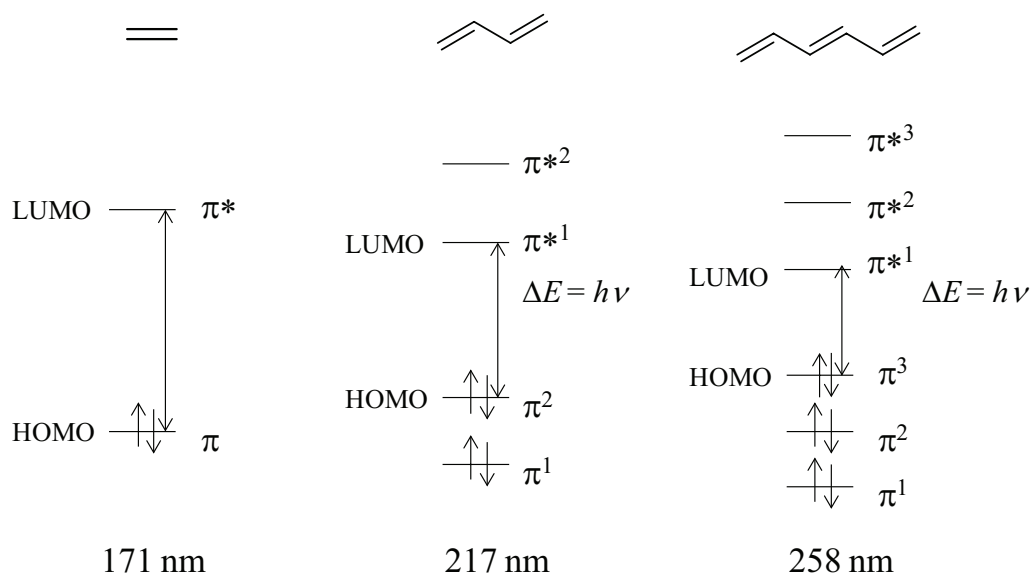
Selekcijska pravila ne vrijede uvijek budući da postoje brojni razlozi za njihovo kršenje. Jedan od razloga je taj što tijekom gibanja elektrona nastaje magnetno polje te dolazi do sprezanja između magnetnog polja nastalog zbog spina elektrona te magnetnog polja uslijed orbitalnoga gibanja. Ovo međudjelovanje se zove sprezanje spina i orbite, a posljedica je da se singletno i tripletno stanje miješaju. Do sprezanja spina i orbite naročito dolazi u prisutnosti atoma velike atomske mase (učinak teškog atoma) pa je povećana singlet-tripletna apsorpcija.

Intenzitet apsorpcije je najveći kada početna i konačna valna funkcija najviše nalikuju jedna drugoj. Na primjer, kod molekula s dvostrukom vezom između ugljika i kisika, nevezna n -orbitala kisika je okomita na ravninu π^* protuvezne orbitale karbonilne skupine, tj. nema preklapanja, pa je $n \rightarrow \pi^*$ prijelaz manje vjerojatan. U stvarnosti, molekulske vibracije narušavaju planarnost molekule pa se n i π^* orbitala miješaju zbog čega elektronski prijelaz postaje moguć. Kažemo da je došlo do sprezanja vibracijskih i elektronskih gibanja u molekuli tj. vibronskog sprezanja. Međutim, intenzitet ovog prijelaza još uvijek je puno manji od $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelaza budući da je preklapanje između ovih dviju orbitala dopušteno i znatno jače. Dakle, kada i dođe do spinski zabranjenih prijelaza, intenzitet apsorpcije takvog prijelaza uglavnom je slabiji (vrijednosti ϵ od 0 do 10^3) od intenziteta dopuštenih prijelaza. Najčešća vrsta zabranjenog prijelaza je $n \rightarrow \pi^*$ prijelaz.

2.3. Apsorpcijski spektri organskih molekula

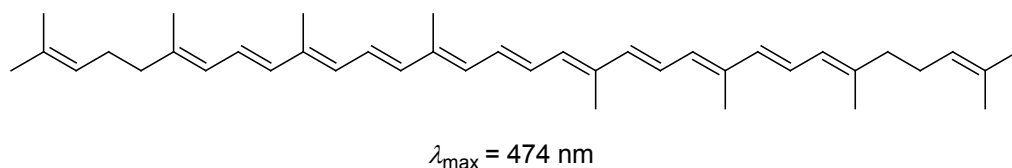
Molekula etena sadrži izoliranu dvostruku vezu koja je lokalizirana između dva ugljika te se $\pi \rightarrow \pi^*$ prijelaz odvija uz pobudu u UV području na oko 170 nm. Ako se lanac produlji tako da se u molekuli izmjenjuju jednostruke i dvostruke veze, kažemo da je molekula konjugirana, a orbitale delokalizirane. Kod takvih molekula, kao što je buta-1,3-dien, p-orbitale ugljika koje se bočno preklapaju i daju dvostruku vezu tvore kontinuiran niz preklapljenih orbitala. U ovom slučaju nastale molekulske π orbitale nisu lokalizirane između dva atoma kao što je kod izoliranih dvostrukih veza, nego su delokalizirane preko cijeloga konjugiranog sustava.

Kod najjednostavnije konjugirane molekule, buta-1,3-diena, četiri p-orbitale ugljikovih atoma tvore četiri molekulske π orbitale, dvije vezne i dvije protuvezne. Kod ovog spoja potrebno je manje energije za elektronski prijelaz između HOMO orbitale i LUMO orbitale nego kod izolirane dvostruke veze. Uvodimo li još konjugiranih dvostrukih veza u molekulu, HOMO i LUMO orbitale postaju sve bliže, a rezultat je manja energija potrebna za HOMO-LUMO prijelaz, tj. apsorpcija molekule pomiče se prema većim valnim duljinama (slika 19.).



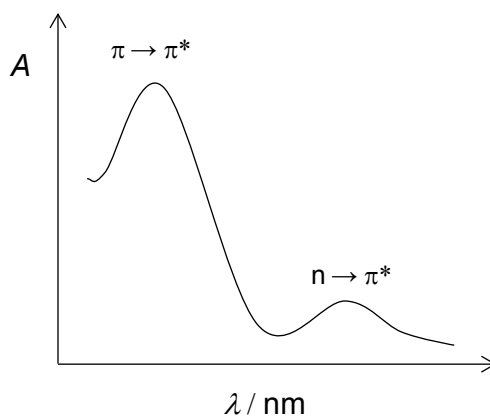
Slika 19. Usporedba apsorpcije etena, buta-1,3-diena i hekza-1,3,5-triena

Kada se dosegne određena duljina lanca s konjugiranim dvostrukim vezama, sustav apsorbira u vidljivom području spektra i zbog toga je molekula obojena (slika 20.).



Slika 20. Likopen (nalazi se u listovima drveća, ali njegova boja je obično zaklonjena klorofilom. U jesen se klorofil raspada i boja likopena dolazi do izražaja)

Kod karbonilnih spojeva apsorpcijska vrpca pri većoj valnoj duljini obično odgovara $n \rightarrow \pi^*$ prijelazu (kao što smo vidjeli na primjeru metanala). Kod alifatskih aldehida ova vrpca nalazi se obično na oko 290 nm. Ako je karbonilna skupina u konjugaciji s dvostrukom vezom energija između n i π^* orbitala se smanjuje te se apsorpcija pomiče prema većim valnim duljinama. Intenzitet $n \rightarrow \pi^*$ prijelaza je relativno slab (ϵ_{\max} obično ima vrijednosti ~ 1 do $\sim 10^2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) u usporedbi s jakim $\pi \rightarrow \pi^*$ vrpcom (ϵ_{\max} oko 10^3 do $10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (slika 21.).



Slika 21. Apsorpcijski spektar konjugiranog karbonilnog spoja

2.4. Izvori svjetla

2.4.1. Svjetiljke

Kao izvori UV/Vis kontinuiranog zračenja u laboratorijima najčešće se koriste *ksenonska svjetiljka* i živin luk. Dostupne živine svjetiljke su raznolike, a spektar ovisi o živinom tlaku para. Niskotlačni živin luk (svjetiljka) emitira dvije vrpce centrirane na 253,7 i 184,9 nm. Ove svjetiljke rade na sobnoj temperaturi. Uobičajeno staklo oko svjetiljke ne propušta kratkovalno zračenje. Upotrebom visokopropusnoga kvarca moguće je dobiti i kratkovalno zračenje. Srednjotlačna živina svjetiljka emitira više zraka, među njima i onu na 313,9, 365,4 i 435,8 nm. Ove svjetiljke pogodne su za korištenje, naročito uz upotrebu filtra i monokromatora, a tijekom rada oko svjetiljke cirkulira hladna voda jer temperature dosežu visoke vrijednosti.

Visokotlačna živina svjetiljka radi pri vrlo visokom tlaku, približno 100-400 atm, emitira intenzivno ultraljubičasto, vidljivo i infracrveno zračenje. I kod ove svjetiljke je potrebno hlađenje vodom budući da svjetiljka radi na vrlo visokoj temperaturi.

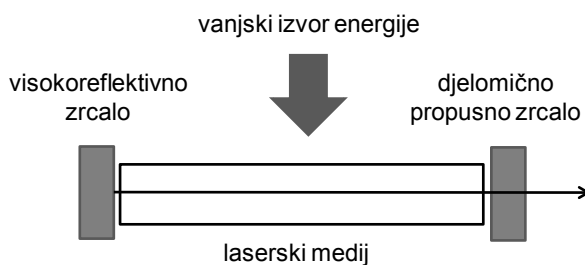
Ksenonske svjetiljke emitiraju ultraljubičasto, vidljivo i infracrveno zračenje. Svjetiljke rade na 20 atm te im nije potrebno hlađenje.

2.4.2. Laseri

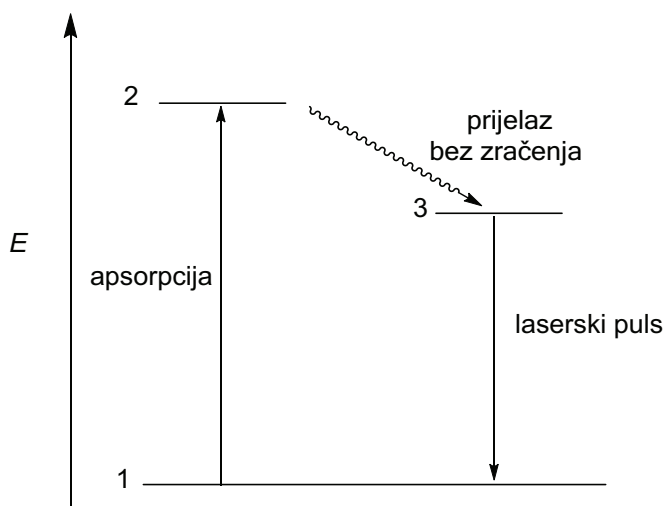
Poseban izvor svjetlosti su *laseri* koji proizvode svjetlost mehanizmom stimulirane emisije. Laserska svjetlost je monokromatska i ima iznimno usku širinu linije (usmjerena). Zračenje koje emitira laser je koherentno, što znači da svi svjetlosni valovi koje emitira titraju u fazi. Ove značajke razlikuju lasersko zračenje od svih ostalih izvora. Riječ laser je pokrata od *light amplification by stimulated emission of radiation*. Dakle, stvaranje laserske zrake ovisi o stimuliranoj emisiji. Emisija fotona odvija se prelaskom elektrona iz orbitale veće energije u orbitalu manje energije. Obrnut proces, prelazak elektrona iz stanja manje energije u stanje više energije je apsorpcija fotona. Brzine jednoga i drugog procesa određene

su s napučenosti niže i više razine. Da bi došlo do laserske emisije, odnosno do pojačanja intenziteta svjetlosti, broj čestica u pobuđenom stanju mora biti veći nego u nekom nižem energijskom stanju, što se naziva inverzija naseljenosti.

Laseri se sastoje od aktivnog medija, rezonatora (sastavljen od dva zrcala) te od vanjskog izvora energije, najčešće izvora fotona (**slika 22.**). Ovaj izvor emitira fotone odgovarajuće energije na aktivni medij koji se nalazi unutar cilindrične cijevi sa zrcalima na krajevima. Kakva će svojstva imati emitirano zračenje ovisi o laserskom mediju prema kojem se laseri i razvrstavaju. Najvažniji su plinski laseri (He-Ne, Ar, CO₂, N₂ itd.) u kojima je laserski medij plin, zatim laseri u čvrstom stanju kao što su Rb (rubidij), Ti-safir (safir dopiran titanom) i Nd-YAG (itrij-aluminijev granat dopiran neodimijem) te laseri s bojilima u kojima je laserski medij određena organska molekula koja može emitirati više valnih duljina. Kod lasera s organskim bojilima, određena valna duljina može se podesiti pomoću uređaja u laseru za odabir valne duljine. Aktivni medij je vrsta kod koje postoji inverzija naseljenosti. Prema Boltzmanovu zakonu raspodjele, inverzija naseljenosti nije moguća kod jednostavnih sustava koji se sastoje od samo dvije energijske razine. Kod takvih sustava naseljenost atoma ili molekula u pobuđenom stanju ne može premašiti naseljenost u osnovnom stanju. Zbog toga se u laserima koriste sustavi s tri i više energijskih razina. Kod sustava s tri energijske razine (rubidijev laser) atom aktivnog medija apsorbira upadni foton, čime se elektron prebacuje iz stanja E₁ u više energijsko stanje E₂ (**slika 23.**). Treće energijsko stanje E₃ naseljava se prijelazom elektrona bez zračenja iz E₂ stanja. Elektron se zatim vraća u osnovno stanje emisijom fotona. Emitirani foton prolazi kroz rezonator gdje ga jedno zrcalo reflektira natrag. U međuvremenu je atom iz aktivnog medija apsorbirao novi foton i prešao u pobuđeno stanje pa kada se reflektirani foton vrati doći će u interakciju s pobuđenim atomom te nastaje inverzija naseljenosti. U takvim će uvjetima drugi foton, koji putuje u fazi i u istom smjeru s početnim fotonom, biti emitiran stimuliranom emisijom koja je sada nadjačala spontanu emisiju te dolazi do pojačanja intenziteta svjetlosti, odnosno do stvaranja laserske zrake. Ova dva fotona uzrokuju sljedeću stimuliranu emisiju s dva pobuđena atoma, čime se generiraju četiri fotona stimuliranom emisijom itd.



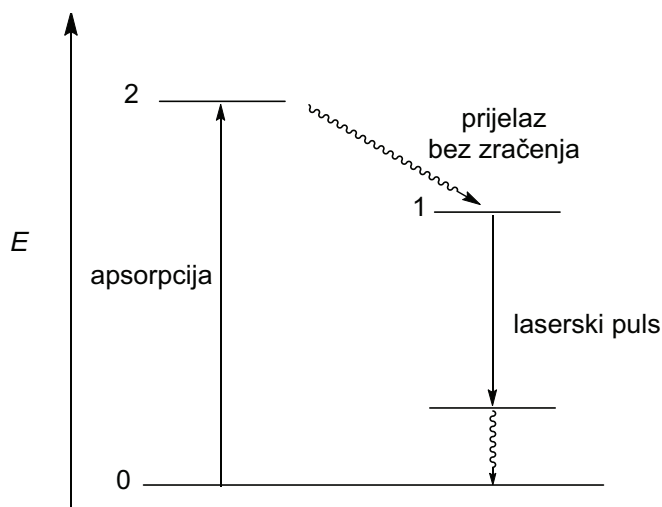
Slika 22. Shema laserskog sustava



Slika 23. Laserski sustav s tri razine

Pojačanje intenziteta svjetlosti nastavlja se sve dok ne nestane populacijske inverzije. Tada se svjetlost stvara u pulsovima tj. populacijska inverzija se naizmjenice stvara i nestaje. Ako je svjetlost konstantna u vremenu, takvi laseri zovu se kontinuirani laseri te se kod njih inverzija naseljenosti održava konstantnim nadopunjavanjem pobuđenih vrsta.

Kod lasera s četiri razine stimuliranom emisijom iz razine 0 doseže se razina 2 koja ima vrlo malu naseljenost zbog brzog prijelaza bez zračenja u stanje 1 (slika 24.). Kod ovakvih sustava potrebno je svega nekoliko atoma pobuditi u više energijsko stanje kako bi nastala inverzija naseljenosti između razina 2 i 1, zbog čega su ovakvi laseri učinkovitiji od onih s tri razine.



Slika 24. Laserski sustav s četiri razine

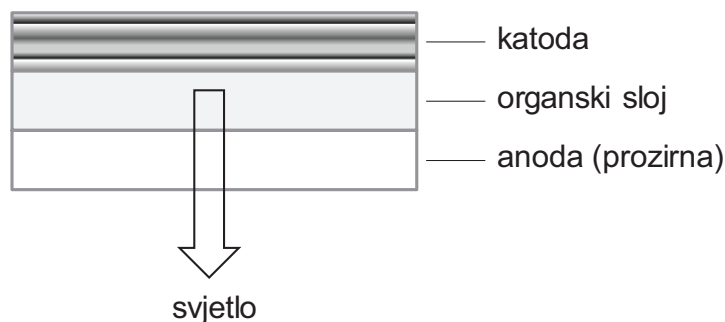
U fotokemiji se laseri koriste za istraživanje kinetike najbržih fotokemijskih procesa, zatim u fotofizici i spektroskopiji a široku primjenu našli su u industriji za rezanje materijala, medicini i kozmetici. Poluvodički laseri imaju najširu primjenu kao čitači CD-ova i DVD-ova, čitači cijena, u laserskim printerima itd.

2.4.3. Organske svjetleće diode (OLED)

Danas se velika pozornost obraća razvoju *organskih elektroluminiscentnih materijala* za koje se smatra da će biti sljedeća generacija emitera svjetla. Takvi materijali su temelj organskih svjetlećih dioda ili OLED (*organic light-emitting device*), u kojima organske molekule emitiraju svjetlost kao odgovor na primijenjenu električnu struju.

Organski elektroluminiscentni materijali zasnivaju se na π -konjugiranim molekulama, čija je vodljivost rezultat delokalizacije π -elektrona. Njihova vodljivost varira od vodiča do izolatora pa se nazivaju organski poluvodiči. HOMO orbitale i LUMO orbitale u organskom poluvodiču analogne su valentnoj i vodljivoj vrpici u anorganskim poluvodičima. Sloj organskog materijala nanesen je između anode i katode (slika 25.). Kada se napon narine na OLED, elektroni preskaču iz HOMO organskog sloja na anodi u LUMO na katodi te se stvara tok elektrona s katode na anodu. Negativni naboj u LUMO orbitali i šupljina u HOMO orbitali

putuju jedno prema drugom zbog elektrostatskih privlačenja. Kada se spare nastaje eksciton koji povratkom u osnovno stanje emitira svjetlost. Emitirana valna duljina ovisi o vrsti organskog materijala, odnosno o energijskoj razlici između HOMO i LUMO orbitale, a intenzitet emitiranog zračenja ovisi o količini primijenjene struje.



Slika 25. Struktura organske svjetleće diode (OLED)

Organske svjetleće diode OLED našle su komercijalnu primjenu u proizvodnji ekrana mobitela i TV uređaja, a mogle bi uskoro zamijeniti žarne niti i fluorescentne izvore svjetlosti kao i anorganske svjetleće diode (LED). Potencijal za primjenu raste kako se razvijaju novi organski materijali, čija se prednost u upotrebi zasniva na niskoj cijeni i visokoj učinkovitosti.

Preporučena literatura

- > Turro, N. J., Ramamurthy V. i Scaiano J. C., *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, California, 2010.
- > Klan, P. i Wirz, J., *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, Wiley, Chichester, 2009.

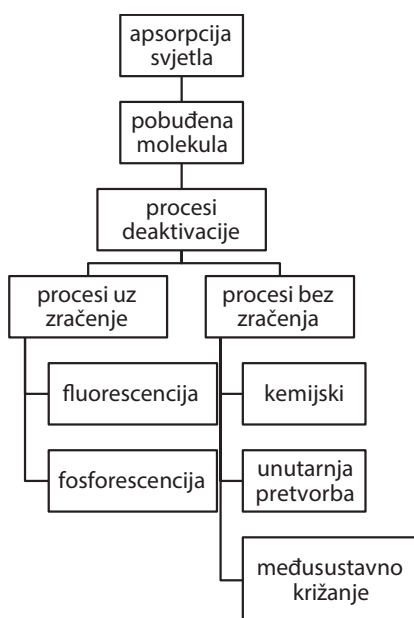
Detaljnije o izvorima svjetla potražiti u: Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L. i Gandolfi, M. T., *Handbook of Photochemistry*, 3rd Edition, str. 583-600, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006.

Detaljnije o laserima potražiti u: Abramczyk, H., *Introduction to the laser spectroscopy*, Elsevier, 2005.; Abramczyk, H., Kurczewski, K., Kurczewska, M., Szymczak, T. i Pietrowski, S., *Laser technologies in medical diagnostics, material engineering, and telecommunication*, Lodz, 2005.

3. Procesi deaktivacije pobuđenih molekula

3.1. Procesi deaktivacije molekula

Apsorpcijom fotona molekula prelazi u pobuđeno stanje gdje se zadržava određeno vrijeme, nakon čega se vraća u osnovno stanje. Ako pobuđeno stanje vodi u konačnici do strukture različite konstitucije i konfiguracije od S_0 , došlo je do fotokemijskog procesa i kažemo da je proces deaktivacije fotokemijski. Kad se molekula vraća u osnovno stanje bez kemijske promjene, proces deaktivacije je fotofizikalni (slika 26.).



Slika 26. Procesi deaktivacije molekule uz zračenje i bez zračenja iz pobuđenog stanja

3.2. Učinkovitost deaktivacijskih procesa

Proces pretvorbe Sunčeve energije izravno u električnu odvija se upotrebom fotonaponskih ćelija izrađenih od poluvodičkih materijala. Fotoni iz solarnog zračenja izbijaju elektrone iz poluvodiča stvarajući parove elektron-šupljina. Nastali elektroni i šupljine skupljaju se na suprotnim krajevima i na taj način stvaraju elektromotornu silu. Spajanjem trošila na takav sustav poteći će struja. Ovaj fotofizikalni proces uspješno se koristi za dobivanje struje u manjim sustavima (npr. umjetni sateliti), ali još uvijek nije ekonomski konkurentan ostalim izvorima energije za širu upotrebu. Jedan od razloga je niska iskoristivost fotona tj. niska kvantna učinkovitost. Ovo je samo jedan od brojnih procesa iskorištavanja energije svjetla u komercijalne svrhe, a za svaki proces je od velike važnosti učinkovitost iskorištavanja apsorbiranih fotona za željeni proces.

3.2.1. Kvantni prinos

Brojni su procesi kojima se pobuđena vrsta može vratiti iz pobuđenog stanja u osnovno. Najčešće se s fotokemijskim reakcijama natječu i fotofizikalni procesi. *Kvantni prinos* nam govori o tome koliko je pojedini proces učinkovit.

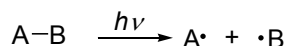
Kvantni prinos je omjer količine molekula n_A koje podliježu određenom fotokemijskom ili fotofizikalnom procesu i količine apsorbiranih fotona n_F koje se mjere u molovima ili ajnštajnama pa je dimenzija kvantnog prinosa jedinica.

$$\Phi = \frac{n_A}{n_F}$$

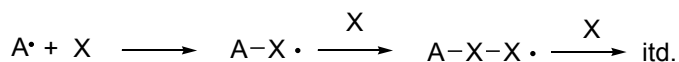
Pri računanju kvantnog prinosa nužno je odrediti o kojem se procesu radi. Na primjer, ako se radi o kemijskoj reakciji onda se kvantni prinos može računati kao omjer broja molekula koje podliježu određenoj reakciji i broja apsorbiranih fotona.

$$\Phi = \frac{\text{broj molekula koje reagiraju u određenoj reakciji}}{\text{broj fotona koje su molekule apsorbirale}}$$

Vrijednost kvantnog prinosa kreće se u pravilu u rasponu od 0 do 1. Ako nastali fotokemijski produkt podliježe daljnjim sekundarnim reakcijama koje se odvijaju iz međuprodukata nastalih primarnim fotokemijskim procesom, kvantni prinos može biti veći od jedan, a vrijednost za kvantni prinos veća od dva ukazuje na lančane reakcije. Na primjer, kada u fotokemijskoj reakciji homolitičkim cijepanjem veze nastaju radikali:



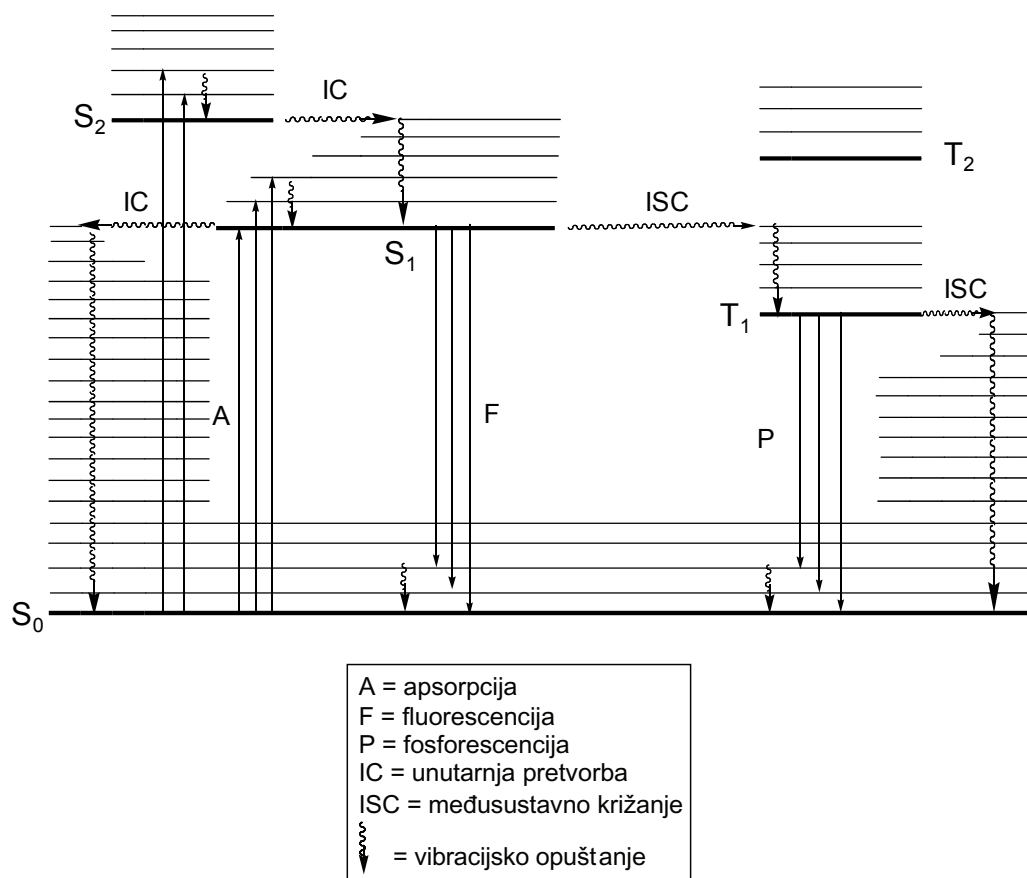
Ovi radikali dalje uzrokuju lančanu reakciju koja nije fotokemijska:



Zbog toga puno je korisnije razmatrati samo primarni kvantni prinos određenog procesa. Zbroj kvantnih prinosa svih primarnih procesa mora biti jedan.

3.3. Fotofizikalni procesi deaktivacije

Elektronska stanja molekule te prijelazi među njima prikazuju se *dijagramom Jablonskog* (slika 27.). Deblje horizontalne linije predstavljaju elektronska stanja (singletna S_0 , S_1 , S_2 itd. i tripletna T_1 , T_2 itd.). Tanje horizontalne linije predstavljaju vibracijske razine ($\nu = 0$, $\nu = 1$, itd.). Ako prilikom relaksacije elektrona ne dolazi do emisije fotona, takvi fotofizikalni prijelazi zovu se prijelazi bez zračenja i označuju se valovitim strelicama. Pri povratku u osnovno stanje pobuđena molekula može emitirati foton pa takve prijelaze nazivamo prijelazima uza zračenje te ih označujemo ravnim strelicama.

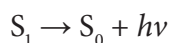


Slika 27. Dijagram Jablonskog

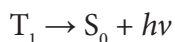
Na dijagramu su prikazani sljedeći procesi:

- > Prilikom apsorpcije fotona (ili procesa IC i ISC) molekula obično sadrži višak vibracijske energije, osim u slučaju kada se odvija prijelaz iz $\nu = 0$ osnovnog stanja u $\nu = 0$ pobuđenoga elektronskog stanja. Molekula će se nalaziti u pobuđenom vibracijskom stanju ($\nu > 0$) određenoga elektronskog stanja (S_n, T_n). Ovaj višak energije molekula prenosi na okolni medij sudarima sa susjednim molekulama u obliku topline. Kažemo da je molekula prešla iz pobuđenoga vibracijskog stanja određenoga elektronskog stanja ($\nu > 0$) u osnovno vibracijsko stanje istoga elektronskog stanja ($\nu = 0$), npr. $S_1 (\nu = 3) \rightsquigarrow S_1 (\nu = 0)$. Ovaj proces se odvija prvi nakon apsorpcije u vremenu od 10^{-13} do 10^{-9} s i naziva se *vibracijska relaksacija*.

- > *Unutarnja pretvorba (IC)* je horizontalna promjena opuštanja između dva stanja iste multipletnosti, npr. $S_2 (v = 0) \rightsquigarrow S_1 (v = n)$. Ti prijelazi su vrlo brzi jer se više pobuđeno stanje npr. S_2 nalazi vrlo blizu najviše vibracijske razine nižega pobuđenoga elektronskog stanja S_1 . Prijelaz između S_1 i S_0 neće biti tako brz kao između dva pobuđena stanja jer su S_1 i S_0 energijski znatno udaljenija stanja. Ovisno o literaturi, mogu se naći drugačije definicije IC prijelaza. Prema nekima se govori o izoenergijskom procesu, dok prema drugima ne.
- > *Međusustavno križanje (Intersystem crossing, ISC)* je proces prijelaza između dva stanja različite multipletnosti, a iste energije (izoenergijski) koji se odvija u vremenu od 10^{-11} do 10^{-8} s. Prijelaz može biti singlet \rightarrow triplet ili triplet \rightarrow singlet, npr. $S_1 (v = 0) \rightsquigarrow T_1 (v = n)$.
- > *Fluorescencija* je proces emisije fotona iz pobuđenog stanja, obično iz S_1 stanja vibracijske razine $v = 0$. U ovom procesu ne dolazi do promjene multipletnosti, a odvija se u vremenu reda veličine 10^{-12} do 10^{-6} s.



- > *Fosforescencija* je proces emisije fotona iz pobuđenog stanja, uz promjenu multipletnosti. Najčešće se odvija $T_1 \rightarrow S_0$ prijelazom u vremenu od 10^{-3} do 10^{-2} s.



3.4. Vrijeme života pobuđenog stanja

Nakon apsorpcije svjetla molekule provode određeno vrijeme u pobuđenom stanju pa vrijeme koje je potrebno da koncentracija pobuđenih čestica padne na $1/e$ od početne koncentracije nazivamo vrijeme života pobuđenog stanja, τ . Ovo vrijeme je kratko i može iznositi od 10^{-12} s do 10 s, ovisno o tome koji procesi deaktivacije prevladavaju. Eksperimenti su pokazali da se većina fotokemijskih i fotofizikalnih procesa odvija iz najnižega pobuđenoga singletnog stanja S_1 i najnižega pobuđenoga tripletnog stanja T_1 . O tome govori *Kashino pravilo* koje kaže da se emisija fotona i kemijska reakcija odvijaju iz najniže vibracijske razine po-

budenog stanja određene multipletnosti. Razlog za to su izuzetno brzi procesi unutarnje konverzije i vibracijske relaksacije koji se odvijaju nakon apsorpcije fotona. (Najpoznatiji primjer izuzetka od Kashinog pravila je emisija azulena iz S_2 pobuđenog stanja). Tijekom deaktivacije molekule fotofizikalni procesi se natječu s fotokemijskim procesima. Kako bi dobili predodžbu o tome koji su procesi kompetitivni, nužno je znati vremenske okvire u kojima se pojedini procesi odvijaju (vidjeti prethodno poglavlje).

Budući da je singlet-triplet prijelaz zabranjen, možemo smatrati da je najveća vjerojatnost da primarno nastane S_1 pobuđeno stanje.

Ako se nakon kratkog pulsa pobude u vremenu $t = 0$ pobuđene molekule R^* vraćaju u osnovno stanje putem više deaktivacijskih procesa, smanjenje početne koncentracije R^* , kao i kod klasične kemijske kinetike, dano je sljedećim izrazom:

$$c_{R^*}(t) = c_{R^*}(0) e^{-(\Sigma k) \cdot t}$$

gdje je $c_{R^*}(0)$ početna koncentracija (u vremenu $t = 0$), $c_{R^*}(t)$ koncentracija u vremenu t , Σk je zbroj konstanti brzina svih procesa deaktivacije pobuđene molekule R^* . Ako se deaktivacijski procesi odvijaju iz S_1 stanja, tada je recipročna vrijednost Σk vrijeme života pobuđenog singletnog stanja ${}^1\tau$:

$${}^1\tau = 1/\Sigma k$$

Kada je $t = {}^1\tau$ izraz za koncentraciju postaje sljedeći:

$$c_{R^*}(t) = c_{R^*}(0) e^{-1}$$

Dakle, vrijeme života pobuđenoga singletnog stanja je vrijeme potrebno da početna koncentracija R^* padne na $1/e$ svoje početne vrijednosti, tj. na

$$c_{R^*}(0) e^{-1} = 0,368 c_{R^*}(0).$$

Tipični procesi koji se odvijaju iz S_1 stanja su fluorescencija (F), međusustavno križanje (ISC) i unutarnja pretvorba (internal conversion, IC). Tada je $\Sigma k = k_F + k_{ISC} + k_{IC}$, a vrijeme života S_1 stanja:

$${}^1\tau = 1/(k_F + k_{ISC} + k_{IC})$$

Vrijeme života može se mjeriti praćenjem opadanja intenziteta fluorescencije nakon kratkog pulsa pobude što se može provesti tehnikom pojedinačnog brojanja fotona. Učinkovitost svakoga pojedinoga kompetitivnog procesa može se dobiti množenjem odgovarajuće konstante brzine s vremenom života S_1 , pa je tako učinkovitost fluorescencije $k_F \cdot {}^1\tau$, međusustavnog prijelaza $k_{ISC} \cdot {}^1\tau$, itd.

Učinkovitost procesa smo već ranije definirali kao kvantni prinos tog procesa pa možemo pisati da je kvantni prinos fluorescencije:

$$\Phi_F = k_F \cdot {}^1\tau$$

Iz ovog proizlazi da se kvantni prinos bilo kojeg procesa može izračunati kao omjer konstante brzine tog procesa i zbroja konstanti brzina svih procesa koji sudjeluju u deaktivaciji S_1 stanja:

$$\Phi_F = \frac{k_F}{\Sigma k}$$

Općenito, vrijeme života uz zračenje prvoga pobuđenoga singletnog stanja (${}^1\tau_0$) recipročna je vrijednost konstante brzine fluorescencije, k_F :

$${}^1\tau_0 = 1/k_F$$

Iz ove jednadžbe možemo izraziti k_F kao $k_F = 1/{}^1\tau_0$, a iz prethodnih jednadžbi da je $\Sigma k = 1/{}^1\tau$. Uvrštavanje ovih izraza u jednadžbu za kvantni prinos fluorescencije dobiva se sljedeći izraz:

$$\Phi_F = {}^1\tau_0 / {}^1\tau$$

Dakle, učinkovitost fluorescencije možemo izračunati i putem vremena života.

Nakon pobuđivanja, dio pobuđenih molekula može prijeći procesom međusustavog prijelaza/križanja u tripletno stanje, iz kojega se molekule vraćaju u osnovno stanje uz zračenje ili bez zračenja.

Vrijeme života u tripletnom stanju duže je od vremena života singletnog stanja budući da međusustavno križanje zahtijeva promjenu spina elektrona.

Ako su procesi deaktivacije fosforescencija (*phosphorescence*, P) i međusustavno križanje, tada je vrijeme života pobuđenoga tripletnog stanja:

$${}^3\tau = 1/\Sigma k = 1/(k_P + k_{ISC})$$

Kada je jedini proces fosforescencija tada je vrijeme života procesa uz zračenje T_1 stanja:

$${}^3\tau_0 = 1/k_p$$

Jedna od tehnika kojom se mjeri vrijeme života tripletnog stanja je tzv. pulsna fotoliza (*flash-photolysis*).

Preporučena literatura

> Wardle, B., *Principles and Applications of Photochemistry*, John Wiley & Sons, Manchester, 2009.

Detaljnije o fotofizikalnim procesima deaktivacije te pulsnoj fotolizi (*flash-photolysis*) potražiti u: Klan, P. i Wirz, J. *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, stranice 25-72, Wiley, Chichester, 2009.

Detaljnije o fluorescenciji potražiti u: Valeur, B., *Molecular Fluorescence, Principles and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.

4. Procesi deaktivacije pobuđenog stanja uz zračenje

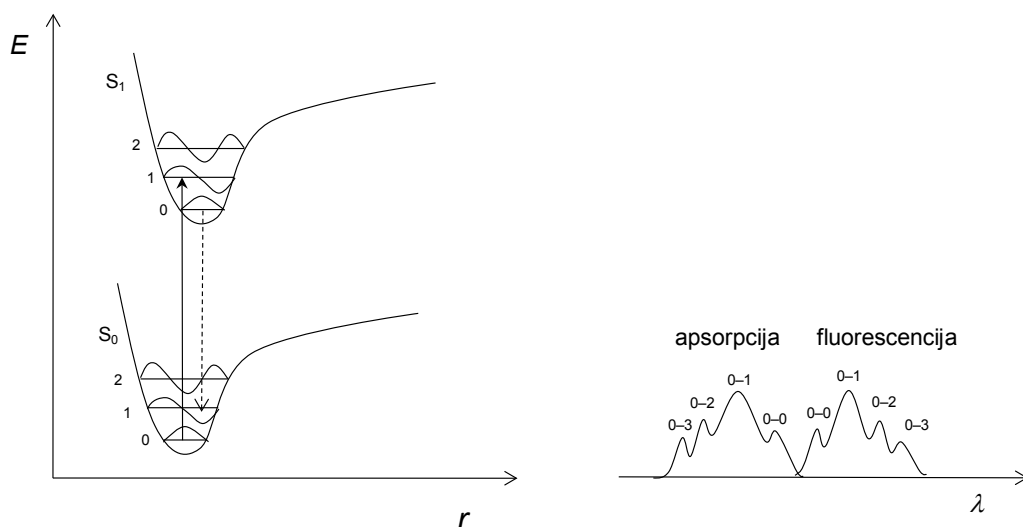
Deaktivacija pobuđenog stanja uz zračenje zove se *fotoluminiscencija*. Fluorescencija i fosforescencija su pojedinačni slučajevi luminiscencije, a razlikuju se po tome je li dolazi do promjene spina. Dio molekule koji apsorbira energiju određene valne duljine te emitira energiju druge specifične valne duljine, zove se fluorofor. Prijelazi uz zračenje su vertikalni pa se kao i apsorpcija mogu tumačiti Franck-Condonovim načelom. Najvjerojatniji prijelaz iz pobuđenog u osnovno stanje očituje se u emisijskom spektru kao onaj s najvećim intenzitetom, a najveća energija je ona koja odgovara $0 - 0$ prijelazu.

4.1. Fluorescencijski spektar

Brzine vibracijske relaksacije i unutarnje konverzije izuzetno su velike u usporedbi s brzinom emisije fotona. Zbog toga će se emisija zračenja odvijati iz $v = 0$ vibracijske razine najnižega pobuđenog stanja.

Kada primijenimo Franck-Condonovo načelo na proces emisije dolazimo do zaključka da je najvjerojatnija ona emisija koja se odvija vertikalno. Kada su geometrije osnovnoga i pobuđenog stanja slične i razmaci između vibracijskih razina osnovnoga i pobuđenog stanja su slični. Iz Franck-Condonova načela slijedi da će fluorescencijski spektar izgledati kao apsorpcijski, odnosno da se odnose kao zrcalne slike. Zrcaljenje će se javiti samo tada kada su geometrije osnovnoga

i pobuđenog stanja slične pa nam i ova pojava može davati odgovore o promjenama u geometriji. Takvi slični spektri tipični su za rigidne molekule kao što su aromatski ugljikovodici kod kojih su geometrije S_0 i S_1 stanja slične. Iz primjera energijskog dijagrama (slika 28.) vidi se da će $0-0$ prijelaz zahtijevati veću energiju, tj. kraću valnu duljinu od $0-2$, $0-3$ itd. prijelaza pa će se zato javljati krajnje lijevo u emisijskom spektru.



Slika 28. Elektronski prijelazi tijekom apsorpcije i emisije (lijevo), apsorpcijski i emisijski spektar (desno)

Iako bi $0-0$ prijelaz trebao biti isti i za proces apsorpcije i fluorescencije, ipak se fluorescencijski spektar javlja na većim valnim duljinama od apsorpcijskog zbog gubitka energije u pobuđenom stanju procesom *vibracijske relaksacije*. Ta razlika između maksimuma apsorpcijskog spektra i maksimuma fluorescencijskog spektra, izražena valnim brojem, zove se *Stokesov pomak* i računa se kao:

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$$

Valni broj je recipročna vrijednost valne duljine izražene u centimetrima.

Proučavanjem apsorpcijskog spektra, tj. procesa prelaska u S_1 stanje, dobivamo informacije o vibracijskoj strukturi S_1 stanja, a fluorescencijski spektar nam govori o vibracijskim strukturnim značajkama S_0 stanja. Budući da molekula

emitira fotone iz S_1 stanja u različite vibracijske razine S_0 stanja, dobit ćemo spektar energija fluorescirajućih fotona. Spektar se mjeri spektrofluorimetrom, a na dobivenom grafu intenzitet fluorescencije izražava se kao funkcija valne duljine emitiranih fotona.

4.2. Kvantni prinos fluorescencije

Kvantni prinos fluorescencije omjer je broja emitiranih fotona fluorescencijom i broja apsorbiranih fotona. Ono nam govori o tome koliki se dio pobuđenih molekula vraća iz S_1 u osnovno stanje emisijom fotona. Maksimalna vrijednost Φ_F je 1 u slučaju kada se sve molekule pobuđene u S_1 stanje iz istog vraćaju u S_0 emisijom fotona.

Pokazali smo u poglavlju 3.4. da se kvantni prinos može izraziti i konstantama brzina procesa deaktivacije. Uzmimo za primjer molekulu čiji su procesi deaktivacije iz pobuđenog stanja fluorescencija, unutarnja pretvorba i međusustavno križanje. Tada je kvantni prinos fluorescencije:

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{IC} + k_{ISC}} = k_F \cdot \tau$$

a zbroj kvantnih prinosa tih procesa mora biti 1:

$$\Phi_F + \Phi_{IC} + \Phi_{ISC} = 1$$

Kvantni prinos fluorescencije mjeri se usporedbom s odgovarajućim standardom čija je vrijednost kvantnog prinosa poznata. Uspoređuju se površine ispod spektara fluorescencije referentnog uzorka i standarda, snimljeni pod istim uvjetima.

Jednadžbom je prikazano računanje kvantnog prinosa fluorescencije, gdje su $I(s)$ i $I(r)$ integrirani fluorescencijski spektri uzorka s i referentnog spoja r , $F(s)$ i $F(r)$ udjeli apsorbiranog svjetla, a n je indeks loma otopina.

$$\Phi_F(s) = \Phi_F \frac{n^2(s) F(r) I(s)}{n^2(r) F(s) I(r)}$$

Fracija apsorbiranog svjetla F računa se iz izraza:

$$A = \log \frac{I_0}{I_T} \Rightarrow \frac{I_T}{I_0} = 10^{-A}$$

$$I_A = I_0 - I_T \quad F = \frac{I_A}{I_0} = \frac{I_0 - I_T}{I_0} = 1 - \frac{I_T}{I_0} = 1 - 10^{-A}$$

Na dobivenu vrijednost Φ_F utječe više čimbenika. Jedan od njih je molekularni kisik koji može gasiti fluorescenciju pa se takav utjecaj izbjegava propuhivanjem ispitivanih otopina dušikom ili argonom. U principu povećanje temperature smanjuje kvantni prinos i vrijeme života fluorescencije jer veća temperatura odnosno veća pokretljivost molekula pogoduje procesima bez zračenja. Na kvantni prinos i vrijeme života od vanjskih čimbenika utječu još i pH, viskoznost, polarlost, vodikove veze itd.

Osim vanjskih čimbenika na fluorescenciju utječu i čimbenici vezani za molekularnu strukturu. Neki od najvažnijih ovdje su nabrojani.

Priroda S_1 stanja

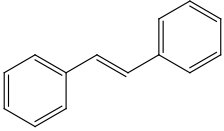
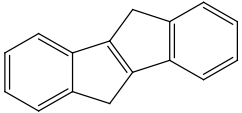
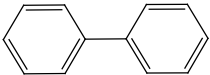
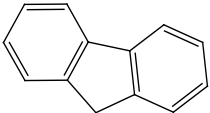
Znamo da se fluorescencija odvija iz S_1 ($\nu = 0$) stanja. Ako S_1 (π, π^*) pobuđeno stanje posjeduje prirodu kakvu imaju aromatski spojevi i linearno konjugirani sustavi, fluorescencija u pravilu ima visoke vrijednosti (ovo nije uvijek tako kod linearno konjugiranih sustava zbog moguće učinkovite deaktivacije ovakvih sustava *E/Z*-fotoizomerizacijom. (Geometrijska izomerizacija dvostruke veze kod 1,2-disupstituiranih alkena naziva se *cis/trans*-izomerizacija). Povećanje konjugacije pomiče apsorpciju i fluorescenciju prema većim valnim duljinama, povećava molarni apsorpcijski koeficijent kao i Φ_F .

Kada se u ovakve sustave uvede heteroatom, S_1 (n, π^*) postaje najniži prijelaz. Tada dolazi do povećanog sprezanja spina i orbite između S_1 (n, π^*) i tripletnog stanja do kojeg vodi međusustavno križanje. Ovaj prijelaz se u pravilu odvija brže od fluorescencije, a vrijeme života (n, π^*) stanja je oko 1000 puta dulje od (π, π^*) stanja. Konačni rezultat je taj da je kvantni prinos fluorescencije mnogih molekula s (n, π^*) stanjem nizak i da će u tom slučaju međusustavno križanje (ISC) biti dominantniji proces od fluorescencije.

Rigidnost molekule

Kod molekula s rigidnom strukturom fluorescencija se povećava jer veća rigidnost smanjuje vibracije pa time i mogućnost prijelaza bez zračenja, kao što je unutarnja pretvorba. Na primjerima danim u **tablici 1.** vidimo da je vrijednost Φ_F veća za molekule s većom molekulskom rigidnosti.

Tablica 1. Utjecaj rigidnosti molekule na kvantni prinos fluorescencije²

Spoj	Struktura	Φ_F
<i>trans</i> -stilben		0,05
5,10-dihidroindeno[2,1- <i>a</i>]inden		1,00
Bifenil		0,15
Fluoren		0,66

Rigidne molekule 5,10-dihidroindeno[2,1-*a*]inden i fluorena imaju jaku fluorescenciju, dok *trans*-stilben i bifenil, iako slične strukture, slabo fluoresciraju jer molekule nisu rigidne i delokalizacija elektrona je puno slabija.

Učinak teškog atoma

Prisutnost teškog atoma u molekuli općenito gasi fluorescenciju zbog veće vjerojatnosti međusustavnog križanja. Primjeri u **tablici 2.** ilustriraju ovo pravilo. U prisutnosti teškog atoma povećava se mogućnost spin-orbitalnog sprežanja koje favorizira međusustavno križanje.

Tablica 2. Učinak teškog atoma na emisijska svojstva naftalena²

Spoj	Φ_F
Naftalen	0,55
1-klornaftalen	0,058
1-bromnaftalen	0,0016

Utjecaj supstituenata

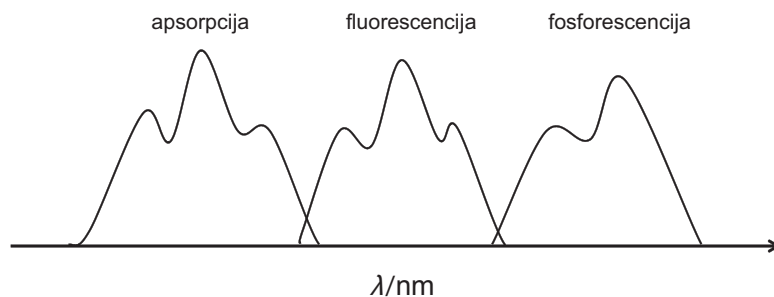
Prisutnost elektron-donorskog supstituenta povećava molarni apsorpcijski koeficijent te pomiče apsorpciju i fluorescenciju prema većim valnim duljinama. Slobodni elektronski parovi na ovim supstituentima sudjeluju u π delokalizaciji konjugiranih sustava. Elektron-odvlačeći supstituenti u najvećem broju slučajeva smanjuju kvantni prinos fluorescencije.

4.3. Fosforescencija

Fosforescencija je proces deaktivacije uz zračenje iz T_1 stanja u S_0 (ili rjeđe iz S_1 u T_1 , npr. kod fosforescencije kisika). Budući da je to zabranjen proces (ali se ipak odvija zbog sprezanja spina i orbite), konstanta brzine za ovaj proces je vrlo niska. Iz dijagrama Jablonskog vidi se da fosforescenciji prethodi međusustavno križanje s obzirom na to da je $S \rightarrow T$ apsorpcija zabranjena. Kada međusustavno križanje vodi do nekoga višega pobuđenoga tripletnog stanja ili više vibracijske razine T_1 stanja, tada molekula vibracijskom relaksacijom ili unutarnjom konverzijom prelazi u T_1 ($\nu = 0$) stanje odakle se odvija fosforescencija (Kashino pravilo). U većini slučajeva može se opaziti samo u otopini smrznutog stakla na 77 K.

Fosforescencijski spektar pojavljuje se na većim valnim duljinama od fluorescencijskog spektra budući da je energija T_1 ($\nu = 0$) stanja niža od S_1 stanja (slika 29.).

² Wehry E. L., *Effects of Molecular Structure on Fluorescence and Phosphorescence*, u: Guilbault G. G. (Ed.), *Practical Fluorescence*, str. 75–125, Marcel Dekker, New York, 1990.



Slika 29. Relativne vrijednosti valnih duljina krivulja apsorpcijskoga, fluorescencijskoga i fosforescencijskog spektra

Učinkovitost nastajanja tripletnog stanja računa se iz izraza za tripletni kvantni prinos:

$$\Phi_T = k_{ISC} / ({}^1k_r + {}^1k_{nr}) = k_{ISC} \cdot {}^1\tau$$

a kvantni prinos fosforescencije iz izraza:

$$\Phi_p = k_p / ({}^3k_r + {}^3k_{nr}) \cdot \Phi_T$$

4.4. Zakašnjela fluorescencija

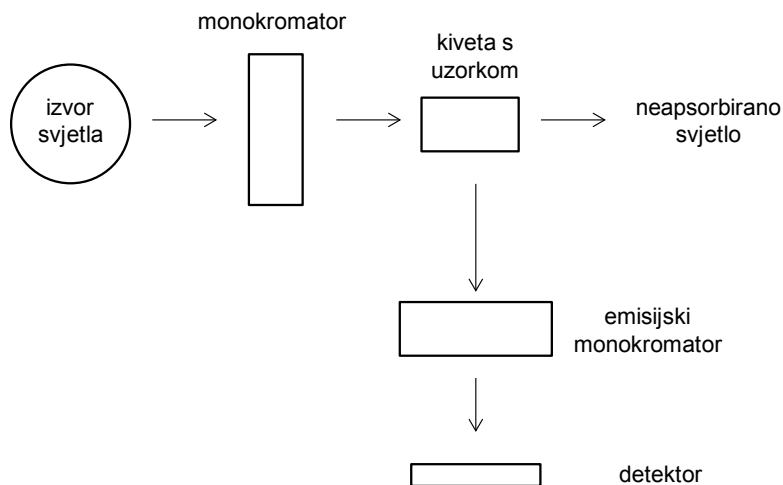
Kada je energijska razlika između S_1 i T_1 stanja mala, a vrijeme života T_1 dovoljno dugo, može se odvijati obrnuto međusustavno križanje $T_1 \rightarrow S_1$. U tom slučaju emisijski spektar bit će isti kao kod uobičajene fluorescencije, ali će vrijeme života biti znatno duže jer je molekula određeno vrijeme provela u T_1 stanju. Ovakva emisija aktivirana je termički pa se i zove termički aktivirana zakašnjela fluorescencija ili E-tip zakašnjele fluorescencije jer je prvi put opažena kod molekule eozina. Smanjenjem temperature opada i učinkovitost ove emisije.

Druga vrsta zakašnjele fluorescencije nastaje kada dvije vrste u tripletnom stanju interakcijom daju jednu vrstu u singletnom stanju. Takav proces se naziva triplet – triplet poništavanje (anihilacija) ili P-tip zakašnjele fluorescencije jer je prvi put opažena kod molekule pirena. Vremenska konstanta ovog procesa iznosi reda veličine polovice vremena života tripletnog stanja.

4.5. Spektrofluorimetrija

Emisijska svojstva fluorofora ispituju se stacionarnim i vremenski razlučenim fluorescencijskim tehnikama. Intenzitet emitiranih valnih duljina, sama valna duljina u spektru te vrijeme života glavne su značajke fluorofora. Svaki fluorofor ima vlastita svojstva tipična za taj fluorofor, a svojstva se mijenjaju ovisno o okolini. Krivulja koja prikazuje intenzitet fluorescencije kao funkciju valne duljine naziva se fluorescencijski spektar. Visoka osjetljivost i selektivnost ove tehnike čine je izuzetno prikladnom za primjenu u analitičkoj kemiji. Danas se fluorescencijska spektroskopija naširoko primjenjuje u brojnim analitičkim mjerenjima kao što su određivanje tragova metala iz okoliša, u kliničkim laboratorijima za fluorescencijske imunotestove, itd. Osim toga, spektrofluorimetrija je korisna metoda i u kemijskim, biološkim i medicinskim istraživačkim laboratorijima. Fluorofori koji se koriste u biološkim i medicinskim istraživanjima dizajnirani su tako da im se intenzitet fluorescencije (ne nužno i spektar) mijenja u ovisnosti o biokemijskoj okolini, kao što je na primjer koncentracija metabolita.

Spektar spojeva koji fluoresciraju dobiva se na fluorimetru (**slika 30.**). Uzorak se obično pripremi otapanjem supstance u odgovarajućem otapalu. Molekule i ioni koji ne fluoresciraju mogu se podvrgnuti kemijskoj derivatizaciji u kojoj se nefluorescirajuće vrste prevode u fluorescentne derivate upotrebom odgovarajućeg reagensa.



Slika 30. Fluorimetar

Preporučena literatura

Detaljnije o luminiscencijskoj spektroskopiji i kvantnim prinosima potražiti u: Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L. i Gandolfi, M. T., *Handbook of Photochemistry*, 3rd Edition, str. 561.-582., CRC Press, Boca Raton, FL, 2006.; Klan, P. i Wirz, J., *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, str. 73.-136., Wiley, Chichester, 2009.

Detaljnije o fluorescenciji može se naći u: Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd Edition, Springer, New York, 2006.; Turro, N. J., Scaiano, J. C., Ramamurthy, V., *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Book, 2010.

5. Fotofizikalni procesi bez zračenja

Kod procesa bez zračenja, kao i kod onih uza zračenje, prijelazi elektrona odvijaju se između vibracijskih razina elektronskih stanja koji su uključeni u procese. I unutarnja pretvorba (IC) i međusustavno križanje (ISC) odvijaju se bez promjene u ukupnoj energiji te su zbog toga valovite linije na dijagramu horizontalne, odnosno vibracijska stanja između kojih se odvijaju promjene su iste energije, ali su elektronska stanja različita. Prema Born-Oppenheimerovoj aproksimaciji prijelazi bez zračenja između različitih elektronskih stanja su nemogući. U stvarnosti, molekulske vibracije utječu na elektronsku energiju molekule pa se tijekom prijelaza bez zračenja moraju uzeti u obzir uzajamna djelovanja izazvana gibanjem elektrona i jezgara.

Možemo zapravo ustvrditi da se prijelazi bez zračenja između dva elektronska stanja odvijaju tamo gdje se presijecaju plohe potencijalnih energija. Vjerojatnost prijelaza bez zračenja obrnuto je proporcionalna energijskom međuprostoru između dva stanja uključena u razmatrani proces. Drugim riječima, konstante brzina prijelaza bez zračenja opadaju eksponencijalno kako raste razlika u energiji između početnoga i konačnog stanja, što nazivamo pravilom o energijskom razmaku.

Unutarnja pretvorba (IC) je proces bez zračenja koji se odvija između elektronskih stanja istog spina. Jedan od mogućih IC prijelaza je $S_1 \rightarrow S_0$, ali je obično manje učinkovit od fluorescencije jer je ΔE između ova dva stanja velika. Za razliku od tog prijelaza, $S_n \rightarrow S_1$ prijelazi su mnogo brži jer je energijska razlika između gornjih pobuđenih stanja relativno mala pa će kod prijelaza između ovakvih elektronskih stanja dominantan proces najčešće biti unutarnja pretvorba.

Prema pravilu o energijskom razmaku i proces međusustavnog križanja (ISC) ovisit će o razlici energija između elektronskih stanja koja sudjeluju u procesu. U ovom slučaju to su stanja različitih multiplentnosti. Energijska razlika za (n, π^*) pobuđeno stanje manja je nego za (π, π^*) pobuđeno stanje.

Procese bez zračenja možemo podijeliti i prema vrijednostima konstanti brzina:

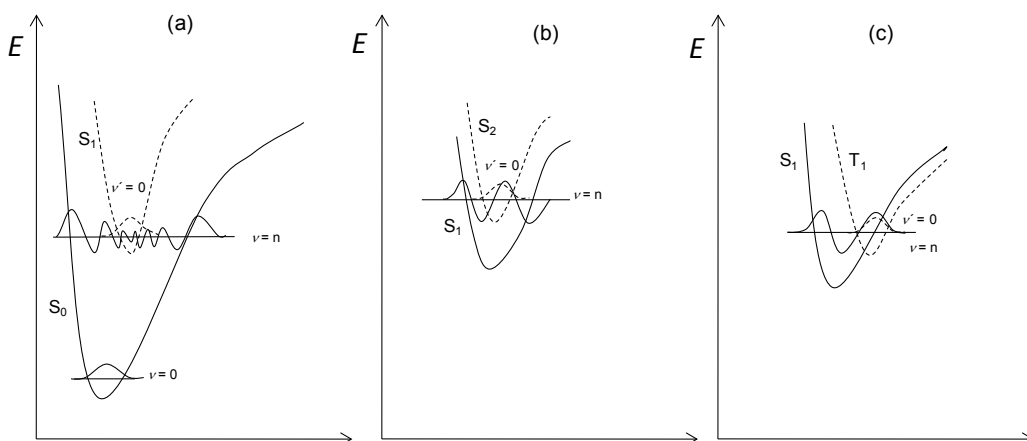
$$S_n \sim \rightarrow S_1 \quad k_{IC} \approx 10^{13} - 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

$$S_1 \sim \rightarrow S_0 \quad k_{IC} \approx 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ ili manje}$$

$$S_1 \sim \rightarrow T_1 \quad k_{ISC} \approx 10^{11} - 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$T_1 \sim \rightarrow S_0 \quad k_{ISC}^T \approx 10^4 - 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Prema Franck-Condonovu načelu učinkovitost prijelaza bez zračenja (horizontalnih), ovisit će kao i kod prijelaza uza zračenje o stupnju preklapanja valnih funkcija Ψ^2 početnoga i konačnog stanja. Razmotrimo tri mogućnosti prikazane na slici 31.



Slika 31. Franck-Condonovo načelo za prijelaze bez zračenja između ploha potencijalnih energija različitih elektronskih stanja³

³ Klessinger, M. i Michl, J., *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH Publishers, Inc., New York, 1995.

Dva elektronska stanja imaju sličnu geometriju ($r_{eq} \sim r_{eq}^*$), ali znatno različitu energiju (veliki ΔE), kao što je slučaj kod S_0 i S_1 stanja (**slika 31.a**). Najniža vibracijska razina stanja S_1 preklapa se s visokom vibracijskom razinom stanja S_0 . Preklapanje vibracijskih valnih funkcija je slabo pa će i prijelaz bez zračenja biti spor.

Kada oba elektronska stanja imaju sličnu geometriju, a malu razliku u energiji, kao što je na primjer između S_1 i S_2 (**slika 31.b**), tada je najniža vibracijska razina stanja S_2 blizu neke niže vibracijske razine stanja S_1 , što rezultira boljim preklapanjem. U ovom slučaju prijelazi bez zračenja su brzi.

Ako se plohe potencijalnih energija presijecaju, vibracijske funkcije jednoga i drugog stanja dobro se preklapaju pa je vjerojatnost za prijelaz bez zračenja velika. Ovo je slučaj kod prijelaza između S_1 i T_1 stanja (**slika 31.c**).

Iz prethodnih razmatranja može se zaključiti da brzina prijelaza bez zračenja ne ovisi samo o razlici u energijama, nego i o ravnotežnim geometrijama stanja koja su uključena u ove prijelaze. Drugim riječima, učinkovitost prijelaza bez zračenja ovisi i o elektronskim i o vibracijskim čimbenicima.

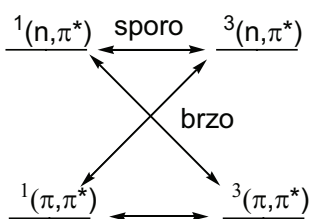
Na primjer, kod rigidnih aromatskih molekula nema velike razlike u geometriji S_0 i S_1 stanja, ali je ΔE velika (**slika 31.a**). U takvim slučajevima prijelazi bez zračenja su u principu slabi pa je fluorescencija glavni deaktivacijski put pobuđene molekule. Kod nerigidnih molekula može doći do promjena u geometriji pobuđenog stanja što će favorizirati prijelaze bez zračenja, a oslabiti prijelaze uz zračenje.

Iako je međusustavno križanje (ISC) spinski zabranjeni proces, može se dogoditi da sprezanje između orbitalnoga magnetnog momenta i spinskoga magnetnog momenta bude dovoljno veliko da dođe do prijelaza. Ovakvo sprezanje može se poboljšati uvođenjem teškog atoma u molekulu, čime se favorizira proces međusustavnoga križanja. U **tablici 3**. prikazan je utjecaj uvođenja teškog atoma u molekulu naftalena na brzinu međusustavnoga križanja.

Tablica 3. Učinak teškog atoma na ISC kod molekule naftalena⁴

Molekula	$k_{ISC}, 10^6 \text{ s}^{-1}$
Naftalen	1
1-klornaftalen	49
1-bromnaftalen	1850
1-jodnaftalen	> 6000

Prijelazi između singletnoga i tripletnog stanja iste orbitalne konfiguracije sporiji su nego oni između stanja koja imaju različitu orbitalnu konfiguraciju. Ovo pravilo je poznato kao *El-Sayedovo selekcijsko pravilo* i pomoću njega možemo predvidjeti veličinu konstante brzine ISC. Tako je prema ovom pravilu npr. ISC prijelaz $^1(n, \pi^*) \rightarrow ^3(\pi, \pi^*)$ mnogo brži od $^1(\pi, \pi^*) \rightarrow ^3(\pi, \pi^*)$ prijelaza (slika 32.).



Slika 32. Međusustavna križanja

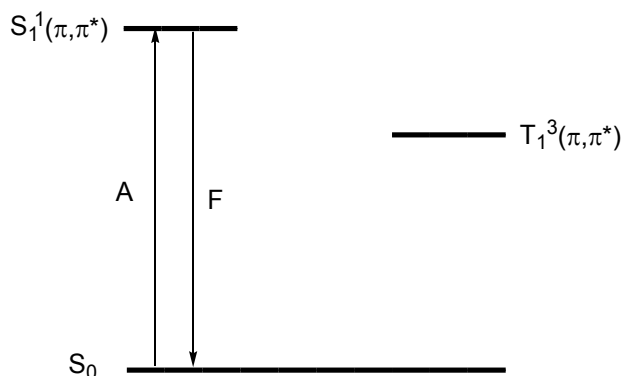
U **tablici 4.** navedeni su neki primjeri prijelaza i pripadajuće konstante brzina koji ilustriraju El-Sayedovo pravilo.

Tablica 4. Konstante brzina međusustavnoga križanja za neke molekule⁴

Vrsta prijelaza	Primjer	$k_{ISC}, \text{ s}^{-1}$
$^1(\pi, \pi^*) \rightarrow ^3(\pi, \pi^*)$	Antracen	$6 \cdot 10^7$ (sporo)
$^1(n, \pi^*) \rightarrow ^3(n, \pi^*)$	Aceton	$4,5 \cdot 10^8$ (srednje)
$^1(\pi, \pi^*) \rightarrow ^3(n, \pi^*)$	9-acetoantracen	10^{10} (brzo)
$^1(n, \pi^*) \rightarrow ^3(\pi, \pi^*)$	Benzofenon	10^{11} (brzo)

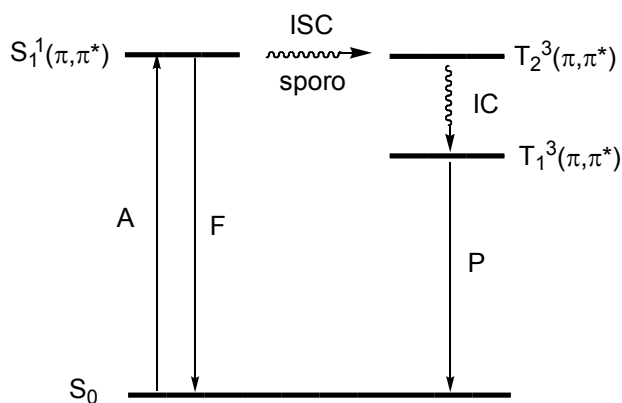
⁴ (a) Birks, J. B. i Dyson, D. J. *Proc. Roy. Soc. A* 275 (1963) 135-148. (b) Ermolaev, V. i Svitashv, K. *Opt. Spectrosc.* 7 (1959) 399.

Kod nekih aromatskih ugljikovodika $^1(\pi,\pi^*)$ stanje je najniže pobuđeno singletno stanje, a razlika u energiji između $^1(\pi,\pi^*)$ i $^3(\pi,\pi^*)$ stanja je velika, zbog čega je kod ovakvih spojeva fluorescencija najučinkovitiji proces deaktivacije (slika 33.).



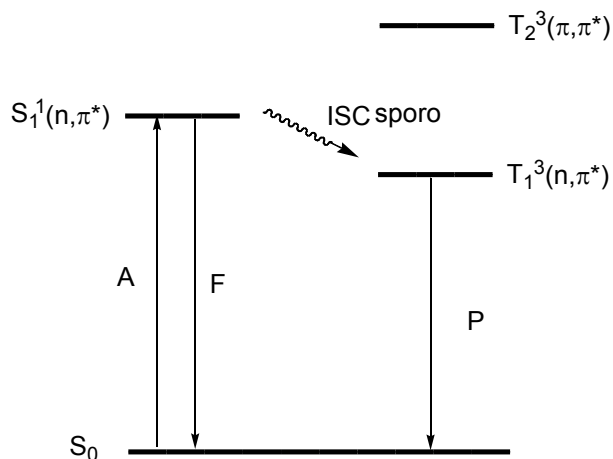
Slika 33. Dijagram stanja aromatskog ugljikovodika (A – apsorpcija; F – fluorescencija).

Međutim, u nekim slučajevima T_2 tripletno stanje može biti blizu S_1 pa dolazi i do međusustavnog križanja, što rezultira natjecanjem fluorescencije i ISC. Zbog toga kod benzena, recimo, ISC predstavlja važan deaktivacijski put, a također kod naftalena i antracena, zbog blizine S_1 i T_2 pobuđenih stanja, ISC je vjerojatan pa je glavna deaktivacija upravo ISC (slika 34.).



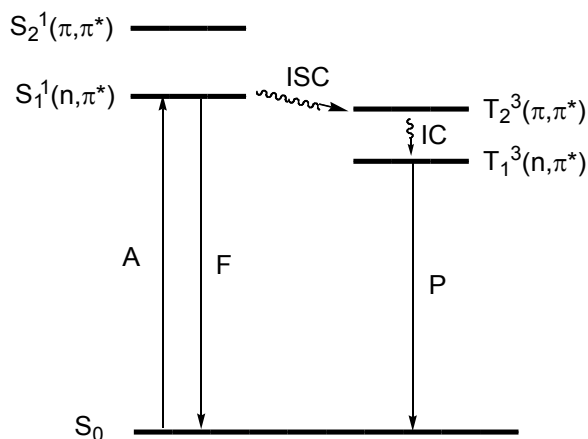
Slika 34. Dijagram stanja aromatskog ugljikovodika kod kojega je T_2 stanje blizu S_1 stanja (A – apsorpcija; F – fluorescencija; P – fosforescencija)

Ako su S_1 i T_1 stanje (n,π^*) prirode, kao što je to slučaj kod acetona, međusustavno križanje bit će sporo, ali će kvantni prinos za ISC iznositi gotovo jedan (slika 35.).



Slika 35. Dijagram stanja za aceton

Na slici 36. prikazan je dijagram stanja za molekulu benzofenona. U ovom slučaju međusustavno križanja vodi iz $^1(n, \pi^*)$ stanja u $^3(\pi, \pi^*)$ stanje pa je prema El-Sayedovom pravilu proces učinkovit jer dolazi do promjene vrste orbitala. Zbog toga je kod benzofenona, ali i drugih aromatskih ketona, veoma brzo međusustavno križanje.



Slika 36. Dijagram stanja za benzofenon

Preporučena literatura

- > Turro, N. J., Scaiano, J. C., Ramamurthy, V, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Book, 2010.
- > Klan, P. i Wirz, J., *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, str. 25-72, Wiley, Chichester, 2009.

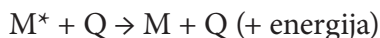
6. Međumolekulski fotofizikalni procesi

6.1. Procesi gašenja

U prethodnim poglavljima opisani su svi intramolekulski načini deaktivacije molekule, a konstanta brzine nestajanja molekule iz pobuđenog stanja je zbroj konstanti brzina svih kompetitivnih procesa što je jednako recipročnoj vrijednosti vremena života u pobuđenom stanju:

$$k_{\text{ukupno}} = \Sigma k = 1/\tau$$

Svi do sada razmatrani procesi bili su jednomolekulski, odnosno slijedili su kinetiku prvog reda. Osim njih, vrlo su važni i *bimolekulski deaktivacijski mehanizmi* kod kojih dolazi do reakcije, prijenosa elektrona ili prijenosa energije pobuđenog stanja s jedne molekule na drugu. Takvi procesi nazivaju se procesima *gašenja*. *Molekula gasitelja* Q uzrokuje deaktivaciju bez zračenja pobuđene molekule M*.



Na ovaj način pobuđena molekula vraća se u osnovno stanje ili prelazi u neko drugo pobuđeno stanje. I ovi procesi pripadaju fotofizikalnim procesima jer se molekula vraća nepromijenjena u osnovno stanje. U slučaju da gašenjem pobuđene molekule M* nastaje neka nova molekula, znači da je došlo do fotokemijske reakcije.

Ako je gasitelj Q sama molekula M, taj se proces zove samogašenje pobuđenog stanja (često u koncentriranim otopinama). Gasitelj može biti i neka nečistoća u otopini ili sasvim druga kemijska vrsta.

Kada gašenje smanjuje intenzitet fluorescencije, onda proces nazivamo gašenjem fluorescencije. Na primjer, vrlo učinkovit gasitelj je molekulski kisik O₂ pa

se fluorescencijska mjerenja moraju provoditi u razrijeđenoj otopini bez prisutnosti kisika.

Kada dolazi do intermolekulskih procesa gašenja, potrebno je sve prisutne vrste uračunati u kinetičke izraze. Tako je smanjenje početne koncentracije pobuđene molekule M^* gašenjem:

$$\begin{aligned} {}^1c(S_1, t) &= k_Q \cdot c(S_1, 0) \cdot c_Q \\ {}^1c_{M^*}(t) &= k_Q \cdot c_{M^*}(0) \cdot c_Q \end{aligned}$$

gdje je $c_{M^*}(0)$ početna koncentracija pobuđene molekule M^* , $c_{M^*}(t)$ koncentracija u vremenu t , c_Q koncentracija gasitelja te k_Q konstanta brzine gašenja.

Ukupna brzina nestajanja pobuđene molekule sada poprima izraz:

$$\begin{aligned} c(S_1, t) &= {}^1k_{\text{ukupno}} \cdot c(S_1, 0) + k_Q \cdot c(S_1, 0) \cdot c_Q \\ c_{M^*}(t) &= {}^1k_{\text{ukupno}} \cdot c_{M^*}(0) + k_Q \cdot c_{M^*}(0) \cdot c_Q \end{aligned}$$

gdje je ${}^1k_{\text{ukupno}}$ zbroj svih konstanti brzina deaktivacije pobuđenog singletnog stanja bez prisutnosti gasitelja.

Pokazali smo da je kvantni prinos fluorescencije omjer konstante brzine fluorescencije i zbroja konstanti brzina svih procesa deaktivacije. Sada, u prisutnosti gasitelja, kvantni prinos poprima ovaj izraz:

$${}^0\Phi_F = k_F / ({}^1k_{\text{ukupno}} + k_Q \cdot c_Q)$$

dok je bez gasitelja kvantni prinos fluorescencije:

$$\Phi_F = k_F / {}^1k_{\text{ukupno}}$$

Omjer ova dva kvantna prinosa je sljedeći:

$$\Phi_F / {}^0\Phi_F = I_F / {}^0I_F = ({}^1k_{\text{ukupno}} + k_Q \cdot c_Q) / {}^1k_{\text{ukupno}} = 1 + k_Q \cdot c_Q / {}^1k_{\text{ukupno}}$$

Dobiveni izraz zove se Stern-Volmerova jednačba, a omjer $k_Q / {}^1k_{\text{ukupno}}$ Stern-Volmerova konstanta gašenja.

Budući da je vrijeme života S_1 stanja recipročna vrijednost od ${}^1k_{\text{ukupno}}$:

$${}^1\tau = 1 / {}^1k_{\text{ukupno}}$$

Stern-Volmerova jednačba može se izraziti i vremenom života:

$$\Phi_F / {}^0\Phi_F = 1 + k_Q \cdot {}^1\tau \cdot c_Q$$

a Stern-Volemerova konstanta gašenja kao: $K_Q = k_Q \cdot {}^1\tau$

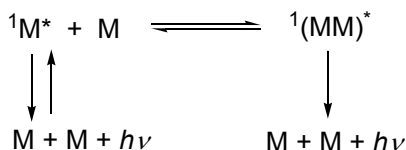
Crtanjem $\Phi_F/Q\Phi_F$ odnosno I_F/QI_F u ovisnosti o koncentraciji gasitelja dobivamo Stern-Volmerov graf. Ako je graf linearan, tada nagib pravca daje Stern-Volmerovu konstantu gašenja K_Q . Vrijeme života ${}^1\tau$ može se neovisno izmjeriti pa se iz poznate vrijednosti K_Q te ${}^1\tau$ izračuna kolika je k_Q . Budući da se vrijeme života bez prisutnosti gasitelja i uz prisutnost gasitelja može lako eksperimentalno odrediti, Stern-Volmerova jednadžba može se izraziti omjerom vremena života i glasi:

$$\tau_F/Q\tau_F = 1 + \tau_F k_Q$$

6.2. Ekscimeri i ekscipleksi

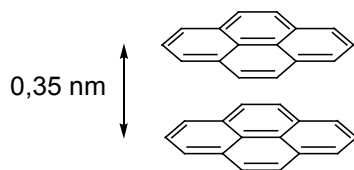
Drugi važan slučaj međumolekulskih interakcija koje uključuju pobuđene molekule je nastajanje molekulskih kompleksa. Između mnogih molekula u osnovnom stanju ne postoje privlačne interakcije, ali kad je jedna od molekula u pobuđenom stanju može se dogoditi da se molekule privlače. Kada se privlačenje javlja između pobuđene molekule M^* te iste molekule u osnovnom stanju M , nastaje kompleks koji se zove *ekscimer (excited dimer)*. Ako se privlačenje javlja između pobuđene molekule M^* i neke druge molekule Q , nastali kompleks naziva se *ekscipleks (excited complex)*.

Nastajanje kompleksa može se pratiti analizom emisije zračenja. U nekim slučajevima, kada je porast koncentracije nekog fluorofora kao što je piren, praćen smanjenjem njegova kvantnog prinosa fluorescencije, dolazi do formiranja ekscimera. Osim što se intenzitet emisije pirena smanjio, dolazi do nove emisije na većim valnim duljinama čiji intenzitet raste porastom koncentracije. Nastao je ekscimer između molekule pirena u pobuđenom stanju M^* i molekule pirena u osnovnom stanju M , a nova emisija pripada ekscimeru ${}^1(MM)^*$ (**shema 1.**).



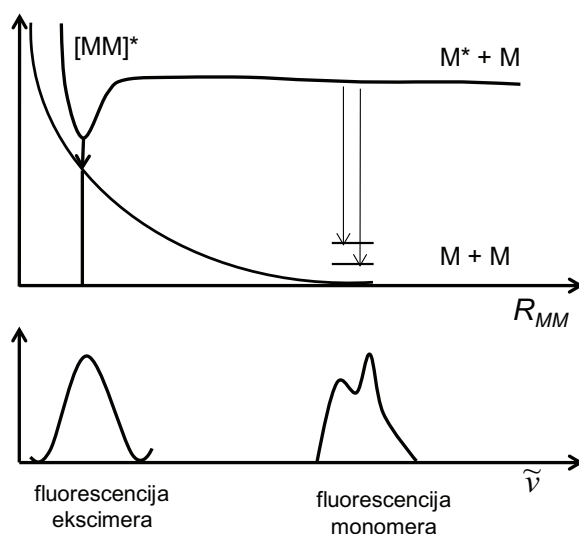
Shema 1. Nastajanje ekscimera i njegova emisija

Eksperimentalno je nađeno da je dimer pirena prilično rigidan i da poprima strukturu sendviča u kojem je razmak između prstenova 0,35 nm (slika 37).



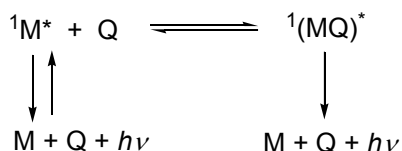
Slika 37. Ekscimer pirena

Dijagram potencijalne energije za ovakav sustav prikazan je na slici 38. Donja krivulja predstavlja plohu potencijalne energije osnovnog stanja. Na gornjoj krivulji, koja predstavlja plohu potencijalne energije pobuđenog stanja, javlja se minimum s odgovarajućom r_{eq} vrijednosti kao posljedica povezivanja u ekscimer ${}^1(\text{MM})^*$. Iz prikaza se vidi da je razlika energije pobuđenoga i osnovnog stanja ekscimera manja negoli kod monomera pa se zato emisija ekscimera javlja na većim valnim duljinama nego što je to slučaj za monomer. Emisijski spektar ekscimera nije vibracijski razlučen jer emisijom nastaju dvije molekule u osnovnom stanju koje se odbijaju pa dolazi do disocijacije prije nego što se molekule mogu podvrgnuti vibracijskim prijelazima.



Slika 38. Dijagrami potencijalne energije osnovnoga i pobuđenog stanja ekscimera (gore), odgovarajuće krivulje fluorescencije ekscimera i monomera (dolje)

Emisija ekscipleksa javlja se u otopini dviju različitih supstanci. Tako fluorescenciju antracena gasi dietilanilin (Q) te se javlja nova nestrukturirana emisija na većim valnim duljinama koja pripada nastalom kompleksu između pobudene molekule antracena (M^*) i molekule dietilanilina u osnovnom stanju (Q):



Shema 2. Nastajanje ekscipleksa i njegova emisija

Povezivanje molekula u ekscipleks odvija se prijenosom elektronskog naboja između dviju molekula. Dakle, jedna od molekula ponaša se kao donator D, a druga kao akceptor A:



Budući da dolazi do prijenosa naboja, ekscipleksi su polarne vrste pa na njihovu emisiju utječe polarnost otapala u kojem se nalaze. Tako će polarno otapalo stabilizirati polarni ekscimer te smanjiti njegovu energiju, što se u spektru očituje pomakom emisije prema većim valnim duljinama (manja energija).

6.3. Međumolekulski prijenos energije

Elektronski prijenos energije je proces u kojem se pobuđena donorska molekula D^* vraća u osnovno stanje uz istodobni prijenos svoje elektronske energije na susjednu molekulu akceptora A.



Proces se još zove i *senzibilizacija*. Ovim procesom moguće je pobuditi molekulu koja ne apsorbira upadno svjetlo, što se događa i u procesu fotosinteze gdje molekule klorofila apsorbiraju upadno svjetlo te postupno prenose energiju do reakcijskog centra koji je pretvara u pohranjenu kemijsku energiju. Proces je izoenergijski jer energiju koju izgubi donor sada sadrži akceptor.

Prijenos elektronske energije može se odvijati mehanizmom uz zračenje i bez zračenja. U mehanizmu uz zračenje prijenos se odvija apsorpcijom emitiranog zračenja. Prijenos bez zračenja odvija se dvama mehanizmima: Försterovim mehanizmom ili mehanizmom izmjene elektrona.

6.3.1. Prijenos energije zračenjem

Prijenos energije uz zračenje odvija se tako što pobuđeni donor D^* emitira foton kojeg zatim apsorbira akceptor A.

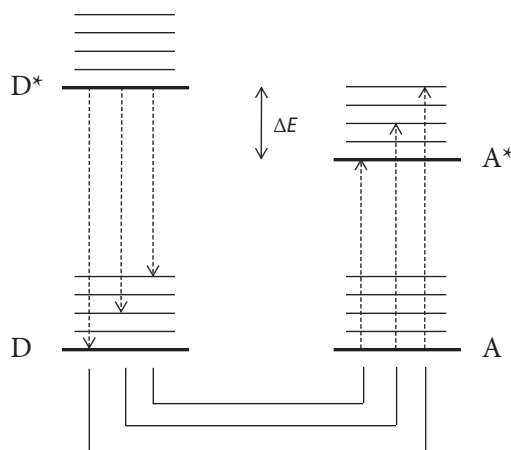


Da bi došlo do ovakva prijenosa energije apsorpcijski spektar molekule A mora se poklapati s emisijskim spektrom molekule D^* , a učinkovitost ovisi o intenzitetu emisije donora (Φ_F) i sposobnosti apsorpcije akceptora (ϵ). Ovaj mehanizam naziva se još i trivijalnim mehanizmom zbog njegova jednostavnoga koncepta. Međutim, ovo nije dominantan proces prijenosa energije, osim u koncentriranijim otopinama gdje su međumolekulske interakcije izražene.

6.3.2. Dalekometni dipol-dipolni prijenos energije (Försterov mehanizam)

Kod Försterova mehanizma prijenosa energije pobuđena molekula donora D^* prenosi energiju na akceptor A putem dipol-dipolnog sprežanja bez zračenja. Ovakva međudjelovanja javljaju se kada su D^* i A udaljene za više od zbroja kinetičkih kolizijskih radijusa u plinovitom stanju. Tijekom procesa $D^* \rightarrow D$ prijenosa, nastali prijelazni dipol je u odbojnom međudjelovanju s prijelaznim dipolom koji nastaje u istodobnom procesu $A \rightarrow A^*$. Kada se pobuđeni elektron u molekuli D^* vraća u nižu orbitalu javlja se *prijelazni dipolni moment* (engl. *transition dipol moment*) koji je u interakciji s drugim prijelaznim dipolnim momentom za pobudu molekule A nastalim prijelazom elektrona u višu orbitalu. Dakle, tijekom simultanih gibanja elektrona u D^* i A oni se međusobno sprežu svojim prijelaznim dipolnim momentima. Energije ovih prijelaza trebale bi biti iste, odnosno

u rezonanciji, zbog čega se ovaj proces naziva još i *prijenos rezonancijske energije* (slika 39.).



Slika 39. Energijski dijagram za prijenos rezonancijske energije

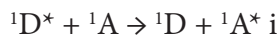
Učinkovitost ovog procesa ovisi o tome koliko se preklapaju emisijski spektar donora i apsorpcijski spektar akceptora, zatim o kvantnom prinosu emisije donora, relativnoj orijentaciji prijelaznih dipolnih momenata i udaljenosti između molekula donora i akceptora.

Udaljenost na kojoj rezonancijski prijenos energije ima učinkovitost 50 % zove se Försterova udaljenost i obično iznosi 20 – 60 Å. Brzina prijenosa energije s donora na akceptor dana je izrazom:

$$k_T(r) = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6,$$

gdje je τ_D vrijeme života pobuđenog stanja, odnosno vrijeme deaktivacije donora u odsutnosti akceptora, R_0 Försterova udaljenost, a r udaljenost između D i A molekula. Kada je r jednako R_0 , brzina prijenosa je jednaka brzini deaktivacije donora ($1/\tau_D$), a učinkovitost prijenosa je 50 %. Na udaljenosti $r = R_0$ emisija donora, u odsutnosti akceptora bila bi smanjena na pola intenziteta. Brzina rezonancijskog prijenosa uvelike ovisi o udaljenosti i proporcionalna je faktoru r^{-6} . Ovaj prijenos naziva se još i Försterov prijenos rezonancijske energije.

Do međudjelovanja može doći samo ako ne dolazi do promjene spina budući da samo tada nastaju dovoljno velik prijelazni dipoli. Prema tome:



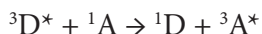
dopušteni su prijenosi energije (iako se ne događaju), ali triplet-triplet prijenos



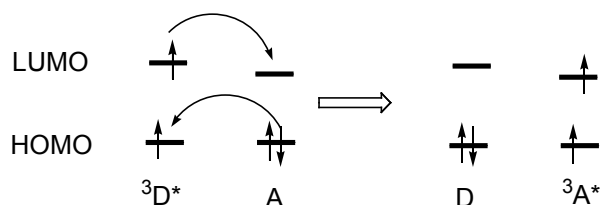
zabranjen je, budući da i D^* i A moraju promijeniti multipletnost.

6.3.3. Kratkodometni prijenos energije izmjenom elektrona

Vidjeli smo da kod Försterova mehanizma prijenosa energije nije bio potreban fizički kontakt između molekula uključenih u proces, a elektroni koji pripadaju molekulama A odnosno D , ostaju u njima. Mehanizam se temelji na dipol-dipolnom sprezanju. Iako je triplet-tripletni prijenos energije spinski dopušten proces, on se ne može odvijati Försterovim mehanizmom jer prijelazni dipoli nisu dovoljno veliki da bi izazvali singlet-tripletnu apsorpciju.



Ovaj prijenos energije odvija se drugačijim mehanizmom, kojeg je objasnio Dexter pa se još zove i *Dexterov prijenos energije*. Elektron molekule donora D^* preskače u molekulu A , dok istodobno elektron iz molekule A prelazi u D^* (slika 40.). Da bi se ovaj proces odvijao, molekule moraju doći dovoljno blizu jedna drugoj (1 – 1,5 nm) kako bi se njihovi elektronski oblaci preklapili te elektroni izmijenili. Zbog toga se ovaj mehanizam naziva i mehanizam izmjene elektrona.



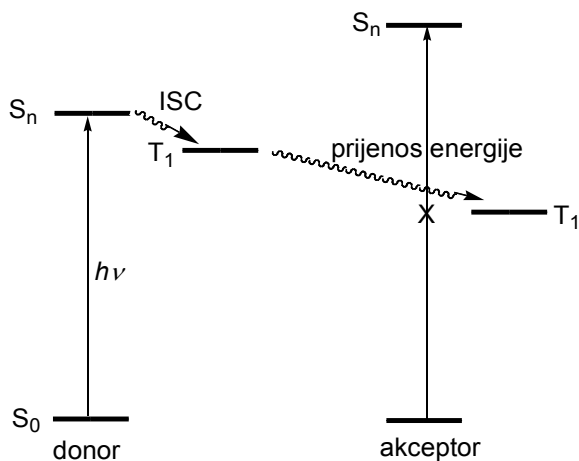
Slika 40. Mehanizam izmjene elektrona za kratkodometni triplet-tripletni prijenos energije

Brzina prijenosa energije mehanizmom izmjene uvelike opada s porastom udaljenosti prema izrazu:

$$k_{ET} \sim \exp(-2r)$$

gdje je r udaljenost između molekula donora i akceptora.

Ovaj proces koristi se za stvaranje tripletnog stanja kod molekula koje ga nisu sposobne same generirati zbog neučinkovitoga međusustavnoga križanja. Jedna od primjena triplet-tripletnog prijenosa energije u preparativnoj fotokemiji je situacija kada pobuđena molekula reagira u neželjenom smjeru u singletnom stanju pa se prevodi u tripletno stanje kako bi dala željeni produkt. Molekula koja apsorbira svjetlo kako bi izvršila prijenos energije zove se fotosenzibilizator, a proces osvjetljavanja molekule donora kako bi pobudili akceptor u tripletno stanje naziva se tripletna fotosenzibilizacija. Kao što je vidljivo iz **slike 41.**, tripletna energija donora mora biti veća od tripletne energije akceptora da bi došlo do učinkovitog prijenosa energije. Također, potrebno je osigurati da se osvjetli jedino molekula donora, odnosno da molekula akceptora ne apsorbira upadno svjetlo kako bi se spriječila direktna (S_0-S_n) apsorpcija.



Slika 41. Tripletna senzibilizacija

Idealan donor je onaj čiji se apsorpcijski spektar ne preklapa s apsorpcijskim spektrom akceptora A, ima visoki kvantni prinos za ISC i malu energijsku razliku singletnoga i tripletnog stanja.

Preporučena literatura

- > Wardle, B., *Principles and Applications of Photochemistry*, John Wiley & Sons, Manchester, 2009.
- > Turro, N. J., Ramamurthy, V., Scaiano, J. C., *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, California, 2010.; Klan, P. i Wirz, J., *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, str. 25-136, Wiley, Chichester, 2009.

Detaljnije o prijenosu elektrona pronaći u: Lamola, A. A., Turro, N. J., *Electron Transfer and Organic Photochemistry*, New York, Interscience, 1969.; Pitts, J. N., Hammond, G. S., Noyes, W. A. (Eds.), *Advances in Photochemistry, Volume 8*, Series Online ISSN: 1934-4570, Series DOI: 10.1002/SERIES2020, 2007.

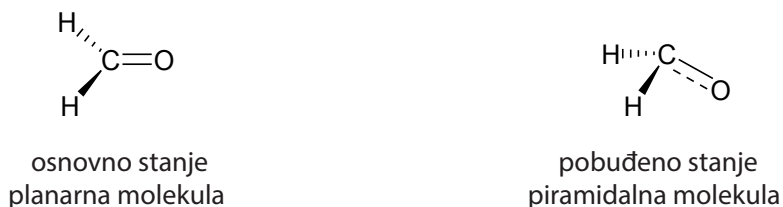
7. Kemijska svojstva pobuđenih stanja

U poglavljima 3. – 6. navedeni su mogući fotofizički načini deaktivacije neke pobuđene vrste. U nastavku, bavit ćemo se kemijskim promjenama koje uključuju pobuđene vrste tj. fotokemijskim reakcijama. Prije svega, važno je načiniti razliku između fotokemijskih reakcija (koje se odvijaju u pobuđenom stanju) i termičkih reakcija (koje se odvijaju u osnovnom stanju). Fotokemijske reakcije potaknute su apsorpcijom svjetla, dok su termičke reakcije obično potaknute toplinom. Molekule koje su apsorbirale svjetlo (dakle, molekule u pobuđenom stanju) imaju drugačiju energiju i drugačiju elektronsku raspodjelu od onih u osnovnom stanju, za razliku od molekula koje su termički pobuđene pa se i zbog toga njihova kemija razlikuje.

Nakon pobuđivanja dolazi do promjene elektronske konfiguracije koju obično prati i promjena u geometriji molekule. Vidjeli smo da je apsorpcija svjetla izuzetno brz proces i da se geometrija ne mijenja u tom vremenskom intervalu te jezgre ostaju na istoj udaljenosti (Franck-Condonovo načelo). Međutim, izazvana promjena elektronske konfiguracije često nije stabilna uz postojeću nepromijenjenu geometriju pa će doći do procesa relaksacije kako bi nastala stabilnija, ravnotežna geometrija.

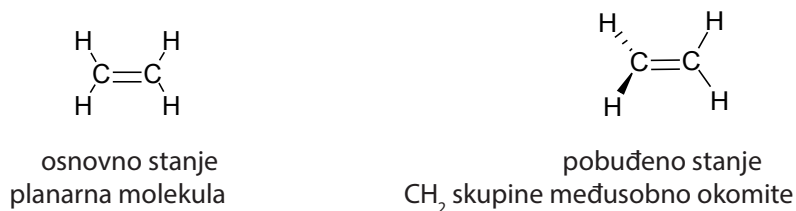
Razmotrimo to na molekuli formaldehida (metanala). U osnovnom stanju polarizacija dvostruke veze između ugljika i kisika odgovorna je za reaktivnost karbonilne skupine koja je podložna napadu nukleofila. Kada formaldehid apsorbira foton, elektron s kisikova atoma prelazi iz n orbitale u π^* orbitalu koja se nalazi između ugljika i kisika te nastaje (n,π^*) pobuđeno stanje. Sada hibridizacija na ugljiku poprima više sp^3 karakter nego sp^2 , kao u osnovnom stanju. Zna-

mo da se promjenom hibridizacije mijenja i geometrija molekule i duljina veze. Tako u pobuđenom stanju ugljik-kisik veza postaje dulja, izvijanje molekule oko ugljik-kisik veze postaje moguće, a molekula poprima piramidalni oblik (slika 42.).



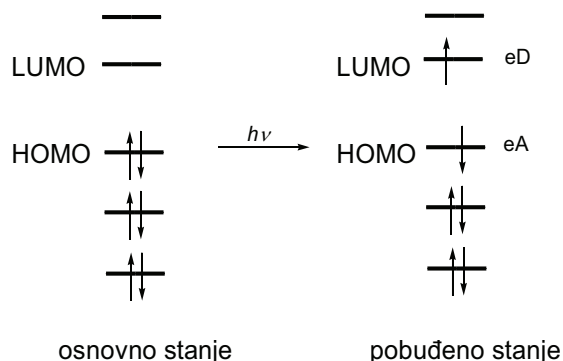
Slika 42. Geometrija molekule metanala u osnovnom i pobuđenom (n, π^*) stanju

Promjene u geometriji događaju se i s molekulama alkena, npr. etena (slika 43.), koji je u osnovnom stanju planaran. Pobuđivanjem elektron prelazi u π^* orbitalu, čime nastaje (π, π^*) pobuđeno stanje. Sada atome ugljika povezuje samo σ veza oko koje je moguća rotacija. Međusobna odbijanja nesparenih elektrona u π orbitali i π^* orbitali (u slučaju tripletnoga pobuđenog stanja) mogu se maksimalno izbjeći kada se CH_2 skupine zakrenu okomito jedna na drugu. Nastala konfiguracija znatno se razlikuje od one planarne u osnovnom stanju pa možemo očekivati da će i kemijska svojstva pobuđenog stanja biti znatno drugačija od svojstava osnovnog stanja.



Slika 43. Geometrija molekule etena u osnovnom i pobuđenom (π, π^*) stanju

Pobuđeno i osnovno stanje elektronski se razlikuju i po elektron-donorskim, odnosno elektron-akceptorskim svojstvima, zbog čega se i njihova redoks svojstva mijenjaju. Pobuđene molekule su bolji donori elektrona i bolji akceptori elektrona. HOMO orbitala postaje akceptor elektrona pa je označujemo s eA, dok LUMO orbitala postaje donor elektrona i označujemo je s eD (slika 44.).



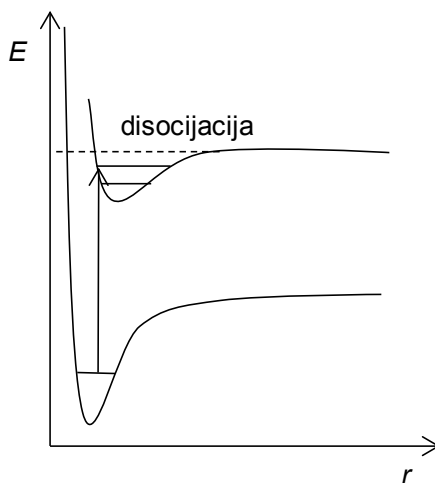
Slika 44. Elektronska konfiguracija molekule u osnovnom singletnom i pobuđenom singletnom stanju

Pobuđena molekula sadrži višak energije u odnosu na molekulu u osnovnom stanju, što u termodinamičkom smislu znači veći broj dostupnih reakcijskih puteva pa prema tome i mogućih produkata.

S obzirom na to da svjetlo aktivira fotokemijske reakcije, moguće je selektivno birati valne duljine kojima ćemo ozračiti reaktant i to čak na niskim temperaturama. Odabirom određene valne duljine možemo između više mogućih fotokemijskih puteva usmjeriti reakciju prema točno određenom putu odnosno foto-produktu.

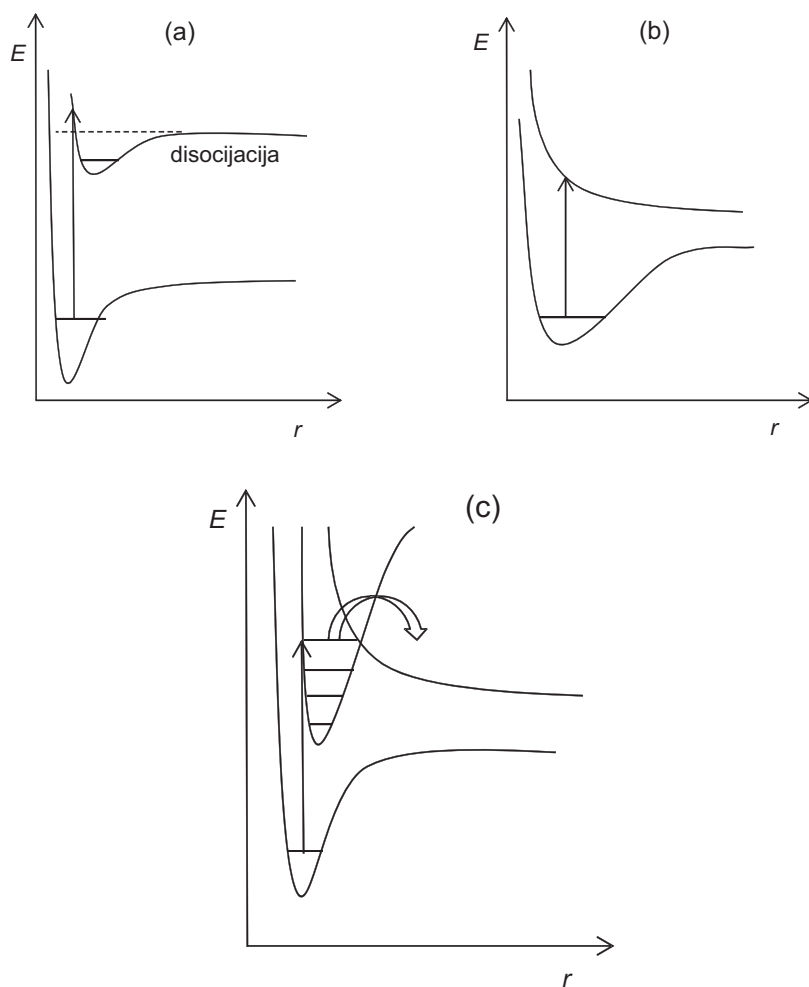
7.1. Vrste fotokemijskih reakcija

Kakva će biti priroda fotokemijske reakcije ovisi o prirodi osnovnoga i pobuđenog stanja. Kada molekula R u osnovnom stanju apsorbira foton, ona može prijeći u višu vibracijsku razinu pobuđenog stanja R^* ($\nu = n$) (slika 45.).



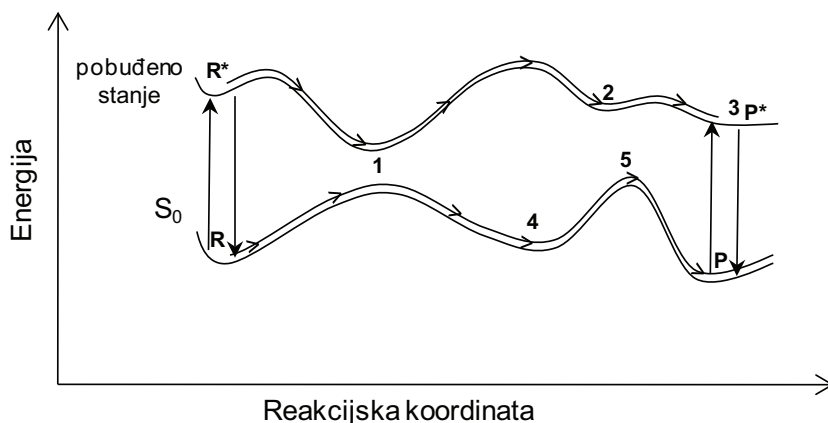
Slika 45. Apsorpcija fotona vodi molekulu u višu vibracijsku razinu pobuđenog stanja

Nekoliko vrsta apsorpcije vodi do cijepanja kemijske veze, a prikazane su na slici 46. U slučaju (a) apsorpcija vodi u pobuđeno stanje koje sadrži vibracijsku energiju veću nego što je energija disocijacije. Posljedica ovakve apsorpcije je cijepanje veze. Ako je pobuđeno stanje disocijativno i krivulja nema minimum, apsorpcija će uvijek rezultirati cijepanjem veze (b). Kod nekih molekula plohe potencijalne energije veznoga i neveznog stanja se presijecaju (c). U ovakvim molekulama može se dogoditi da dolazi do cijepanja kemijske veze, čak i ako je apsorbirana energija manja od disocijacijske granice, a fenomen se naziva preddisocijacija. Apsorpcija fotona vodi do stabilnoga veznog stanja energije manje od disocijacijske granice, nakon čega prelazi u disocijativno stanje, što rezultira cijepanjem veze.



Slika 46. ApSORPCIJA fotona koja vodi do cijepanja kemijske veze

Detaljan opis reakcijskog procesa daje ploha potencijalne energije na kojoj pratimo promjene potencijalne energije tijekom kemijske reakcije (slika 47.). Dijagram se crta tako da se vrijednost potencijalne energije reaktanata, prijelaznih stanja, međuprodukata (2 ili 4) i produkata prikazuje u odnosu na reakcijsku koordinatu koja predstavlja molekulsku geometriju sustava. Molekula reaktanta R apsorpcijom fotona prelazi u pobuđeno stanje R^* te se, posjedujući novu elektronsku konfiguraciju, kreće po novoj plohi potencijalne energije pobuđenog stanja. Po toj plohi može se gibati sve do produkta P^* (3) koji je još u pobuđenom stanju. Produkt u pobuđenom stanju može emitirati foton i vratiti se na plohu osnovnog stanja dajući produkt P.

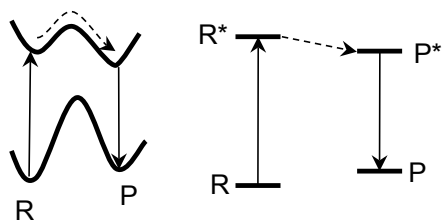


Slika 47. Plohe potencijalne energije osnovnoga i pobuđenog stanja te kretanje molekule po reakcijskim koordinatama

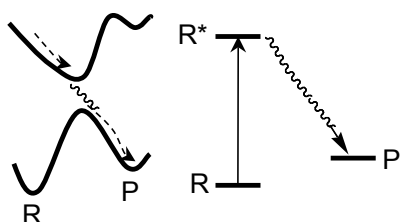
Ovakav proces spada u *adijabatske fotokemijske reakcije* jer se kretanje molekule odvija samo po jednoj plohi potencijalne energije, u ovom slučaju onoj pobuđenog stanja. Ovakve reakcije su rijetke i javljaju se kada plohe osnovnoga i pobuđenog stanja ne dolaze blizu jedna drugoj tijekom cijele reakcijske koordinate.

Češći su *dijabatski procesi* koji tijekom reakcijskog puta uključuju i plohu osnovnog i plohu pobuđenog stanja. Reaktant R nakon apsorpcije fotona i prelaska u pobuđeno stanje R^* prati plohu potencijalne energije pobuđenog stanja sve do dijela gdje je energija gotovo ista kao i na plohi osnovnog stanja (točka 1 na slici 47.). U ovakvim područjima, gdje se krivulje gotovo dodiruju, geometrija pobuđenog stanja podudara se s geometrijom koja postoji i na plohi potencijalne energije osnovnog stanja. Taj prostor nazivamo stožasti presjek (engl. *conical intersection*) i moguće je da se u toj točki molekula prebaci na plohu osnovnog stanja odakle može nastaviti gibanje do produkta (termički) preko aktivacijske barijere (5) ili se vratiti natrag u reaktant.

Dakle, u adijabatskoj fotokemijskoj reakciji (slika 48.) kretanje molekule odvija se samo po jednoj plohi potencijalne energije, u ovom slučaju plohi pobuđenog stanja, dok u dijabatskoj fotoreakciji (slika 49.) molekula apsorbira svjetlo, prelazi u pobuđeno stanje te se u jednom trenutku prebacuje natrag u osnovno stanje i stvara produkt. Može se zaključiti da u reakcijama molekule zapravo koriste energiju svjetla kako bi svladale početnu energijsku prepreku.



Slika 48. Adijabatska fotoreakcija: $R + h\nu \rightarrow R^* \rightarrow P^* \rightarrow P + h\nu$



Slika 49. Dijabatska fotoreakcija: $R + h\nu \rightarrow P$

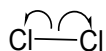
Fotokemijske reakcije možemo razvrstati u dvije glavne skupine:

1. Usklađene reakcije, tj. one kod kojih se cijepanje i stvaranje veza odvija u isto vrijeme: $R^* \rightarrow P$. U ovu skupinu spadaju pericikličke reakcije iz $S_1(\pi, \pi^*)$ stanja.
2. Reakcije koje uključuju međuprodukte (neusklađene reakcije): $R^* \rightarrow I \rightarrow P$. Pobuđeni reaktant vodi do jednog ili više međuprodukata iz kojih nastaje konačni produkt P (obično termičkim putem). Ovdje spadaju reakcije u kojima dolazi do nastajanja radikalskih međuprodukata, zatim na primjer reakcije karbonilnih spojeva itd.

7.2. Fotoliza

Kemijske promjene molekule koja apsorbira svjetlo mogu nastati kao rezultat disocijacije u pobuđenom stanju, izomerizacije pobuđene vrste ili neke druge reakcije pobuđene vrste. Reakcije pobuđene vrste mogu biti intramolekulske (unutar molekule) i intermolekulske (s drugom vrstom). Kada je energija apsorbiranog zračenja slična ili veća od energije kovalentne veze može doći do njenog

cijepanja. Ovakav proces naziva se fotoliza, a jedan od ishoda fotolize može biti homolitičko cijepanje kovalentne veze i stvaranje slobodnih radikala.



Slobodni radikali su jedni od najvažnijih primarnih fotokemijskih produkata. Upotrebljavaju se i u industriji polimera za fotokemijsko umrežavanje lanaca preko fotokemijski aktiviranoga koraka te u fotoiniciranoj polimerizaciji, gdje se polimerizacija odvija (termička) nakon apsorpcije fotona. Slobodni radikali igraju ključnu ulogu u kemiji atmosfere. Najznačajnije reakcije u troposferi su one koje vode do nastanka fotokemijskog smoga, a u stratosferi su ključni u fotokemiji ozona.

Preporučena literatura

Više o fotokemijskim reakcijama u atmosferi: Seinfeld, J. H. i Spyros, N. P., *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.

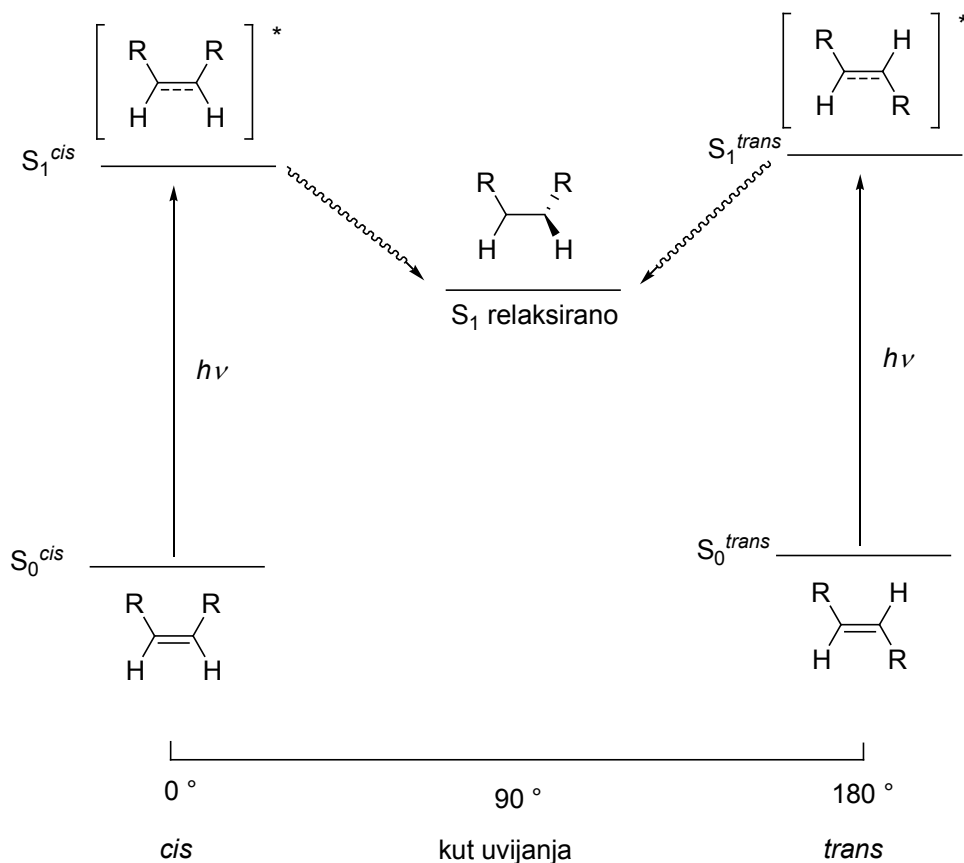
8. Fotokemijske reakcije alkena

Proučavanje fotokemijskih reakcija započinje se alkenima s obzirom na to da imaju najjednostavniju elektronsku strukturu, posjedujući jedino σ orbitale i π orbitale. Osim toga, alkeni podliježu brojnim fotokemijskim reakcijama pa ćemo se na njihovom primjeru upoznati s nekoliko osnovnih fotokemijskih reakcija kao što su: fotoizomerizacija, elektrociklizacija, sigmatropno pregrađivanje, fotocikloadicija i fotoadicija.

Kromofor u molekuli alkena je dvostruka veza, a što je više dvostrukih veza u konjugaciji to je razlika u energiji između HOMO orbitala i LUMO orbitala manja te alken (polien) apsorbira na većim valnim duljinama.

Kada alken apsorbira foton, elektron prelazi iz π orbitale u π^* orbitalu te time nastaje prvo pobuđeno singletno stanje. Međusustavno križanje je kod većine alkena vrlo neučinkovito zbog ogromne razlike u energiji između singletnoga i tripletnog stanja pa su potrebni senzibilizatori kako bi alken prešao u $^3(\pi, \pi^*)$ stanje. Reakcije iz tripletnog stanja znatno se razlikuju od reakcija u pobuđenom singletnom stanju.

Apsorpcijom fotona nastaje Franck-Condonovo pobuđeno stanje u kojem je konformacija molekule ista kao i u osnovnom stanju. Budući da u pobuđenom stanju postoji malen udio karaktera dvostruke veze, moguća je rotacija oko σ veze pa nakon rotacije molekula zauzima drugačiju konformaciju niže energije te kažemo da se molekula relaksirala jer su u novonastaloj geometriji minimizirana elektronska odbijanja. Novonastalo stanje zove se nevertikalno relaksirano p-stanje (*phantom*). Do formiranja p-stanja (**slika 50.**) može doći polazeći iz *cis*-izomera kao i iz *trans*-izomera.

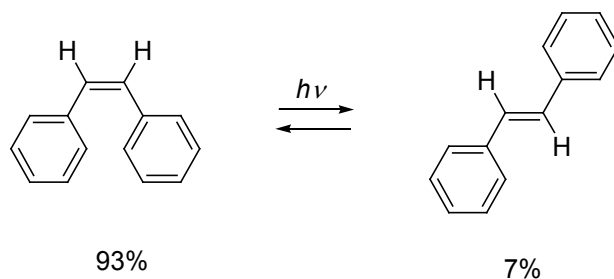


Slika 50. Energijski dijagram alkena pri izvicanju C=C veze i nastajanje vertikalnoga i nevertikalnoga pobuđenoga singletnog stanja

8.1. Geometrijska izomerizacija

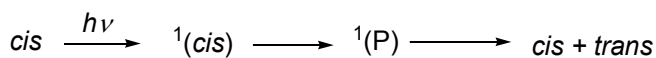
Nakon nastajanja p-stanja pobuđivanjem alkena, deaktivacijom bez zračenja p-stanje može se relaksirati ili do *cis*-osnovnog stanja ili do *trans*-osnovnog stanja. Smatra se da je za većinu molekula jednaka vjerojatnost formiranja i *cis*-izomera i *trans*-izomera. Koji će izomer prevladavati u konačnoj smjesi zapravo ovisi o početnim uvjetima – odabranoj valnoj duljini i molarnim apsorpcijskim koeficijentima *cis*-izomera i *trans*-izomera. Počevši od bilo kojeg izomera i određene valne duljine, osvjetljavanjem se uvijek dobiva određeni omjer *cis*-izomera i *trans*-izomera, karakterističan upravo za tu valnu duljinu. Kažemo da na taj

način nastaje fotostacionarno stanje u kojem je brzina nastajanja svakog izomera iz p-stanja jednaka brzini njegova uklanjanja apsorpcijom svjetla. Dakle, nakon postizanja fotostacionarnog stanja daljnjim osvjetljavanjem ne dolazi do promjena u omjeru izomera. Na primjer, osvjetljavanjem bilo *trans*-stilbena ili *cis*-stilbena na 313 nm (**shema 3.**), sastav konačne smjese iznosi 93 % *cis*-izomera i 7 % *trans*-izomera. Na odabranoj valnoj duljini *trans*-izomer bolje apsorbira od *cis*-izomera pa je učinkovitija izomerizacija *trans*-izomera u *cis*-izomer, zbog čega će upravo *trans*-izomera biti manje u fotostacionarnom stanju.



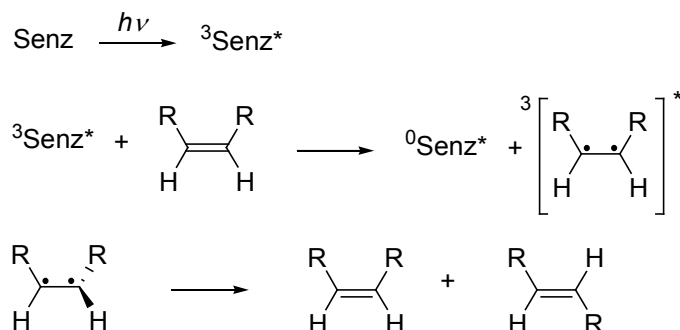
Shema 3. Sastav fotostacionarne smjese dobivene osvjetljavanjem stilbena na 313 nm

Vidimo da na taj način (odabirom odgovarajuće valne duljine) možemo pripremiti željeni izomer. Ako je cilj prirediti više *trans*-izomera, tada treba odabrati valnu duljinu na kojoj *cis*-izomer bolje apsorbira, iako je to često nemoguće.



Izomerizacija se može odvijati i putem tripletnog ${}^3(\pi, \pi^*)$ stanja uz upotrebu tripletnog senzibilizatora (**shema 4.**). Senzibilizator je taj koji apsorbira svjetlo, nakon čega slijedi vibracijska relaksacija te međusustavno križanje, čime prelazi u tripletno stanje, a zatim sudjeluje u prijenosu energije na alken u osnovnom stanju. I u tripletnom stanju alkena postoji izvrnuta geometrija iz koje deaktivacijom bez zračenja nastaju *cis*-izomer i *trans*-izomer. Koji će izomer prevladavati u fotostacionarnoj smjesi sada ne ovisi o apsorpcijskim koeficijentima početnih spojeva, nego energiji tripletnog stanja (E_T) senzibilizatora u odnosu na energiju tripletnog stanja početnih izomera. Naravno, uspješan prijenos energije može se dogoditi onda kada je E_T senzibilizatora veća od E_T alkena. Međutim, *cis*-alken i *trans*-alken imaju različite E_T pa se može dogoditi da senzibilizator selektivno pobuđuje samo je-

dan izomer, ako njegova energija leži između energija *cis*-alkena i *trans*-alkena. Na primjer, ako je $E_T(\textit{trans}) > E_T > E_T(\textit{cis})$, *cis*-izomer pobuđuje se učinkovitije, izomerizira putem tripletnog stanja pa će u konačnoj smjesi porasti udio *trans*-izomera.



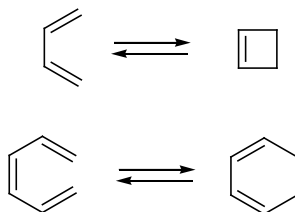
Shema 4. Fotosenzibilizirana izomerizacija alkena

8.2. Usklađene reakcije

Kod usklađenih reakcija cijepanje veza i nastajanje novih veza odvija se istodobno, bez uključenosti intermedijera.

8.2.1. Elektrocikličke reakcije

Kod elektrocikličkih reakcija zatvaranja prstena (shema 5.) nova σ veza formira se između krajeva konjugiranog π sustava. Reakcija se može odvijati i u suprotnom smjeru tako da možemo govoriti i o elektrocikličkom otvaranju prstenova.

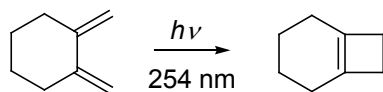


Shema 5.

Te reakcije mogu se odvijati fotokemijski i termički. Termičke reakcije favorizirat će termodinamički stabilnije produkte, dok će kod fotokemijske reakcije sastav

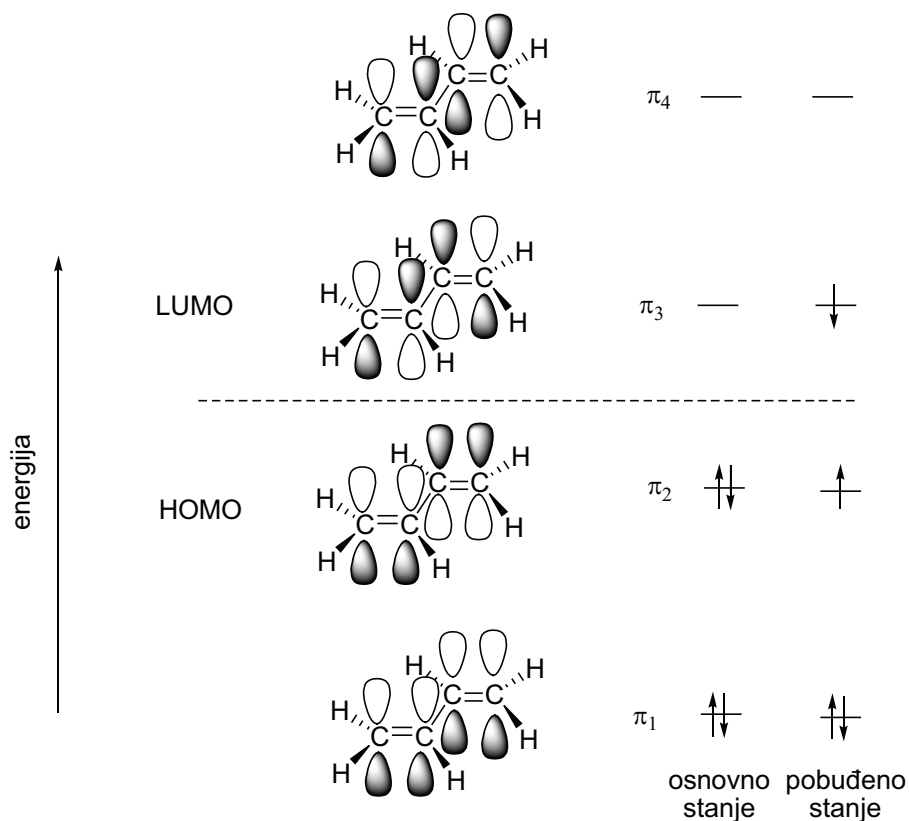
fotostacionarnog stanja odrediti primijenjena valna duljina. To znači da će u elektrociklizaciji prevladavati produkt koji ne apsorbira na primijenjenoj valnoj duljini.

Prikazani konjugirani dien osvjtljavanjem daje ciklobuten koji ne apsorbira na primijenjenoj valnoj duljini (**shema 6**).



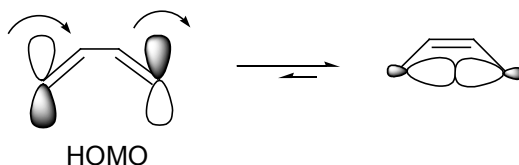
Shema 6.

Fotokemijska elektrociklizacija je stereospecifična, kao i termička, ali su ta dva načina zatvaranja prstena međusobno suprotna u stereokemijskom smislu. Stereospecifičnost reakcije može se objasniti analizom orbitalne simetrije. Uzmimo prvo za primjer najjednostavniji konjugirani alken buta-1,3-dien. Na **slici 51**, prikazane su četiri molekulske orbitale butadiena nastale preklapanjem p atomskih orbitala.



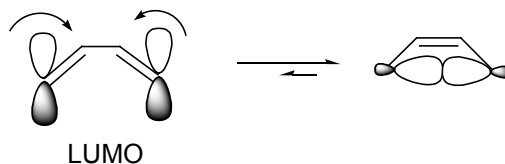
Slika 51. Formiranje π molekularnih orbitala iz p-orbitala buta-1,3-diena

Sada razmotrimo nastajanje veze između krajnjih ugljikovih atoma, tj. krajnjih orbitala znajući da se reakcija može odvijati samo preklapanjem orbitala istog predznaka. Ovaj pristup naziva se teorijom graničnih orbitala. Kod termičke ciklizacije razmatramo HOMO orbitalu, tj. π_2 . Da bi se preklopile krajnje orbite iste faze, orbitalni režnjevi moraju se zakrenuti u istom smjeru. Takav način zakretanja, s obzirom na osi dvostrukih C=C veza, naziva se konrotatorni način (slika 52.).



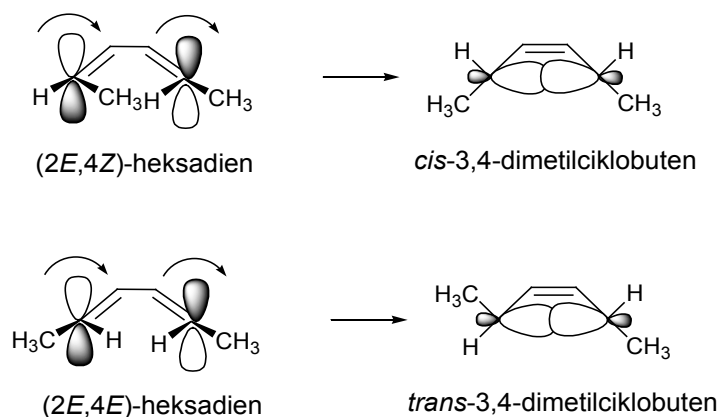
Slika 52. Konrotatorno preklapanje orbitalnih režnjeva

Kod fotokemijske ciklizacije razmatramo LUMO orbitalu jer je pobuđivanjem jedan elektron prešao u π_3 . Sada ova orbitala postaje najviša okupirana MO (HOMO). Da bi došlo do formiranja veze orbitalni režnjevi moraju se zakrenuti u suprotnim smjerovima. Takav način, pri kojem se rotacije odvijaju u suprotnim smjerovima, naziva se disrotatorno preklapanje (slika 53.).



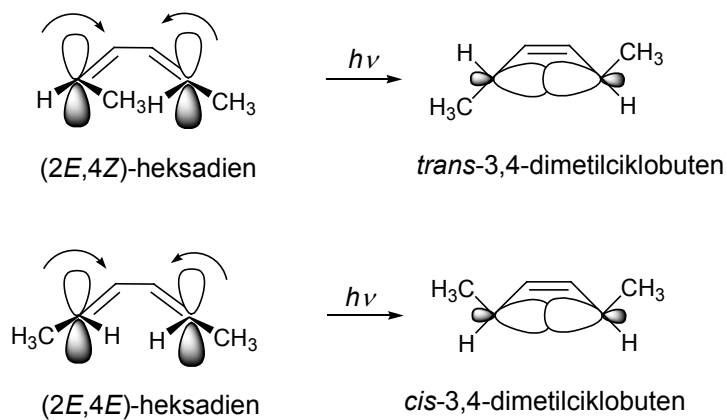
Slika 53. Disrotatorno preklapanje orbitalnih režnjeva

Ako su na atomima uključenim u nastajanje nove veze prisutni supstituenti i oni se moraju zakretati. Supstituirani buta-1,3-dien termički zatvara prsten konrotatornim načinom pa će *2E,4Z*-heksadien dati *cis*-ciklobuten, a *2E,4E*-heksadien *trans*-ciklobuten (shema 7.).



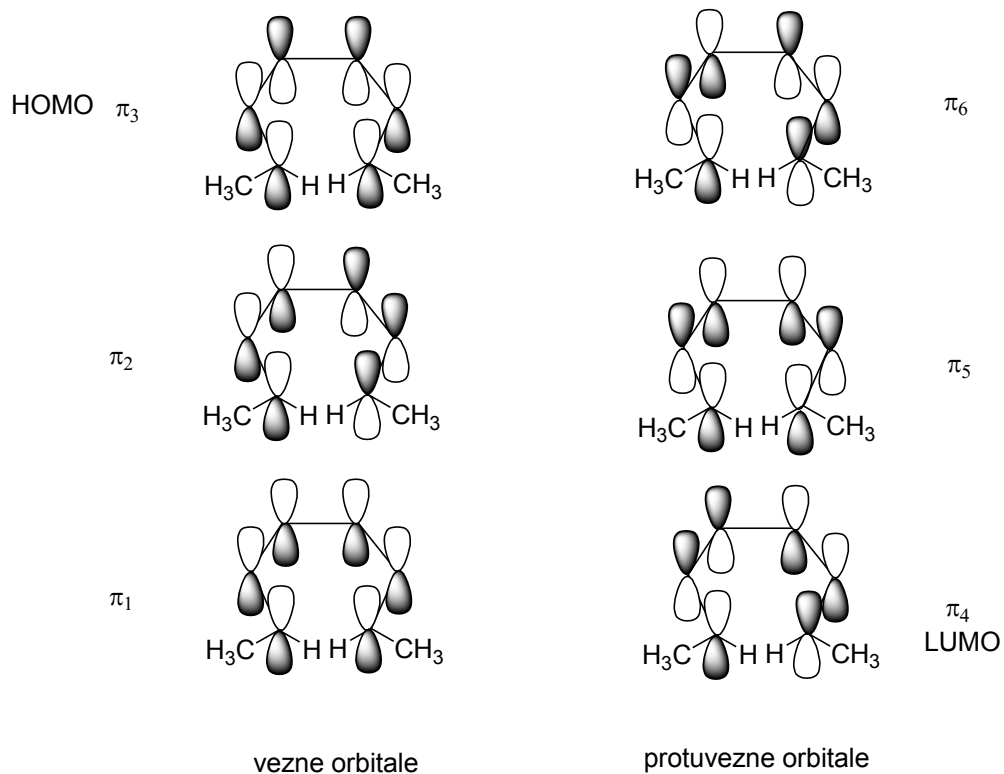
Shema 7. Termička elektrociklizacija heksadiena

Fotokemijsko zatvaranje prstena 2*E*,4*Z*-heksadiena odvijat će se disrotatorno što će dati *trans*-ciklobuten, dok će iz 2*E*,4*E*-heksadiena nastati *cis*-ciklobuten (shema 8.).



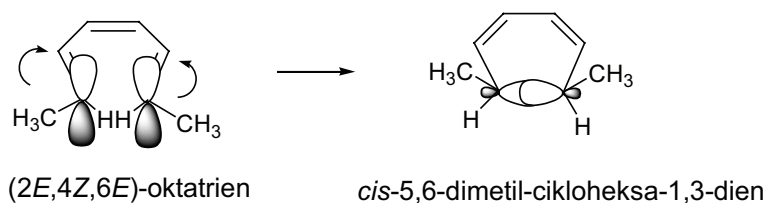
Shema 8. Fotokemijska elektro ciklizacija heksadiena

Vidimo da orbitalna simetrija može objasniti stereokemiju reakcije. Razmotrimo sada termičko zatvaranje prstena kod heksatrienskog derivata, 2*E*,4*Z*,6*E*-oktatriena (slika 54.).



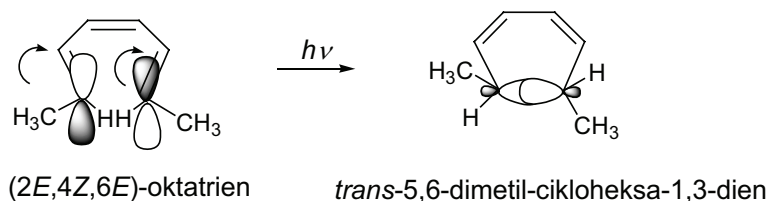
Slika 54. Formiranje π molekularnih orbitala iz p orbitala okta-2,4,6-triena

U ovakvom spoju koji sadrži tri konjugirane π veze, HOMO orbitala osnovnog stanja posjeduje ravninu simetrije (slika 54), što znači da će zatvaranje prstena biti disrotatorno. Disrotatornim zatvaranjem prstena obje metilne skupine pomiču se ili prema dolje ili prema gore pa nastaje *cis*-produkt (slika 55.).



Slika 55. Termička elektrociklizacija (2*E*,4*Z*,6*E*)-okta-2,4,6-triena

U fotokemijskim uvjetima HOMO orbitala je simetrična i ima c_2 os (slika 56.) pa se zatvaranje prstena odvija konrotatorno zbog čega se jedna metilna skupina pomiče prema dolje, a druga skupina prema gore pa nastaje *trans*-produkt.



Slika 56. Fotokemijska elektrociklizacija $(2E,4Z,6E)$ -okta-2,4,6-triena

Vidimo da stereokemija elektrocikličke reakcije ovisi o tome kako se prsten zatvara, što opet ovisi o broju konjugiranih π veza i uvjetima reakcije (termička ili fotokemijska). Ova pravila prikazana su u **tablici 5.** i nazivaju se selekcijska pravila ili Woodward-Hoffmannova pravila za elektrocikličke reakcije. Pravila govore o tome je li elektrociklizijsko zatvaranje prstena na određeni način dopušteno ili zabranjeno orbitalnom simetrijom.

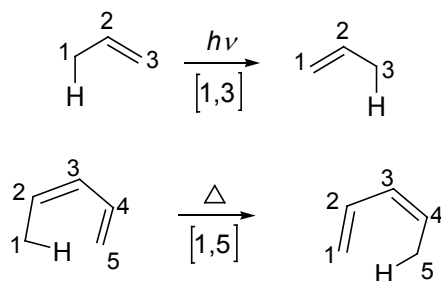
Tablica 5. Selekcijnska pravila za elektrocikličke reakcije

Broj konjugiranih π veza	Reakcijski uvjeti	Način zatvaranja prstena
Paran broj	termički fotokemijski	konrotatorno disrotatorno
Neparan broj	termička fotokemijska	disrotatorno konrotatorno

8.2.2. Sigmatropni pomaci

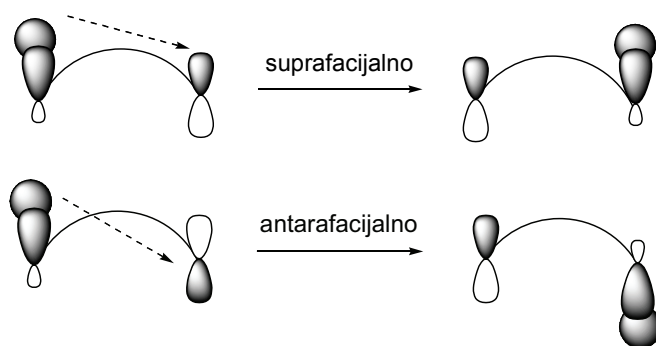
U sigmatropnim pomacima sigma veza migrira s jednog dijela molekule na drugi. Pri tome se jedna σ veza cijepa a druga stvara, dok se π elektroni preraspodjeljuju. Izraz *sigmatropno* dolazi od grčke riječi tropos, što znači promjena pa sigmatropno znači *sigma-promjena*. Sigma veza koja se seli može biti C-H, C-C, C-O/S/N. I elektrocikličke reakcije i sigmatropna pregrađivanja odvijaju se unutar jednog π sustava pa kažemo da su to intramolekulske reakcije.

Sigmatropne reakcije imenuju se tako da se mjesto na kojem sigma veza puca u reaktantu označi brojem 1, a zatim se broji duž ugljikova skeleta do mjesta gdje je nastala nova sigma veza u produktu. Dobivene brojke stavljaju se u uglatu zagradu (**shema 9.**).



Shema 9.

Sigmatropna pregrađivanja su vrsta pericikličkih reakcija – reakcija koje se javljaju kao rezultat preraspodjele elektrona unutar reaktanta. Budući da su to usklađene reakcije, moguće je pomoću orbitalne simetrije predvidjeti dopuštene i zabranjene reakcijske putove. U prijelaznom stanju sigmatropnog pregrađivanja skupina koja se pomiče djelomično je vezana za migracijski početak, a djelomično za migracijski završetak. Dva su načina orbitalnog preklapanja – *suprafacijalno* i *antarafacijalno*. Ako migrirajući atom ili skupina ostaju s iste strane π sustava pomak je suprafacijalan, a ako se premjeste na suprotnu stranu π sustava u odnosu na početni položaj pomak je antarafacijalan (slika 57.). Prijelazno stanje je prstenaste strukture pa je antarafacijalni pomak nemoguć kada je prsten male ili srednje veličine (šest ili manje atoma).



Slika 57. Suprafacijalno i antarafacijalno preklapanje

U tablici 6. prikazana su selekcijska pravila za sigmatropne pomake. U sigmatropnim reakcijama uzimamo u obzir broj parova elektrona koji sudjeluju u reakciji što uključuje i σ elektrone i π elektrone. Tako kod [1,3] pomaka u reakciji

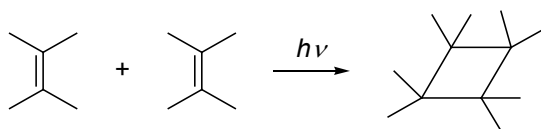
sudjeluje jedna σ veza i jedna π veza, tj. dva para elektrona. Kod [1,5] pomaka sudjeluje jedan par σ elektrona i dva para π elektrona, tj. ukupno tri para.

Tablica 6. Selekcijiska pravila za sigmatropne pomake

Broj parova elektrona koji sudjeluju u reakciji	Reakcijski uvjeti	Način preklapanja
Paran broj ([1,3], [1,7])	termički fotokemijski	antarafacijalno (samo kod velikih prstenova) suprafacijalno
Neparan broj ([1,5])	termički fotokemijski	suprafacijalno antarafacijalno (samo kod velikih prstenova)

8.3. Fotocikloadicijske reakcije

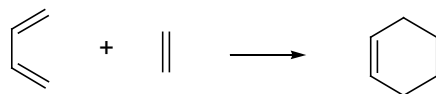
Cikloadicijske reakcije su one u kojima nastaje prsten adicijom jednog reaktanta s π elektronima na drugi reaktant s π elektronima (**shema 10.**). Kod većine cikloadicija nastaju dvije nove σ veze te svaki od reaktanata gubi svoju π vezu, kao što je na primjer reakcija između dva alkena koji daju ciklobutan.



Shema 10.

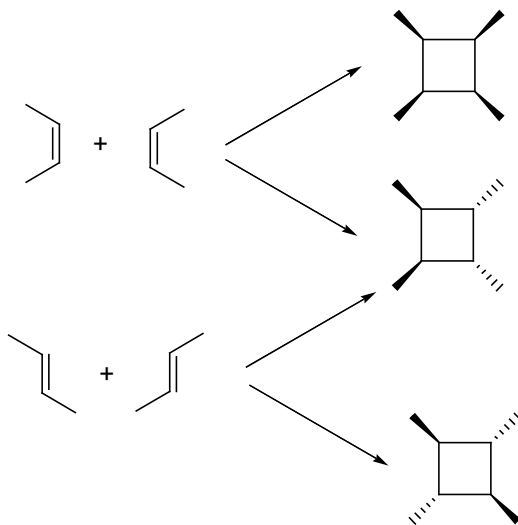
Reakcije cikloadicije razvrstavaju se prema broju π elektrona svake skupine koja sudjeluje u nastajanju novog prstena. Najčešće fotokemijske cikloadicije su [2+2]. Prikazana reakcija je [2+2] cikloadicija jer u nastajanju ciklobutanskog prstena sudjeluju 2 π elektrona jednog alkena i 2 π elektrona drugog alkena. U ovim reakcijama jedan je reaktant u osnovnom stanju, a drugi u pobuđenom stanju. U [4+2] cikloadiciji (**shema 11.**) nastaje šesteročlani prsten iz jednog reaktanta koji sadrži 4 π elektrona i drugog reaktanta s 2 π elektrona, kao što je primjer reakcije konjugiranog diena i alkena, no ta reakcija cikloadicije je termički

dopuštena i fotokemijski je zabranjena reakcija, odnosno moguća je samo uz antarafacijalni način preklapanja orbitala.



Shema 11.

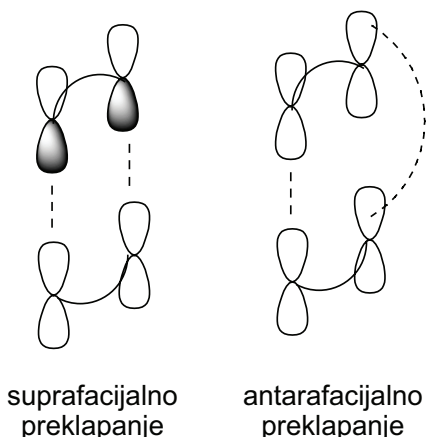
Većina cikloadicijskih reakcija odvija se usklađenim mehanizmom. Takve reakcije su stereospecifične i odvijaju se uz zadržavanje orbitalne simetrije pa i za njih vrijede selekcijska pravila. Primjer je dimerizacija but-2-ena, koja daje stereospecifične produkte očekivane kod usklađenih reakcija. Reakcija se odvija tako da pobuđena molekula but-2-ena u singletnom $^1(\pi,\pi^*)$ stanju reagira s drugom molekulom but-2-ena koja je u osnovnom stanju. U nastalim dimerima zadržana je geometrija alkena jer su nove veze nastale suprafacijalno-suprafacijalnom adicijom.



Shema 12.

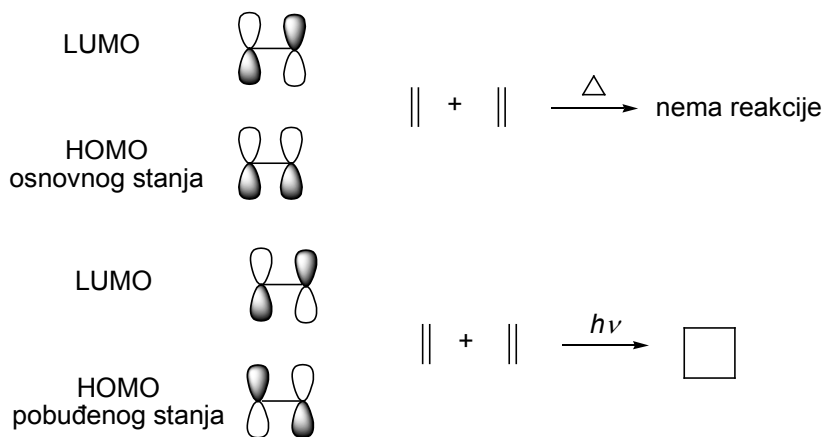
Kod stvaranja σ veza u cikloadicijskim reakcijama mora doći do preklapanja graničnih orbitala reaktanata. Razmatrat ćemo HOMO orbitalu jednog reaktanta i LUMO orbitalu drugog reaktanta jer između njih dolazi do prelaska elektrona (svejedno od kojeg reaktanta, promatramo HOMO odnosno LUMO orbitalu). Dva su načina preklapanja orbitala (slika 58.) kod usklađenih reakcija:

- suprafacijalno: kada obje σ veze nastaju s iste strane π sustava i
- antarafacijalno: kada σ veze nastaju sa suprotnih strana π sustava.



Slika 58. Preklapanje orbitala kod usklađenih reakcija

U slučajevima nastajanja malih i srednjih prstenova (6 i manje C atoma), preklapanje mora biti suprafacijalno zbog geometrijskih ograničenja. Termička [2+2] cikloadicija nije moguća jer suprafacijalno preklapanje nije simetrijski dopušteno, a antarafacijalno nije moguće zbog premalog prstena. Međutim, reakcija se može odvijati fotokemijski jer se HOMO orbitala pobuđenog stanja može preklapati s LUMO orbitalom alkena u osnovnom stanju (slika 59.).



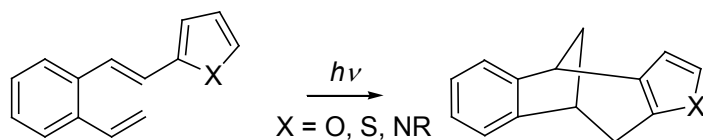
Slika 59. Woodward-Hoffmannova analiza graničnih molekulskih orbitala

Selekcijska pravila za usklađene cikloadicijske reakcije dana su u **tablici 7**.

Tablica 7. Seleksijska pravila za cikloadicijske reakcije

Broj π veza koje sudjeluju u reakciji	Reakcijski uvjeti	Način preklapanja
Paran broj	termički fotokemijski	antarafacijalno (samo kod velikih prstenova) suprafacijalno
Neparan broj	termička fotokemijska	suprafacijalno antarafacijalno (samo kod velikih prstenova)

Ako se alkeni prevedu u tripletno stanje uz pomoć senzibilizatora, stvaranje novih σ veza odvijat će se biradikaliskim mehanizmom pa te reakcije nisu stereospecifične. Fotocikloadicije mogu biti i intramolekulske (**shema 13.**), kada se obje skupine koje sudjeluju u formiranju cikloadukta nalaze unutar iste molekule:⁵

Shema 13. Intramolekulska [2+2]-fotocikloadicija praćena 1,3-pomakom vodika⁵

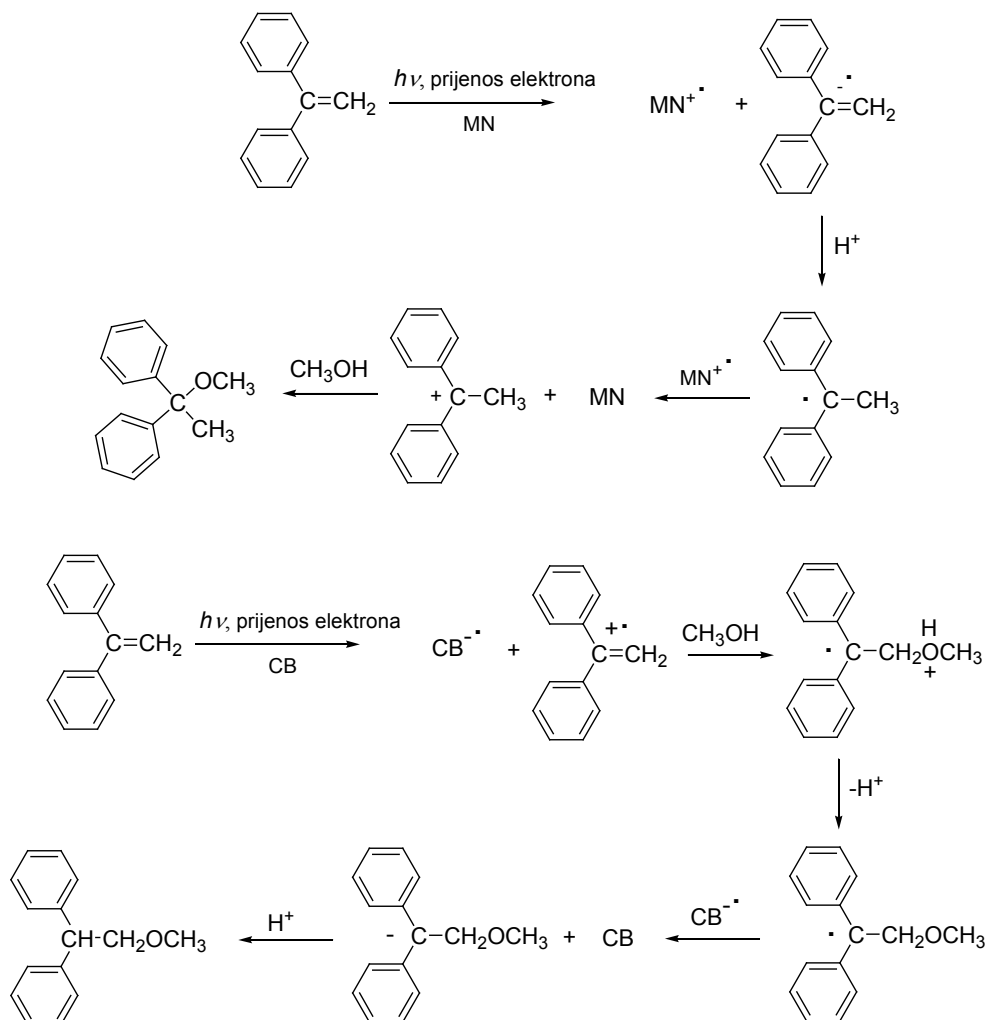
8.4. Adicijske reakcije

Tipična reakcija alkena u osnovnom stanju je elektrofilna adicija na dvostruku vezu, koja često zahtijeva kiseli katalizator te daje Markovnikovljev produkt. Jedna od takvih reakcija je adicija alkohola na alkene.

Alkeni mogu i u pobuđenom stanju reagirati adicijskom reakcijom s alkoholima, vodom itd., iz singletnog stanja. S_1 stanje je obično polarizirano dok T_1 nije, odnosno S_1 stanje se često miješa sa S_2 stanjem koje ima izraziti zwitterionski ka-

⁵ (a) Šindler-Kulyk, M.; Špoljarić, L. i Marinić, Ž., *Heterocycles* 29 (1989) 679-682. (b) Škorić, I.; Basarić, N.; Marinić, Ž. i Šindler-Kulyk, M., *Heterocycles* 55 (2001) 1889-1896. (c) Basarić, N.; Marinić, Ž. i Šindler-Kulyk, M., *J. Org. Chem.* 68 (2003) 7524-7527. (d) Vidaković, D.; Škorić, I.; Horvat, M.; Marinić, Ž. i Šindler-Kulyk, M., *Tetrahedron* 64 (2008) 3928-3934.

rakter. Stoga se alken može u pobuđenom stanju protonirati (postaje bazičniji), a podložan je i napadu nukleofila. Kod fotoadicija nisu potrebni kiseli katalizatori kao kod adicija u osnovnom stanju. U nekim slučajevima zapravo dolazi do *fotoinduciranog prijenosa elektrona* (shema 14.) s elektron-donora (1-metoksinaftalena, MN) na alken ili s alkena na elektron-akceptor (*p*-cijanobenzoat, CB). Provodimo li adiciju metanola na 1,1-difeniletenu, Markovnikovljev produkt ćemo dobiti uz upotrebu elektron-donorskog senzibilizatora 1-metoksinaftalena te nisu potrebni protoni kiseline. Upotrebom *p*-cijanobenzoata kao elektron-akceptorskog senzibilizatora nastat će anti-Markovnikovljev adicijski produkt.

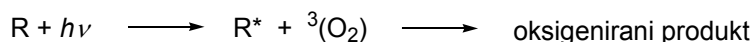


Shema 14. Fotokemijska adicija alkohola na alkene

8.5. Fotooksidacija

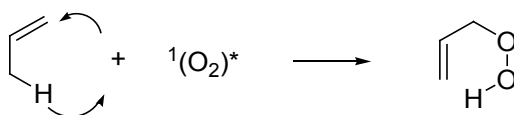
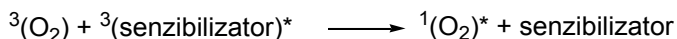
Reakcije fotooksidacije su one u kojima pobuđena molekula donora prenosi elektron na molekulu akceptora. U njima može sudjelovati kisik kao oksidacijsko sredstvo, ali to može biti i neki drugi oksidans.

Kada molekularni kisik sudjeluje kao oksidacijsko sredstvo u fotopotaknutoj oksidaciji organskih supstrata reakcija se naziva *fotooksigenacija*. Kisik može sudjelovati u fotokemijskim reakcijama u osnovnom stanju i u pobuđenom stanju pa postoje dva različita reakcijska puta. Osnovno stanje molekulskoga kisika je tripletno stanje ($^3\text{O}_2$). Najniže pobuđeno stanje je singletno ($^1\text{O}_2$) stanje. U prvoj vrsti fotooksigenacije fotokemijski nastali radikali reagiraju s kisikom u osnovnom stanju ($^3\text{O}_2$), pri čemu nastaju peroksidni radikali koji dalje reagiraju do konačnih produkata.



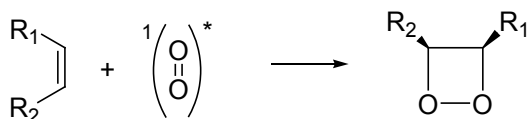
Uz upotrebu senzibilizatora procesom prijenosa energije kisik se lako prevodi u singletno ($^1\text{O}_2$) stanje. Najčešće se kao senzibilizatori koriste bojila koja apsorbiraju u vidljivom području pa nije ni potrebno primjenjivati ultraljubičasto zračenje (porfirini, metilensko modri, bengalski roza, itd.), čime je izbjegnuta i apsorpcija od strane organskog supstrata kao i nastalog produkta.

Singletni kisik je reaktivna, kratkoživaća molekula koja lako oksidira nezasićene organske spojeve. Kada singletni kisik reagira s alkenom koji sadrži alilni vodik kao produkt nastaje hidroperoksid (**shema 15.**).



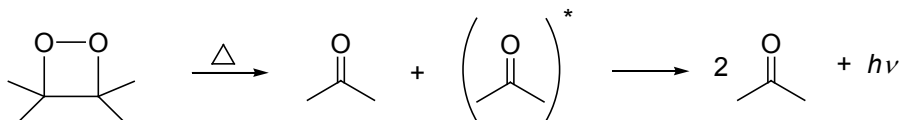
Shema 15.

Alkeni bez alilnog vodika reagiraju sa singletnim kisikom [2+2] cikloadicijskom reakcijom, pri čemu nastaju 1,2-dioksetani (**shema 16.**).



Shema 16.

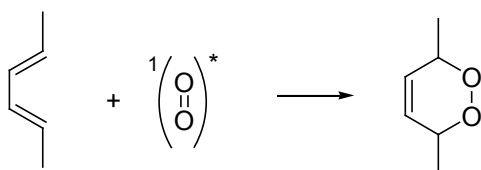
Oni se dalje mogu cijepati do karbonilnih spojeva (shema 17.).



Shema 17.

Termičkom razgradnjom dioksetana nastaju dva karbonilna spoja od kojih je jedan u pobuđenom stanju. Povratak u osnovno stanje praćeno je emisijom svjetla. Proces u kojem se tijekom kemijske reakcije energija oslobađa u obliku elektromagnetnog zraćenja naziva se *kemiluminiscencija*.

Kada konjugirani dieni reagiraju sa singletnim kisikom, [4+2] cikloadicijom nastaju 1,4-endoperoksidi (shema 18.).



Shema 18.

Reakcije oksigenacije su vrlo korisne u organskoj sintezi jer se mogu dobiti razni funkcionalizirani produkti do kojih se ne može doći termičkim reakcijama. Reakcije sa singletnim kisikom dio su važnih procesa kao što su razgradnja polimera, atmosferska fotokemija i fotodinamička terapija.

Preporučena literatura

Više o fotokemiji alkena i alkina potražiti u: Klan, P. i Wirz, J., *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, stranice 227-273, Wiley, Chichester, 2009.; Turro, N. J., Ra-

mamurthy V. i Scaiano J. C., *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, stranice 705-800, University Science Books, California, 2010.

Više o orbitalnim simetrijama potražiti u Anslyn, E. V. i Dougherthy, D. A., *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, USA, 2005.

Više o elektrociklizijskim reakcijama i primjeni diariletena potražiti u: Irie, M., *Chem. Rev.* 100 (2000) 1685–1716.; Arai, T. i Tokumaru, K., *Chem. Rev.* 93 (1993) 23–39.

Više o singletnom kisiku u organskoj sintezi može se naći u: Zamadar, A. i Greer, A., *Singlet Oxygen as a Reagent in Organic Synthesis* u: *Handbook of Synthetic Photochemistry*, Albini, A. i Fagnoni, M. (Eds.), poglavlje 11, Wiley VHC Weinheim, 2010.; Griesbeck, A. G., El-Idreesy, T. T., Adam, W. i Krebs, O. u *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, Horspool W. M. i Lenci F. (Eds.), 2nd Edition, poglavlje 8, CRC Press, Boca Raton, 2004.

Više o fotopregrađivanju alkena potražiti u: Kropp, P. J. u *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, Horspool W. M. i Lenci F. (Eds.), 2nd Edition, poglavlje 13, CRC Press, Boca Raton, 2004.

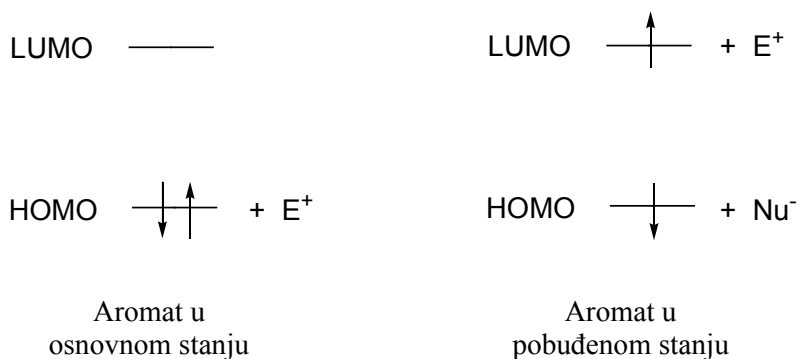
Više o fotokemijskoj izomerizaciji cikloalkena potražiti u: Mori, T. i Inoue, Y., u *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, Horspool W. M. i Lenci F. (Eds.), 2nd Edition, poglavlje 16, CRC Press, Boca Raton, 2004.

Više o cikloadicijskim reakcijama pročitati u: Hoffmann N. u: *Handbook of Synthetic Photochemistry*, Albini, A. i Fagnoni, M. (Eds.), poglavlje 5, Wiley VHC Weinheim, 2010.; Mueller, F. i Mattay, J., *Chem. Rev.* 93 (1993) 99-117.

9. Reakcije aromatskih spojeva

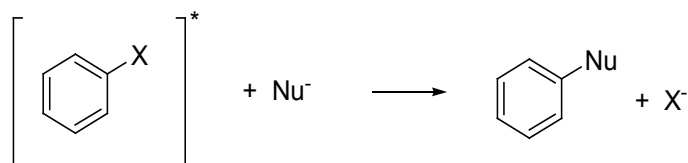
9.1. Nukleofilne aromatske supstitucije

Tipična reakcija aromatskih spojeva u osnovnom stanju je *elektrofilna aromatska supstitucija*. Aromatski prstenovi su bogati elektronima pa su podložni napadima elektrofila, dajući u konačnici ponovno aromatski spoj preko arenijeva intermedijera. Osvjetljavanjem aromatskog prstena, elektron prelazi iz HOMO orbitale u LUMO orbitalu te su obje orbitale napola popunjene (slika 60.). Sada je HOMO orbitala podložna napadu nukleofila pa će položaj supstitucije na aromatskom prstenu ovisiti o elektronskoj gustoći HOMO orbitale. Elektron iz LUMO orbitale može djelovati kao nukleofil te se reagirati s elektrofilom.



Slika 60. HOMO i LUMO orbitala aromata u osnovnom i pobuđenom stanju

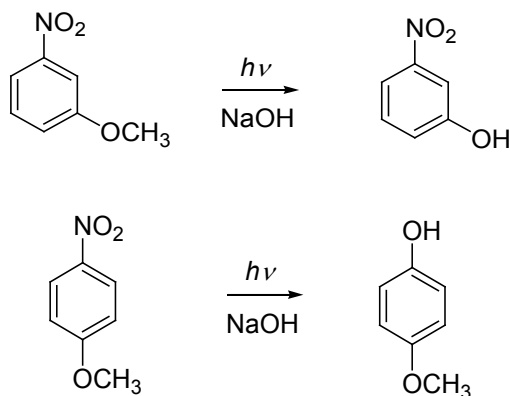
Može se predvidjeti produkt nukleofilne supstitucije izračunom orbitalnih koeficijenata na svakom atomu C.



Shema 19.

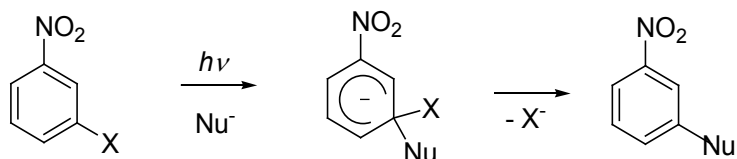
Poznato je najmanje pet mehanizama po kojima se mogu odvijati ove supstitucije (**shema 19.**), a koji će se mehanizam odvijati ovisi o položaju i prirodi supstituenata na aromatskom prstenu, o nukleofilu i o otapalu.

Razmotrimo nekoliko primjera različitih mehanizama. Kada se 3-nitroanisol osvjetli u prisutnosti NaOH nastaje 3-nitrofenol, dakle izlazna skupina je metoksi-skupina. Osvjetljavanjem 4-nitroanisola nastaje tek malo produkta supstitucije metoksi-skupine, a glavni produkt je 4-metoksifenol (**shema 20.**). Nukleofil preferira onaj ugljikov atom koji je najsiromašniji elektronima pa selektivnost supstitucije u prvoj reakciji možemo objasniti elektronskom gustoćom.



Shema 20.

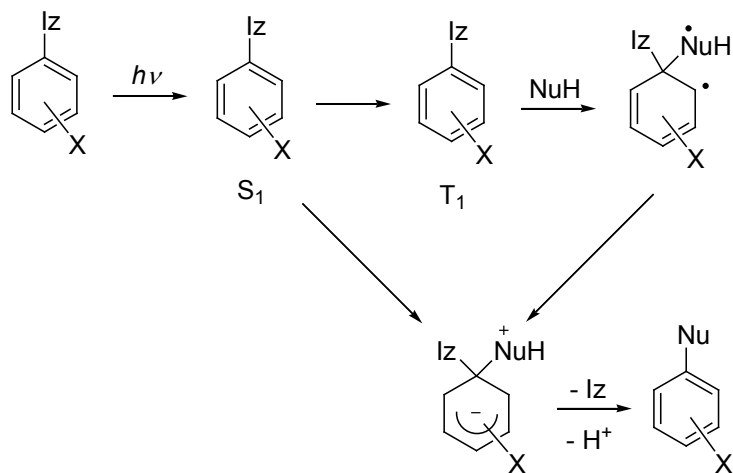
Kod pobuđenog 3-nitroanisola najmanja elektronska gustoća je u *meta*-položaju s obzirom na nitro-skupinu, a kako je metoksi-skupina bolja izlazna skupina od hidridnog iona (H), dolazi do zamjene metoksi-skupine s ulaznom (-OH) skupinom (**shema 21.**). Ova reakcija odvija se ionskim međuproduktom. Za ovu reakciju vrijedi pravilo *meta*-usmjeravanja nitro-skupine.



Shema 21.

Kada je 4-nitroanisol supstrat u fotokemijskoj reakciji s NaOH, glavni produkt je onaj u kojem je $-\text{NO}_2$ izlazna skupina. Sada više ne vrijedi pravilo *meta*-usmjeravanje nitro-skupine i ova reakcija se odvija drugim mehanizmom.

Općenito, različiti tijek fotokemijskih reakcija aromatskih spojeva možemo objasniti uz prikaz općenitih mehanizama reakcije. Na prvoj shemi u nastavku dan je prikaz $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}^*$ mehanizma reakcije nukleofilne fotosupstitucije aromatskog spoja koji, osim dobre izlazne skupine Iz, sadrži i elektron-odvlačeću skupinu X. Zahvaljujući strukturi tako disupstituiranoga aromatskog derivata, primarni fotokemijski stupanj reakcije podrazumijeva napad nukleofila Nu na singletno ili tripletno pobuđeno stanje početnog aromata. Preko nastalog biradikala (samo u slučaju postojanja T_1) te zwitteriona, izlaskom Iz nastaje produkt fotosupstitucije (**shema 22.**).

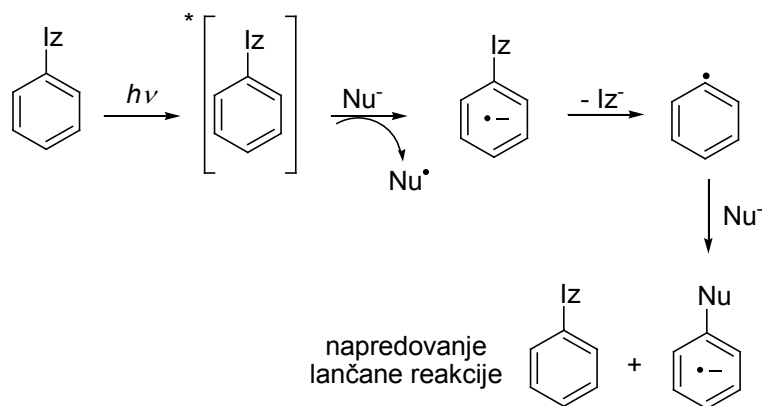


Iz = izlazna skupina; X = elektron-odvlačeća skupina; Nu = nukleofil

Shema 22. Mehanizam $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}^*$ reakcije

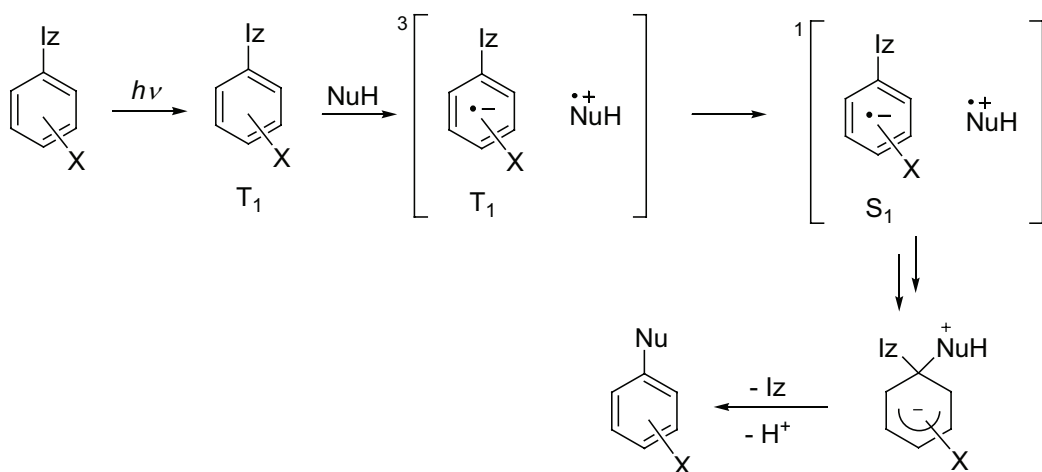
Mehanizam fotosupstitucije $\text{S}_{\text{NR}}-\text{Ar}^$ tipa, čiji opis slijedi, specifičan je za monosupstituirane aromate koji imaju relativno dobru izlaznu skupinu (Iz) kao sup-*

stituent. Dolazi do *prijenosa elektrona (et – electron transfer)* s nukleofila (Nu) na pobuđenu molekulu aromatskog spoja u prvom stupnju reakcije uz nastajanje radikal-aniona (**shema 23**). Zatim slijedi gubitak izlazne skupine radi nastajanja aromatskog radikala te adicija jakog nukleofila na taj aromatski radikal i nastajanje novog radikal-aniona sa supstituiranim nukleofilom. Prijenosom elektrona s tog radikal-aniona na novu neutralnu početnu molekulu aromata nastaje novi radikal-anion koji sadrži izlaznu skupinu i reakcija se lančano nastavlja. Za razliku od prethodno opisanog S_NAr^* mehanizma reakcije nukleofilne fotosupstitucije, ovdje je nužno koristiti jaki nukleofil jer nema elektron-odvlačeće skupine X koja osiromašuje elektronima aromatsku jezgru kako bi i slabiji nukleofili mogli reagirati.



Shema 23. Mehanizam $S_{NR}Ar^*$ fotosupstitucije

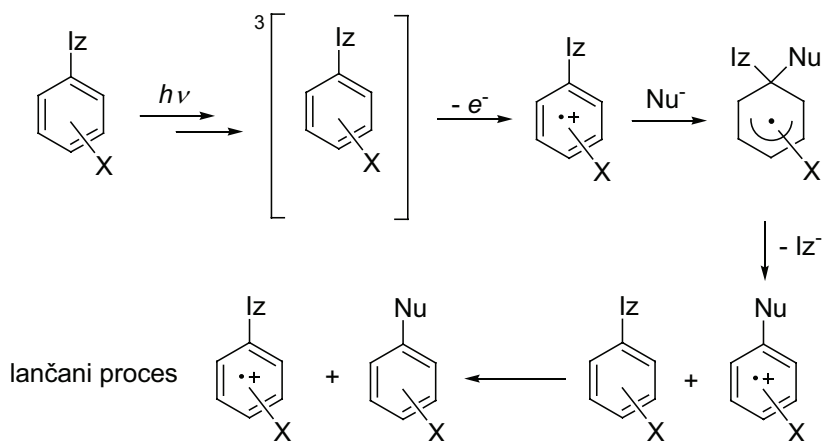
$S_N(et)Ar^*$ mehanizmom fotosupstitucije reagiraju supstituirani aromatski derivati koji su pobuđivanjem skloni prijeći u tripletno stanje T_1 međusustavnim križanjem. U prvom stupnju reakcije dolazi do prijelaza elektrona s molekule nukleofila na početnu molekulu aromata i time nastaje radikal-ionski par (jedan radikal-anion i jedan radikal-kation, **shema 24**). Međusustavnim križanjem radikal-ionski par prelazi u singletno pobuđeno stanje, nakon čega dolazi do adicije radikal-kationa na najpovoljniji negativniji dio aromatskog prstena. Izlaskom dobre izlazne skupine i deprotoniranjem dobiva se kao konačni fotosupstituirani aromatski produkt.



Iz = izlazna skupina; X = elektron-odvlačeća skupina; Nu = nukleofil

Shema 24. Mehanizam $S_N(et)Ar^*$ fotosupstitucije

Nukleofilna supstitucija $S_{NR}+Ar^*$ tipa karakteristična je za aromatske derivate koji uz izlaznu skupinu imaju na prstenu supstituiranu elektron-donorsku skupinu, čime je elektronska gustoća prstena povećana. U prvom stupnju dolazi do fotoionizacije gubitkom elektrona iz pobuđene molekule koja se nalazi uglavnom u tripletnom stanju te nastaje radikal-kation na koji će se adirati jaki nukleofil dajući aromatski radikal (shema 25.). Izlaskom izlazne skupine nastaje novi radikal-kation koji prelaskom elektrona s elektronima bogate nove molekule aromatskog spoja daje produkt nukleofilne fotosupstitucije uz prvobitni radikal-kation te se na taj način lančana reakcija nastavlja.



Iz = izlazna skupina; X = elektron-donorska skupina; Nu = nukleofil

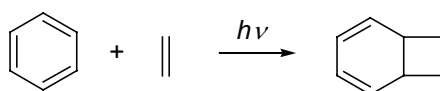
Shema 25. Nukleofilna supstitucija $S_{NR}+Ar^*$ tipa

9.2. Fotoadicije i fotocikloadicije

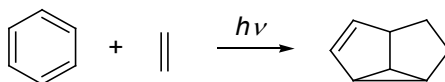
Aromatski spojevi regiraju i u fotocikloadicijama. Kada se na aromatski spoj adira alken nastaju zanimljive bicikličke i tricikličke strukture.

Tri su osnovne vrste adicije alkena na pobuđeni benzenski prsten: 1,2-(*ortho*)-fotocikloadicija, 1,3-(*meta*)-fotocikloadicija i 1,4-(*para*)-fotocikloadicija (**shema 26.**). Dok su prva dva načina adicije zastupljena, *para*- ili foto-Diels-Alderova cikloadicija se rijetko javlja. Koja će od prve dvije vrste adicije prevladati ovisi o elektron-donorskim i elektron-odvlačućim svojstvima početnih spojeva.

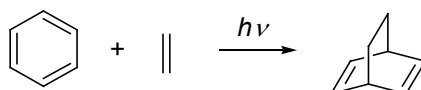
ortho-fotocikloadicija



meta-fotocikloadicija

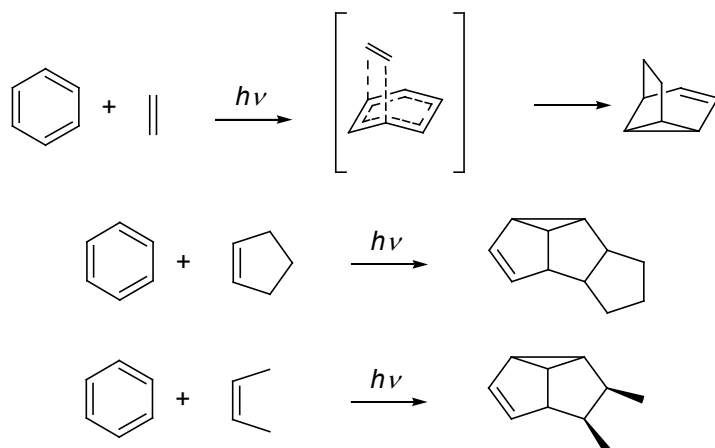


para-fotocikloadicija



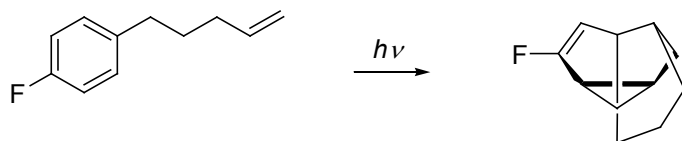
Shema 26.

Kada se radi o jednostavnim molekulama alkena koje nisu ni bogate elektrolima niti osiromašene, najzastupljeniji način je 1,3-fotocikloadicija u kojoj nastaje triciklički produkt u kojem su fuzionirana dva peteročlana i jedan tročlani prsten. Mehanizam ove reakcije se najčešće tumači interakcijom alkena u osnovnom stanju s aromatom u S_1 pobuđenom stanju, vjerojatno preko intermedijernog ekscipleksa (**shema 27.**).



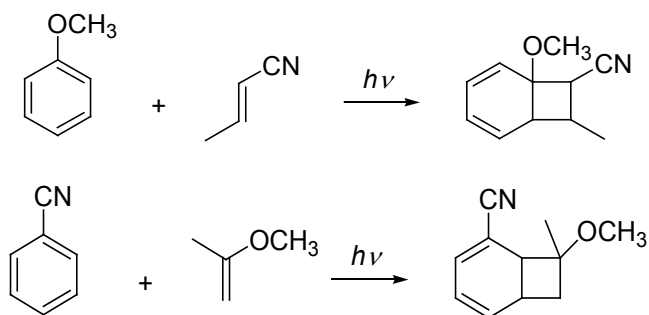
Shema 27.

Reakcija se može odvijati i intramolekulskim mehanizmom (shema 28.):⁶



Shema 28.

Kada alken sadrži elektron-donorsku skupinu, a aromatski prsten elektron-odvlačeću ili obrnuto, prevladavat će *ortho*-adicija (shema 29.).

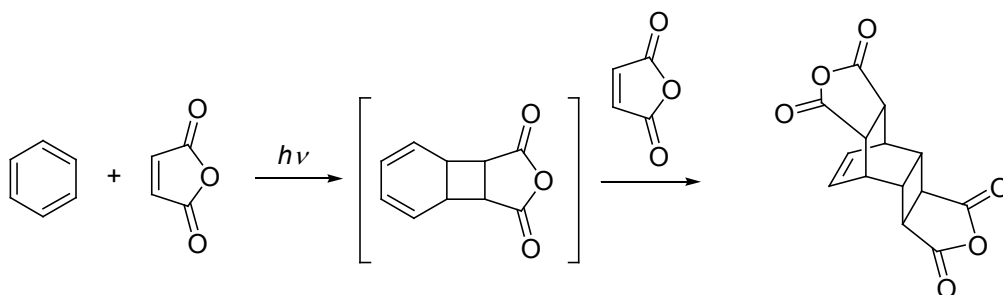


Shema 29.

Jedna od najpoznatijih *ortho*-fotocikloadicija je ona između benzena i maleinskog anhidrida (shema 30.), alkena siromašnog elektronima. Reakcija je zani-

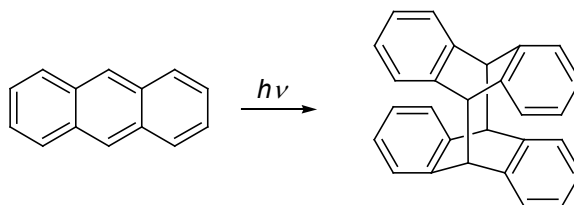
⁶ Ellis-Davies, G. C. R. i Cornelisse, J., *Tetrahedron Letters* 26 (1985) 1893-1896.

mljiva jer nakon početne *ortho*-fotocikloadicije dolazi do Diels-Alderove reakcije između početnog fotoproducta koji sadrži buta-1,3-dienski dio i druge molekule maleinskog anhidrida, dienofila.



Schema 30.

Osim alkena i aromatski spojevi mogu dimerizirati (shema 31.). Njihovi π elektroni mogu reagirati [2+2] ili [4+4] cikloadicijom. Većina objavljenih fotodimerizacija odvija se iz S_1 stanja dozvoljenom [4+4] cikloadicijom. Najstarija poznata fotodimerizacija je ona molekule antracena. 1,4-cikloadicijom na položajima 9 i 10 obiju molekula, nastaje fotodimerni produkt.⁷

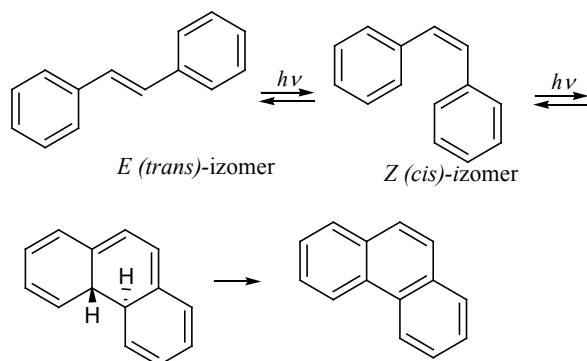


Schema 31.

⁷ Becker, H. D., *Chem. Rev.* 93 (1993) 145-172.

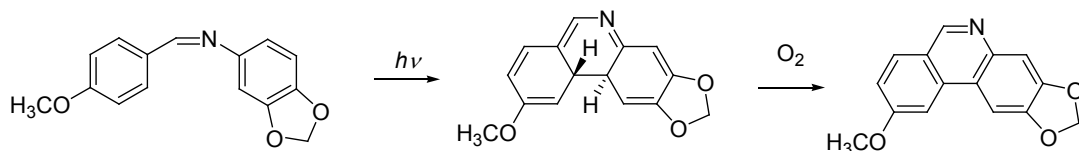
9.3. Elektrocikličke reakcije

U prethodnom poglavlju je opisano kako sustavi sa 6π elektrona mogu reagirati u elektrociklizacijama. Kada su dva aromatska prstena dio heksatrienskog sustava, kao što je slučaj kod stilbena, obje fenilne skupine sudjeluju u ciklizaciji. Osvjetljavanjem stilbena u razrijeđenim otopinama (u koncentriranim otopinama prevladava dimerizacija) nakon početne *cis/trans* izomerizacije, 6π elektrocikličkim zatvaranjem prstena iz *cis*-stilbena nastaje dihidrofenantren (**shema 32.**). Simetrijski dopuštena ciklizacija *cis*-stilbena (heksa-1,3,6-dien) je konrotatorna formirajući *trans*-izomer dihidrofenantrena.



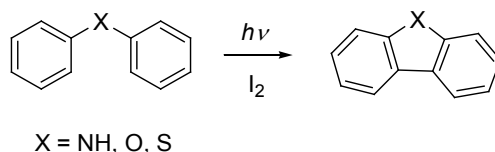
Shema 32.

Nastali dihidrofenantren lako se prevede u fenantren u oksidativnim uvjetima, npr. dodatkom joda ili u prisutnosti kisika. Ove reakcije su se pokazale zgodne za sintezu velikog broja policikličkih aromatskih i heteroaromatskih spojeva. Na primjer, osvjetljavanje imina u **shemi 33.** daje elektrociklizacijom fenantridinski derivat.



Shema 33.

Ako je usamljeni elektronski par heteroatoma dio π sustava, kao što je to slučaj kod difenilamina (difeniletera i difeniltiofena) prikazanog na **shemi 34**, elektrociklizacijom nastaju karbazoli,⁸ dibenzofurani i dibenzotiofeni.⁹



Shema 34.

Preporučena literatura

Više o fotokemiji aromatskih spojeva potražiti u: Klan, P. i Wirz, J., *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, stranice 274-292, Wiley, Chichester, 2009.; Turro, N. J., Ramamurthy V. i Scaiano J. C., *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, stranice 847-924, University Science Books, California, 2010.

Više o fotokemijskoj aromatskoj supstituciji može se naći u: Karapire, C. i Icli, S. u *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, Horspool W. M. i Lenci F. (Eds.), 2nd Edition, poglavlje 37, CRC Press, Boca Raton, 2004.; Mizuno, K., *Photochemistry of aromatic compounds* (poglavlje 38), u *Photochemistry*, Albini, A. (Ed.), 2010, stranice 168-209.

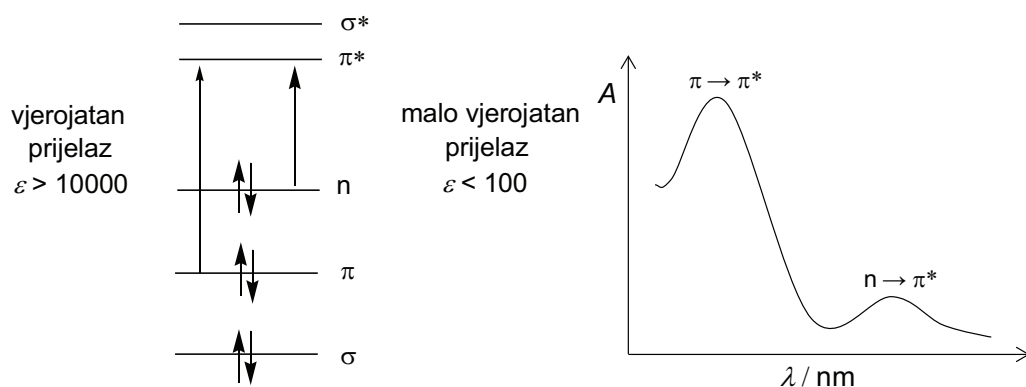
Više o ciklizaciji stilbena i njegovih derivata može se naći u: Gilbert, A. u *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, Horspool W. M. i Lenci F. (Eds.), 2nd Edition, poglavlje 33, CRC Press, Boca Raton, 2004.

⁸ Grellmann, K.-H.; Sherman, G. M. i Linschitz, H., *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1881-1882.

⁹ (a) Zeller, K.-P. i Petersen, H., *Synthesis* (1975) 532-533.; (b) Zeller, K.-P. i Berger, S., *J. Chem. Soc., Perkin II* (1977) 54-58.

10. Fotokemija karbonilnih spojeva

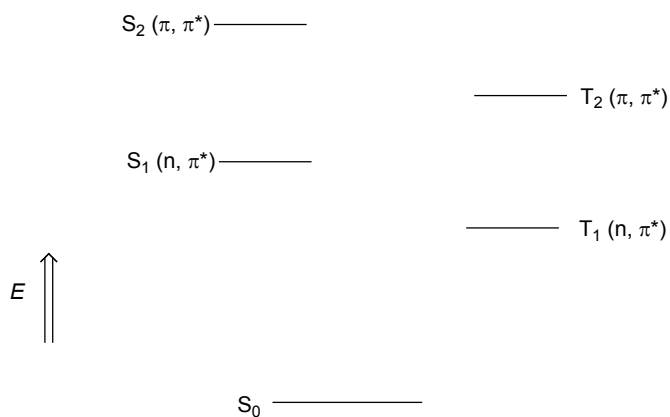
Reakcije aldehida i ketona u pobuđenom stanju ovisit će o tome koje se funkcionalne skupine nalaze uz karbonilnu skupinu, odnosno radi li se o alkilnim ili arilnim aldehydima i ketonima. Susjedne skupine utječu na prirodu najnižega pobuđenog stanja pa prema tome i na fotokemiju i fotofiziku. Zbog prisutnosti kisika u karbonilnim spojevima dvije su vrste prijelaza iz osnovnog u pobuđeno stanje, $n\pi^*$ prijelaz i $\pi\pi^*$ prijelaz. Prijelaz elektrona iz n-orbitale u π^* orbitalu manje je vjerojatan pa se ova apsorpcijska vrpca često niti ne vidi u spektru (**slika 61.**). Vjerojatnost za $\pi\pi^*$ prijelaz je mnogo veća, zbog boljeg preklapanja uključених orbitala pa je pripadajuća apsorpcijska vrpca jača ($\epsilon > 10^4$).



Slika 61. Elektronski prijelazi (vjerojatan i malo vjerojatan prijelaz) i apsorpcijski spektar karbonilnog spoja

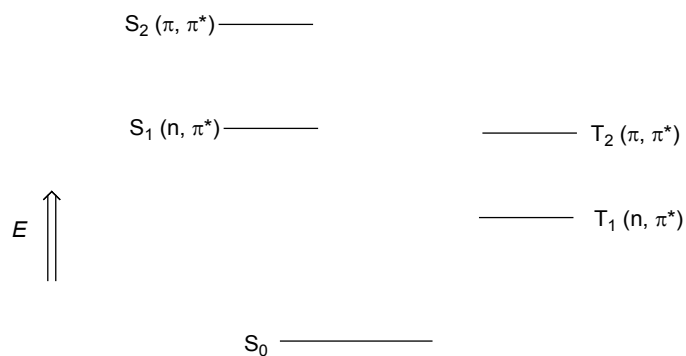
Svako singletno stanje ima i odgovarajuće tripletno stanje pa kod karbonilnih spojeva postoje i $^3(n\pi^*)$ i $^3(\pi\pi^*)$ pobuđena stanja. Kod alifatskih ketona (**slika 62.**) razlika između $^1(n\pi^*)$ i $^1(\pi\pi^*)$ stanja je velika, a isto vrijedi i za tripletna stanja.

Prema tome, reakcije kod alifatskih ketona odvijaju se iz najnižih pobuđenih stanja, a to su $^1(n\pi^*)$ ili $^3(n\pi^*)$. Zbog energijskih razlika između ova dva stanja međusustavno križanje $S_1 \rightarrow T_1$ je sporo, što ne znači nužno i da je neučinkovito.



Slika 62. Poredak energijskih stanja kod alifatskih ketona

Uvođenjem dodatnih π elektrona, kao što je kod aromatskih ketona (slika 63.), $^1(n\pi^*)$ i $^1(\pi\pi^*)$ stanja postaju bliža. Tripletno $\pi\pi^*$ stanje postaje bliže singletnom $n\pi^*$ stanju pa su međusustavna križanja učinkovita (selekcijaska pravila). Ovakvi aromatski ketoni najčešće se koriste kao tripletni senzibilizatori.

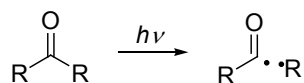


Slika 63. Poredak energijskih stanja kod aromatskih ketona

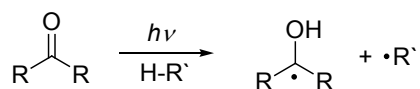
Kod nekih aromatskih ketona tripletno $\pi\pi^*$ stanje može biti niže od tripletnog $n\pi^*$, što ovisi o prirodi arilne skupine. O rasporedu tripletnih stanja ovisit će učinkovitost međusustavnog križanja pa će kod aromatskih ketona s najnižim tripletnim stanjem $\pi\pi^*$ prirode, međusustavno križanje biti manje učinkovit proces (izborna pravila).

Kako će karbonilni spojevi reagirati, ovisi o strukturi spoja, a tri glavne vrste reakcija su:

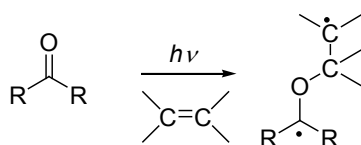
1. α -cijepanje: homolitičko cijepanje R-CO veze



2. Apstrakcija vodika



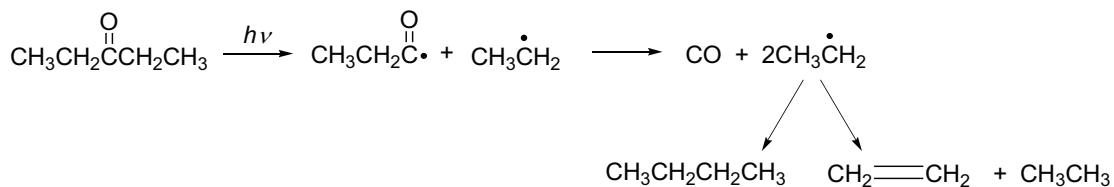
3. Adicija karbonilne skupine na dvostruku C=C vezu



10.1. Norrishova fotoreakcija tipa I (Reakcija α -cijepanja)

Homolitičkim cijepanjem veze između karbonilnog i α -ugljika nastaju radikali, acilni i alkilni. Što će biti konačni produkti reakcije α -cijepanja ovisi o tome kako nastali radikali dalje reagiraju, a najčešće reakcije su dekarbonilacija, disproporcionacija i ponovna kombinacija radikala.

Tako dekarbonilacijom acilnog radikala u plinskoj fazi iz molekule izlazi CO, a nastaje novi alkilni radikal koji se dalje može disproporcionirati ili kombinirati (shema 35.).



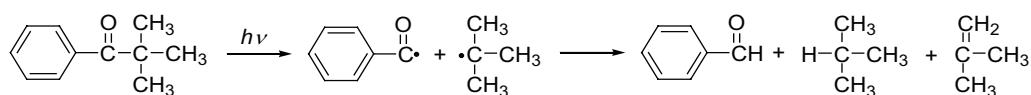
Shema 35.

Da je keton osvjetljava u otopini, nastali početni alkilni i acilni radikali ponovno bi se kombinirali dajući polazni spoj.

Kod asimetričnih ketona favorizirano je α -cijepanje s one strane koja vodi do stabilnijeg radikala. Poredak stabilnosti radikala je sljedeći:

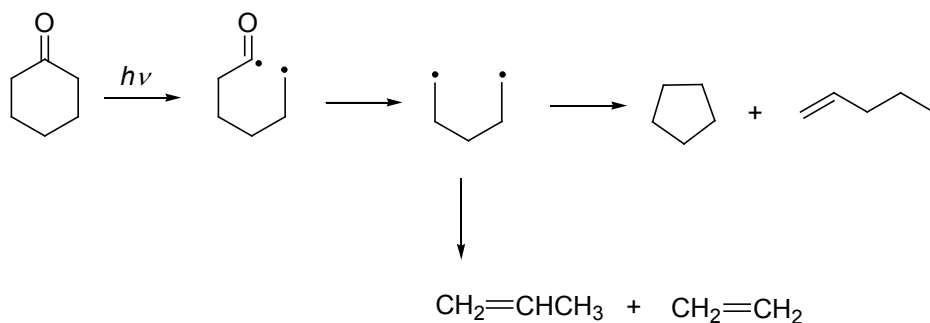
benzilni \approx alilni > tercijarni > sekundarni > primarni > metilni \approx vinilni

Na primjer, cijepanje *tert*-butil-fenil-ketona (**shema 36.**) odvijat će se na α -vezi koja povezuje *tert*-butilnu skupinu s karbonilnom jer nastaje tercijarni radikal koji je stabilniji od fenilnog.¹⁰ Tercijarni radikali dalje se disproporcioniraju te kao produkti nastaju alken i alkan.



Shema 36.

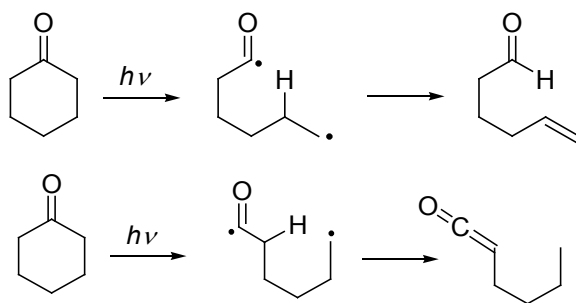
α -cijepanjem zasićenih cikličkih ketona u prvom koraku nastaje biradikal koji se može dekarbonilirati ili disproporcionirati. Izlaskom molekule CO iz acilnog radikala nastaje novi biradikal koji se ciklizira ili cijepa (**shema 37.**). Učinkovitost dekarbonilacije ovisi o stabilnosti nastalog radikala.



Shema 37.

Druga mogućnost je da prvotno nastali biradikal unutrašnjom disproporcionacijom daje aldehid ili keten. Keten se uz dodatak alkohola prevodi u karboksilnu kiselinu, odnosno ester (**shema 38.**).

¹⁰ Lewis, F. D. i Magyar, M. G., *J. Org. Chem.* 37 (1972) 2102.

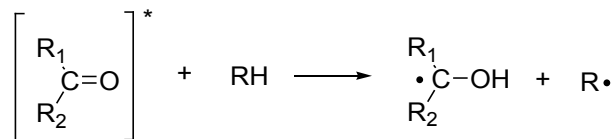


Shema 38.

Osvjetljavanjem karboksilnih kiselina valnim duljinama ispod 250 nm dolazi do dekarboksilacije, izlaska ugljikova dioksida. Cijela studija je načinjena na nizu feniloctenih kiselina koje se dekarboksiliraju, što se pokazalo izuzetno zanimljivim kod lijeka ketoprofena (ali tu se više ne radi o Norrishovoj reakciji).

10.2. Apstrakcija vodika

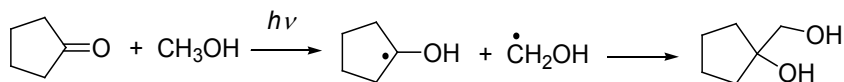
U prisutnosti molekule koja može donirati atom vodika, aldehidi i ketoni apstrahiraju vodik, nakon čega slijede sekundarne reakcije koje vode do konačnih produkata (shema 39).



Shema 39.

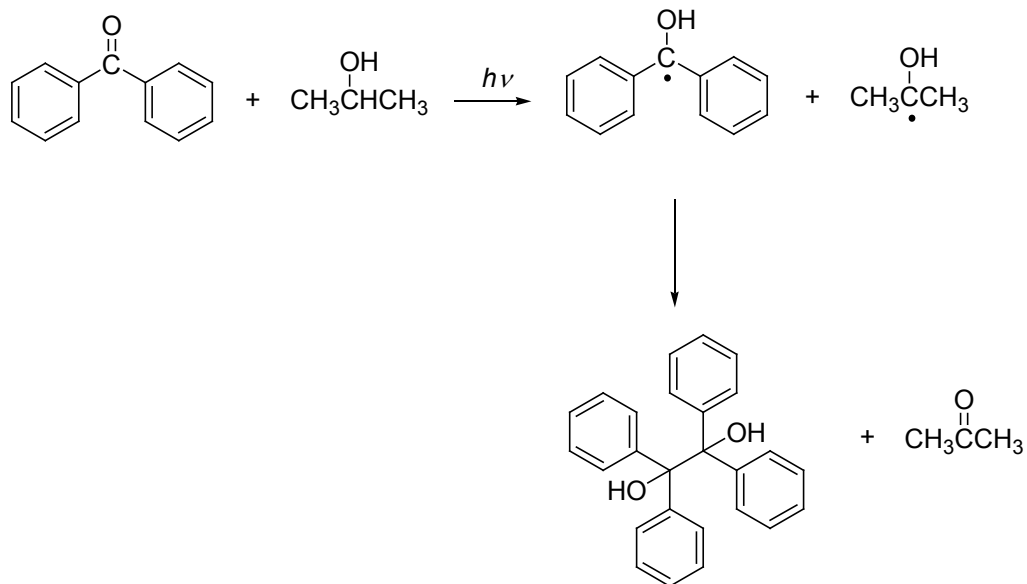
Apstrakcijom vodika na C=O skupinu formira se nova O-H veza i nastaje ketilni radikal, a nastali radikali vode do konačnih produkata jednim od sljedećih reakcijskih putova:

a) radikali nastali nakon fotokemijske apstrakcije vodika kombinacijom daju konačni fotoadiციjski produkt (shema 40.):



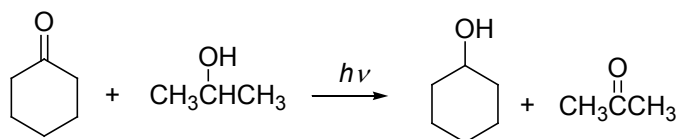
Shema 40.

b) dimerizacijom ketilnog radikala nastaje pinakol (**shema 41.**):



Shema 41.

c) ketilni radikal može apstrahirati još jedan atom vodika, što daje konačno fotoredukcijski produkt (**shema 42.**):



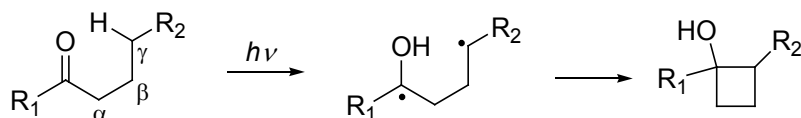
Shema 42.

Za fotoredukciju karbonilnih spojeva koriste se razni H-donori kao što su amini, alkoholi, ugljikovodici, fenoli itd. Posljedica mogućnosti ovakve reakcije H-apstrakcije je ta da se brojna otapala ne smiju koristiti u fotokemiji karbonilnih spojeva, a među njima su i etanol, dietil-eter i tetrahidrofuran.

10.3. Norrishova fotoreakcija tipa II (Intramolekulska apstrakcija γ -vodika)

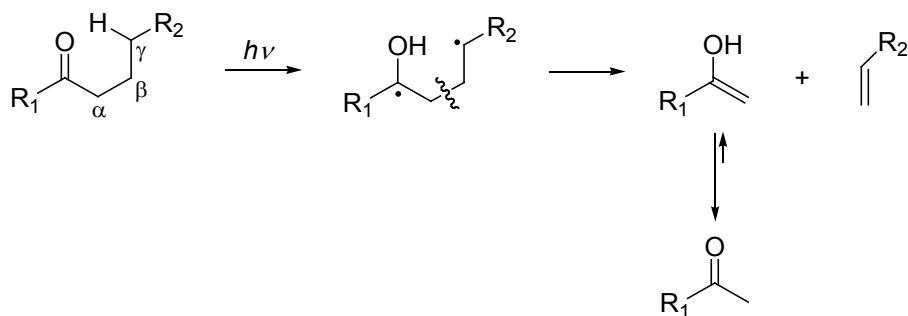
Kod brojnih ketona koji sadrže vodik u γ -položaju dolazi do intramolekulske reakcije apstrakcije vodika, pri čemu nastaje 1,4-biradikal. Nastali biradikal najčešće se ciklizira ili cijepa u β -položaju.

Kada 1,4-biradikal ciklizira nastaje ciklobutanol. Ova reakcija nastajanja ciklobutanola, nakon γ -apstrakcije vodika, naziva se Norrish-Yangova reakcija (shema 43.).



Shema 43.

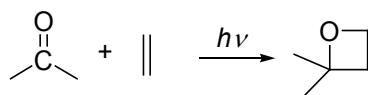
Cijepanjem β -veze (C2-C3 veze) u biradikalu nastaju alken i enol koji brzo izomerizira u keton (shema 44.). Budući da se od početnoga ketona dobiva opet kao produkt keton, ali s manje C-atoma, reakcija spada u fotoeliminaciju i naziva se Norrishova fotoreakcija tipa II.



Shema 44.

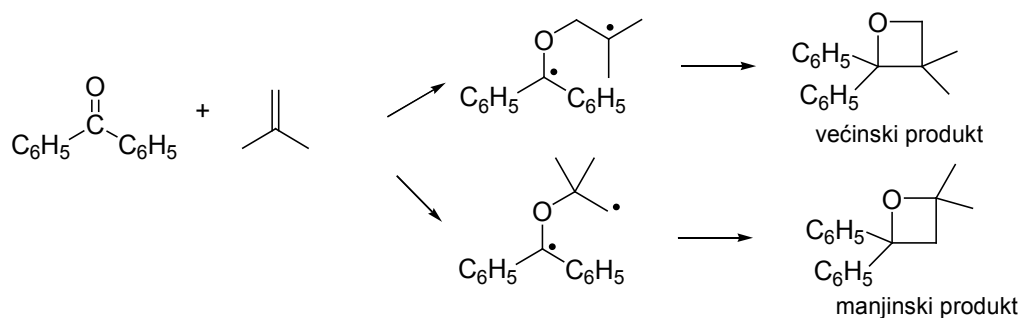
10.4. Fotocikloadicijske reakcije

Osvjetljavanjem karbonilnih spojeva UV zrakama dolazi do $n \rightarrow \pi^*$ prijelaza, pri čemu elektron iz neveznoga elektronskog para s kisika prelazi u π^* orbitalu zbog čega kisik ostaje s jednim elektronom manje. S ovakvim elektrofilnim karakterom u pobuđenom stanju na kisik se može adirati nezasićeni spoj, što u konačnici vodi do nastajanja oksetana (**shema 45.**). Ova cikloadicijska reakcija naziva se Paternò-Büchijeva reakcija, a spada u širu klasu reakcija fotokemijske [2+2]-cikloadicije. Postoje dva mehanizma nastajanja oksetana, a ovise o tome provodi li se reakcija s elektronski bogatim ili siromašnim alkenima. U nastavku je opisan slučaj s elektronski bogatim alkenima kada alken dolazi u interakciju s n-orbitalom i prvo nastaje C-O veza.



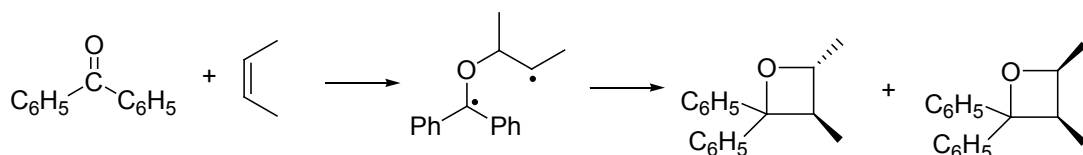
Shema 45.

U prvom stupnju adicijom nezasićenog spoja u osnovnom stanju na kisik iz pobuđene karbonilne skupine nastaje 1,4-biradikal koji ciklizira u oksetan. Koja će orijentacija adicije biti prevladavajuća, ovisi o stabilnosti nastalih biradikala pa će glavni produkt biti onaj nastao iz orijentacije koja daje stabilniji 1,4-biradikal (**shema 46.**).



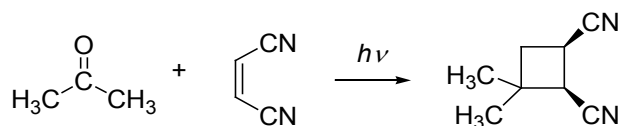
Shema 46.

Reakcije pobuđenih karbonila mogu se odvijati preko singletnog ili preko tripletnog stanja. Ako 1,4-biradikal nastaje preko tripletnog stanja karbonila i alkena bogatog elektronima (**shema 47.**), vrijeme života tripletnog 1,4-biradikala je dovoljno dugo da veza u biradikalnom intermedijeru može rotirati zbog čega se stereokemija početnog alkena gubi. Reakcija nije stereospecifična i u konačnici nastaje smjesa dva izomerna oksetana.



Shema 47.

Alken s elektron-odvlačećim skupinama (kao što je cijano-supstituirani alken) reagira potpuno drugačije od alkena koji su bogati elektronima. Reakcija se odvija preko ekscipleksa pobuđenoga singletnog stanja ¹(n,π*) ketona i alkena te je cjelokupan proces stereospecifičan (**shema 48.**). Ovaj proces je više tipičan za alkilne ketone jer je kod arilnih međusustavno križanje toliko brzo da se reakcija ne može odvijati iz singletnog stanja.



Shema 48.

Preporučena literatura

Više o fotokemiji karbonilnih spojeva potražiti u: Klan, P. i Wirz, J., *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, stranice 293-339, Wiley, Chichester, 2009.; Turro, N. J., Ramamurthy V. i Scaiano J. C., *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, stranice 629-704, University Science Books, California, 2010.

Više o Norrishovoj fotoreakciji tipa I i II može se naći u: Wagner, P. J. i Klan, P. u *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, Horspool W. M. i Lenci F. (Eds.), 2nd Edition, poglavlje 52, CRC Press, Boca Raton, 2004.; Hasegawa, T. u *Handbook of Organic Photochemistry and*

Photobiology, Horspool W. M. i Lenci F. (Eds.), 2nd Edition, poglavlje 55, CRC Press, Boca Raton, 2004.; Dunkin, I. R. (Ed.). *Photochemistry*, RSC, Cambridge, UK, 2007.

Više o nastajanju oksetana i stereokontroli reakcija potražiti u: Griesbeck, A. G. i Bondock, S. u *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, Horspool W. M. i Lenci F. (Eds.), 2nd Edition, poglavlja 59 i 60, CRC Press, Boca Raton, 2004.

11. Primjena fotokemije

Brojni prirodni procesi temelje se na fotokemijskim reakcijama. Tako su za evoluciju atmosfere u ovakvom sastavu kakva je danas naveliko odgovorne fotokemijske reakcije. Kisik i njegov fotokemijski produkt ozon prisutni u atmosferi štite zemljinu površinu od ultraljubičastih zraka koje bi inače utjecale na nukleinske kiseline i proteine pa ne bi bio ni moguć život na Zemlji. Ni sam proces proizvodnje kisika, fotosinteza, ne bi tekao bez fotona. Nadalje, fotokemijske reakcije odgovorne su i za osjet vida, a preko njih čovjek u svojoj koži sintetizira vitamin D₃. *Fototerapija* hiperbilirubinemije, žutice kod novorođenčadi, također je važan primjer primjene fotokemijskih reakcija.

Osim u prirodi, fotokemija je pronašla primjenu u brojnim granama moderne znanosti i tehnologije. Jedna od prvih primjena interakcije svjetla i tvari je u fotografiji. Primjena svjetla u tretiranju bolesti te proučavanje utjecaja svjetla na zdravlje spada u interdisciplinarnu granu medicine koja se naziva fotomedicina. Ovdje će biti opisane neke aktualne primjene fotokemije u istraživanjima i tehnologiji.

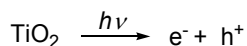
11.1. Fotokemijske tehnike vezane za okoliš

Iako su do danas razvijeni učinkoviti procesi za pročišćavanje i dezinfekciju vode, još uvijek se traže nove tehnike koje će biti učinkovitije i sigurnije za okoliš. Postojeće metode kemijskog tretiranja vode oksidansima imaju brojne nedostatke, kao što je nastajanje štetnih nusprodukata (tretiranje klorom) te visoka cijena (tretiranje ozonom). Kao alternativa tim procesima razvijene su i fotokemijske

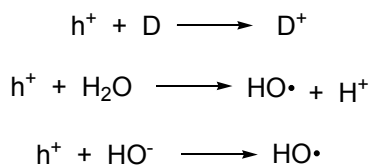
tehnike u koje pripadaju direktno osvjetljivanje te fotokatalitička dezinfekcija. Osvjetljivanje vakuumskim UV zrakama kao i fotokataliza uz TiO_2 uspješno se koriste za obradu onečišćene vode. *Fotokataliza* vodenog medija uz TiO_2 trenutno je najatraktivnije područje istraživanja, ali još uvijek bez upotrebe u velikom mjerilu. Međutim, neke fotokemijske tehnike već su u upotrebi kao što su $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ proces te foto-Fentonov proces.

Kod fotokatalitičkih reakcija svjetlo aktivira supstancu, najčešće poluvodiče TiO_2 i ZnO , koji ubrzavaju reakciju ali ne sudjeluju u njoj. TiO_2 apsorbira UV-A svjetlo (315-400 nm) stvarajući parove elektron-šupljina koji migriraju do međupovršine poluvodič-otopina i reagiraju s adsorbiranim vrstama, akceptorima A i donorima D. Moguće reakcije na međupovršini su: oksidacijska reakcija između šupljine i donora te redukcijska reakcija između elektrona i akceptora.

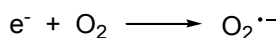
Stvaranje elektrona i šupljine prikazuje se izrazom:



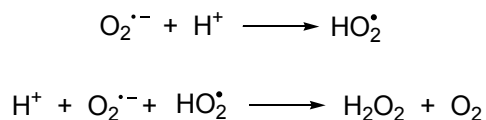
Oksidacijske reakcije između šupljine i donora prikazuju se na sljedeći način:



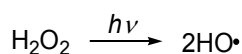
Redukcijske reakcije između elektrona i akceptora, na primjeru molekuskog kisika, izgledaju ovako:



Superoksid-radikal anioni mogu sudjelovati u sljedećim reakcijama:

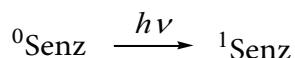


a fotokonverzijom vodikova peroksida nastaje još hidroksi-radikala:



U konačnici, hidroksi-radikali kao vrlo jaka oksidacijska sredstva napadaju molekule organskog onečišćivača te ih u idealnom slučaju razgrađuju do ugljika dioksida i vode. U slučaju procesa dezinfekcije vode, nastali hidroksi-radikali i superoksid-radikal-anioni napadaju staničnu stijenku mikroba nakon čega slijedi uništavanje unutarstaničnih komponenti, što u konačnici rezultira staničnom smrću. Dakle, za odvijanje ovih reakcija potrebne su tri komponente: fotoni odgovarajuće valne duljine, katalizator (poluvodič) te oksidans (najčešće kisik).

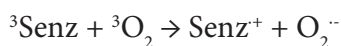
Novija metoda dekontaminacije vode fotokemijskom tehnikom uključuje, pored fotona i kisika, fotosenzibilizator (Senz). Kao najučinkovitiji senzibilizator pokazao se kationski porfirin koji apsorbira u vidljivom području. Ovaj pristup naziva se fotodinamički pristup, odnosno fotodinamički proces. Osvjetljivanjem senzibilizatora prikladnom valnom duljinom dolazi do prijelaza iz osnovnog stanja $^0\text{Senz}$ u pobuđeno singletno stanje $^1\text{Senz}$.



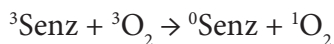
Međusustavnim križanjem (ISC) senzibilizator prelazi u prvo pobuđeno tripletno stanje iz kojeg se odvijaju ključni procesi i to na dva moguća načina.



Prvi način je prijenos vodika ili elektrona između senzibilizatora i supstrata uz nastajanje radikalskih vrsta. Kada je supstrat kisik, nastaje superoksid-radikal-anion:



Drugi način je prijenos energije između $^3\text{Senz}$ i kisika u osnovnom stanju, pri čemu nastaje pobuđeni kisik koji se naziva singletni kisik:

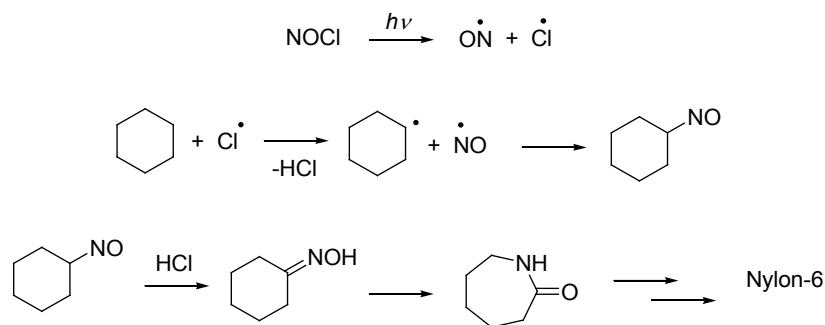


Sve nastale kisikove vrste djeluju kao oksidansi i reagiraju sa stanicama i tkivima dajući fotooksidirane produkte.

11.2. Fotokemijski ključni koraci u organskoj sintezi

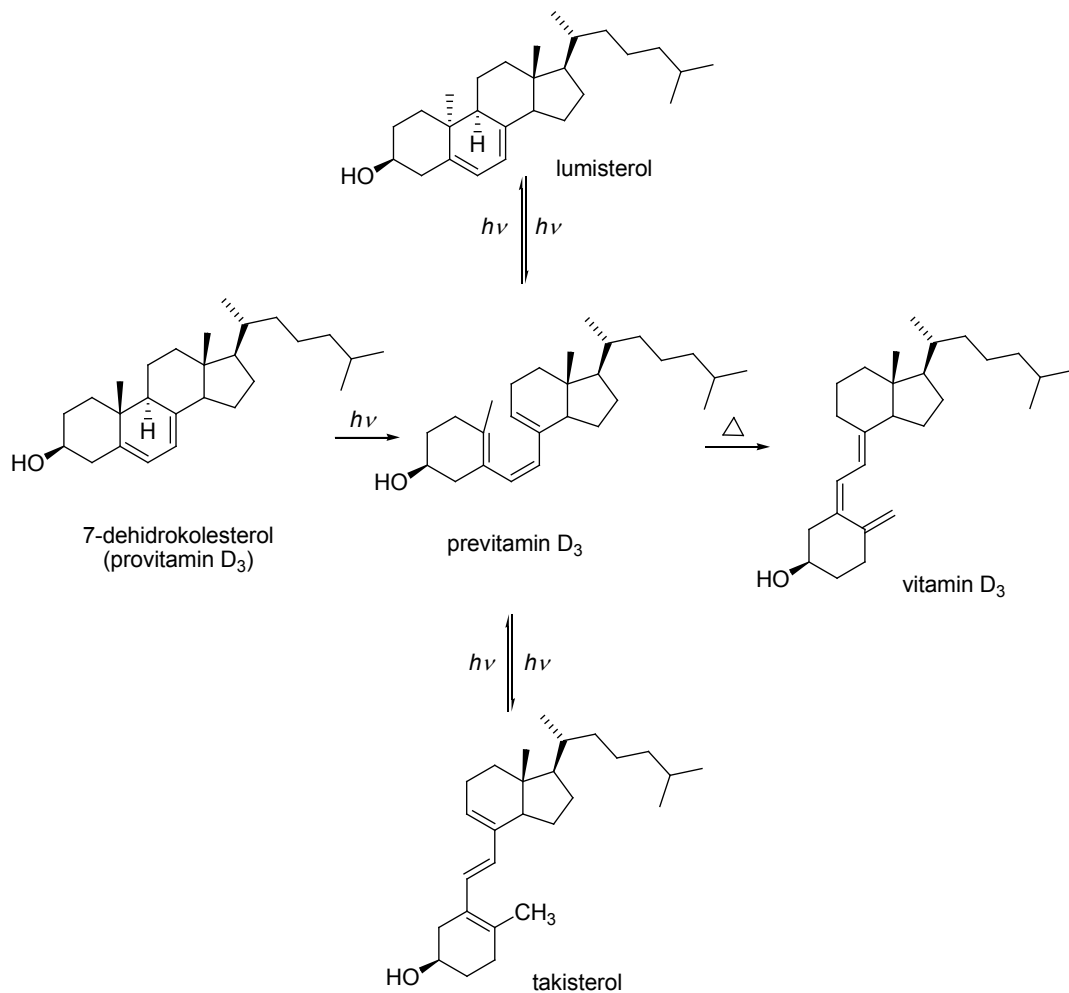
Fotokemijske reakcije slabo su zastupljene u sintezi kemikalija najvjerojatnije zbog cijene energije potrebnog svjetla pa će prednost nad klasičnim termičkim reakcijama imati samo kada daju veće iskorištenje i čistoću produkta, kao što je slučaj kod fotopolimerizacija i fotohalogenacije. Kod fotopolimerizacija svjetlo se koristi za inicijaciju, nakon čega započinje lančana reakcija polimerizacije. Osim što se polimeri mogu sintetizirati upotrebom fotoinicijacije, oni se mogu i modificirati fotokemijskim umrežavanjem.

Drugi primjer industrijskog procesa je reakcija fotonitroziranja u proizvodnji kaprolaktama (**shema 49.**), cikličkog amida koji otvaranjem prstena i adicijom daje polimer Nylon-6. Osvjetljavanjem nitrozil-klorida puca Cl-NO veza, a reakcijama nastalih vrsta s cikloheksanom nastaje prvo oksim te u konačnici kaprolaktam.



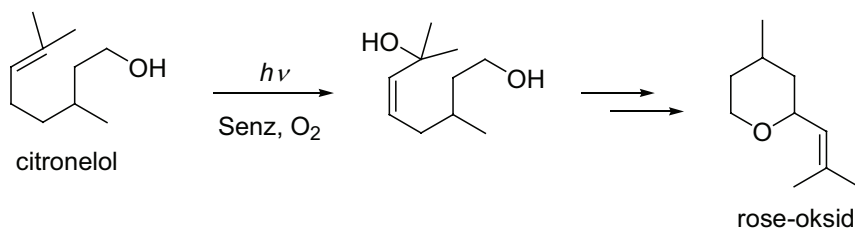
Shema 49.

Preparativna fotokemija našla je mnogo širu upotrebu u proizvodnji finih kemikalija i intermedijera, gdje upotreba svjetla predstavlja samo mali dio u ukupnoj cijeni ovakvih proizvoda. Tako je u proizvodnji vitamina D₃ iz 7-dehidrokolesterola (provitamina D), fotokemijsko konrotatorno otvaranje prstena ključni korak reakcije budući da je u mraku ovaj korak zabranjen zbog pravila orbitalne simetrije (**shema 50.**). Nastali previtamin D₃ [1,7]-sigmatrofnim pregrađivanjem, koje se odvija u termičkim uvjetima, daje vitamin D₃. Sporedne reakcije koje se odvijaju su fotoizomerizacija previtamina u takisterol ili fotoinducirana elektrociklizacija koja daje lumisterol.



Shema 50.

Rose-oksidi, spojevi koji se koriste u proizvodnji parfema, dobivaju se fotokemijskom sintezom. Fotosenzibilizator prijenosom energije stvara singletni kisik koji reagira s dvostrukom vezom citronelola (shema 51).



Shema 51.

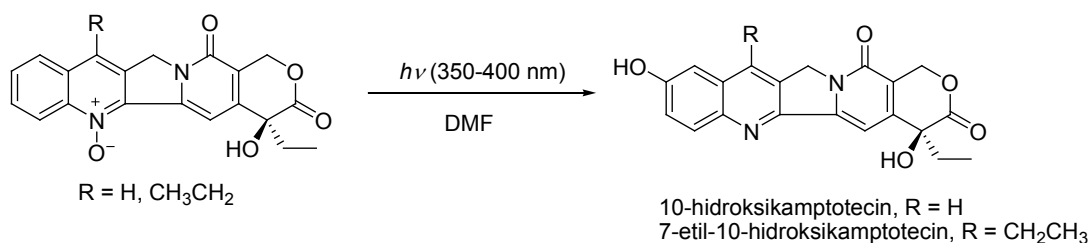
11.3. Mikrofotokemija

Posljednjih godina sve više raste primjena mikrotehnologija naročito u području elektronike i strojarstva. Znanstvena istraživanja pokazala su i da se mikrotehnologija može primijeniti u kemijskoj industriji korištenjem smanjenih kemijskih reaktora koji su pokazali brojne prednosti nad klasičnim kemijskim reaktorima. Razvoj ovakvih reaktora je naročito poželjan sa stanovišta principa zelene kemije i zelenog inženjerstva, a posebno atraktivna ideja je kombinacija mikrotehnologije i fotokemije tj. mikrofotokemija. Organska sinteza nudi cijeli niz jedinstvenih metoda primjenom fotokemijskih reakcija čije su glavne značajke upotreba čistog reagensa, visoka selektivnost te visoko kemijski i kvantni prinos. Obično se fotokemijske reakcije provode u šaržnom reaktoru koji ima niz nedostataka, među kojima su potrebno veliko razrjeđenje (velike količine otapala) zbog ograničenog prodiranja svjetla, upotreba optičkih filtara, stvaranje topline i upotreba vode ili zraka za hlađenje. Ovakvi nedostaci mogu se nadvladati upotrebom mikroreaktora koji su se kao i klasični fotokemijski industrijski procesi pokazali perspektivnim za farmaceutsku industriju i industriju finih kemikalija. U reaktorima mikrometarskih dimenzija omogućena je penetracija svjetla čak i kod otopina visokih koncentracija, brži prijenos tvari i energije, praćenje tijeka reakcije, upotreba štedljivijih izvora svjetla, sigurnost i mogućnost automatizacije. Kontinuirani protok u mikroreaktorima eliminira nastanak sporednih produkata i razgradnju, omogućuje lako namještanje vremena osvjetljivanja mijenjanjem brzine protoka, čime se precizno kontrolira nastajanje produkta. Naposljetku, ovakvi procesi smanjuju potrebnu količinu otapala i kemikalija.

Kao primjeri fotokemijskih reakcija u mikroprotočnim uvjetima dane su industrijski relevantne reakcije. Opisan je i prvi primjer industrijske mikrofotokemijske proizvodnje. Takahashi je kao modelnu reakciju za proučavanje fotokemijske i termičke reakcije u mikroreaktoru odabrao upravo opisanu sintezu vitamina D_3 . Rezultati su pokazali da je iskorištenje u ovim uvjetima (32 %) znatno veće nego kod postojećega industrijskog procesa (manje od 20 %). Odabirom odgovarajućeg otapala i temperature ravnoteža je u drugom stupnju pomaknuta prema previtaminu D_3 naspram takisterolu, a nastajanje drugoga neželjenog pro-

dukta lumisterola reducirano je na ispod 10 %. Zbog svega toga iskorištenje sinteze je veće, a nastajanje otpada manje.

Prvi industrijski proces u mikroreaktoru razvio je Heraeus, a koristi se za sintezu 10-hidroksikamptotecina i 7-etil-10-hidroksikamptotecina iz odgovarajućih *N*-oksida, u količinama od 2 kg/dan. Dobiveni spojevi služe kao prekursori za sintezu antitumorskih lijekova irinotekana i topotekana (**shema 52**).



Shema 52.

U mikroprotočnim uvjetima iskorištenje na produktu iznosi 90 %, dok u šaržnom reaktoru iznosi 50 %. Ovaj proces primjer je velikog potencijala upotrebe tog koncepta sinteze u proizvodnji.

11.4. Fotostabilnost lijekova

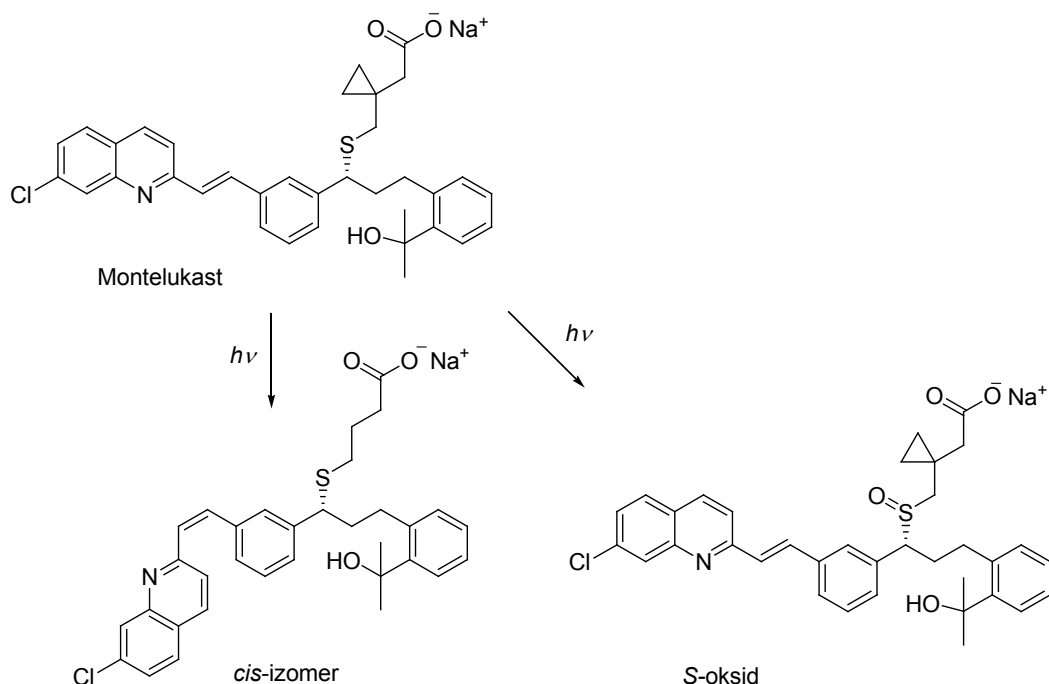
Tijekom čuvanja ili upotrebe lijekova i ostalih farmaceutskih proizvoda može doći do fotokemijske degradacije aktivne supstance. Sunčeva svjetlost može prodirati dovoljno duboko kroz kožu da izazove fotokemijsku reakciju lijeka koji cirkulira površinskim kapilarama. Zbog toga se provodi ispitivanje stabilnosti novih lijekova i ostalih farmaceutskih proizvoda (Q1B protokol, kao dio kemijskoga i fizikalnog osiguranja kvalitete). Ispitivanjem fotokemijske stabilnosti prati se dolazi li do fotokemijskih reakcija pod utjecajem svjetla, što je važno za izbor odgovarajućeg pakiranja ili stavljanja upozorenja na ambalažu. Do degradacije može doći na dva načina: ako aktivna supstanca apsorbira u području valnih duljina upadne svjetlosti ili ako neke pomoćne supstance apsorbiraju, nakon čega dolazi do prijenosa energije na aktivnu supstancu. Osim što nastajanje novih

produkata uzrokuje fizikalne promjene lijeka i gubitak aktivnosti, nastali foto-produkt može biti toksičan.

Neke od funkcionalnih skupina koje mogu biti nositelji reaktivnosti su:

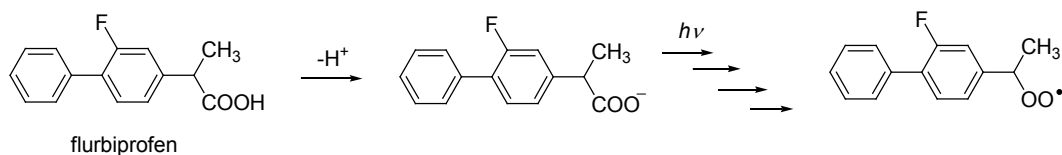
- karbonilna skupina koja reagira Norrishovim reakcijama
- nitro-skupina na aromatskom prstenu koja će apstrahirati vodik intermolekularski ili se pregrađivati
- C=C dvostruka veza podložna izomerizaciji i oksidaciji
- aromatski klorid kod kojeg može doći do deklorinacije.

Lijek montelukast koji se koristi za liječenje kronične astme je supstanca izuzetno osjetljiva na svjetlo. Fotokemijske reakcije koje svjetlo izaziva su izomerizacija i formiranje *cis*-izomera te oksidacija i nastajanje S-oksida (shema 53.). Zbog toga nužno je tablete ovoga lijeka obložiti filmom kako ne bi došlo do nastajanja fotoprodukata.



Shema 53.

Tijekom konzumiranja flurbiprofena (analgetik, antipiretik i protuupalni lijek) izlaganje kože svjetlu može dovesti do fotoalergijskoga kontaktnog dermatitisa. U uvjetima fiziološkog pH flurbiprofen uglavnom postoji u deprotoniranom obliku i podliježe dekarboksiliranju iz pobuđenoga tripletnog stanja. Kada nastali foto-produkt dođe u interakciju s membranama, vodik će se apstrahirati iz lipidnih molekula, a na nastali radikal lako se adira molekularni kisik, nakon čega slijedi propagacija radikalne reakcije i oštećenje biološkog materijala. Poslije dekarboksilacije nastaje niz reaktivnih kisikovih vrsta kao što su superoksid-radikali i singletni kisik, a za kontaktni dermatitis je odgovoran hidroksi-radikal (**shema 54.**).

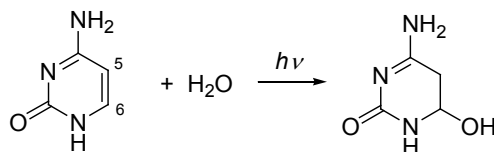


Shema 54.

11.5. Fotokemija DNA

Ozonski omotač u stratosferi sprečava zrake iz UVB dijela solarnog spektra da prodiru do površine zemlje. Međutim, kako je koncentracija ozona u stratosferi smanjena, tako raste dotok zraka štetnih za sve organizme. Osnovne molekule života, nukleinske kiseline, apsorbiraju u UV-B (280-315nm) i UV-C području (200-280nm). Pirimidinske baze timin i citozin najosjetljivije su na zračenje. Dvije najvažnije vrste kemijskih reakcija koje su opažene za ove pirimidinske baze su fotohidratacija i fotodimerizacija.

Fotohidratacija se javlja na položajima pirimidinskih baza 5 i 6, dajući 5-hidro-6-hidroksi-derivate (**shema 55.**). Citozin i njegovi razni glikozidi fotohidriraju brzo u vodenim otopinama.

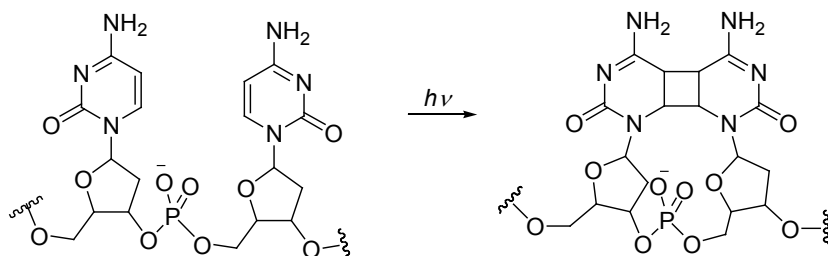


Shema 55.

Grijanjem dolazi do gubitka H_2O pa se regenerira početna molekula.

Kada se ova reakcija odvija u DNA, spriječeno je sparivanje baza što vodi do mutacije.

Fotodimerizacija se odvija između pirimidinskih baza kada se nalaze u pogodnoj geometriji unutar DNA molekule (shema 56.). Reakcija je fotoreverzibilna i monomerizacija se javlja osvijetljavanjem kraćim valnim duljinama. Ovom reakcijom nastalo oštećenje uzrokovano UV zrakama može se popraviti. Postoji još niz mehanizama za popravak oštećenja a uključuju enzime i omogućuju cijepanje ciklobutana na većim valnim duljinama.



Shema 56.

Te fotokemijske reakcije sprečavaju vodikovo vezanje između parova baza unutar DNA, što je temeljno za replikaciju i propagaciju života. Oštećenja koja se ne mogu popraviti te ostaju trajna, vode do mutacija ili do smrti stanice. Zbog toga je izuzetno velika važnost ozonskog omotača koji zaustavlja prodor štetnih zraka.

Preporučena literatura

Opširnije o primjeni fotokemije potražiti u: Griesbeck, A., Oelgemöller, M. i Ghetti, F. *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, 3rd Edition, CRC Boca Raton, 2012.

Opširnije o fotostabilnosti lijekova potražiti u: Albini, A. i Fasani, E. (Eds.), *Drugs: Photochemistry and Photostability*, RSC, Cambridge, UK, 1998.; Tonnesse, H. H., *Photostability of Drugs and Drug Formulations*, CRC Press, 2nd Edition, CRC Boca Raton, 2004.

Opširnije o fotokemijskim tehnikama vezanima za okoliš pročitati u: Klan, P. i Wirz, J., *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, Wiley, Chichester, 2009.; Balzani,

V., Ceroni, P. i Juris, A., *Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Applications*, Wiley-VCH, 2014.

Opširnije o fotokemijskim ključnim stupnjevima u organskoj sintezi pročitati u: Albini, A. i Fagnoni, M. (Eds.), *Handbook of Synthetic Photochemistry*, Wiley VHC Weinheim, 2010.

Opširnije o fotokemiji DNA potražiti u: Mitchell, D. L. u *Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, Horspool W. M. i Lenci F. (Eds.), 2nd Edition, poglavlje 140, CRC Press, Boca Raton, 2004.

KAZALO POJMOVA

A

adijabatska fotoreakcija 75
ajrštajn 11
alfa-cijepanje, α -cijepanje 107
antarafacijalno preklapanje 86
apsorpcija 21
apsorpcijski koeficijent 21
apsorpcijski spektar 21
apsorptivnost 22
apstrakcija vodika 107

B

Beer-Lambertov zakon 22
biradikal 90
Born-Oppenheimerova aproksimacija 25

C

cis/trans izomerizacija 47

D

De Broglieova teorija 11
deaktivacijski procesi 41
dekarbonilacija 107
Dexterov prijenos energije 66
dijabatska fotoreakcija 75
dijagram Jablonskog 39
dimer 61
dioksetani 92
disrotatorno preklapanje 82

E

ekscimer 61
ekscipleks 61
elektrociklizacija 77
elektronska konfiguracija 71
elektronski pobuđeno stanje 16
elektronski prijenos energije 63
El-Sayedovo selekcijsko pravilo 56
emisija (svjetla, fotona) 31
emisijski spektar 45

F

fluorescencija 40
fluorescencijski spektar 44
fluorofor 44
fluorimeter 51
Försterov mehanizam 64
Försterova udaljenost 65
fosforescencija 36
fotocikloadicija 77
fotodimerizacija 102
foto-Fentonov proces 116
fotoinducirani prijenos elektrona 91
fotoizomerizacija 77
fotokataliza 116
fotokemija 5
fotoliza 43
fotoluminiscencija 44
fotooksidacija 92
fotooksigenacija 92
fotoreakcija 75
fotosenzibilizator 67
fotostabilnost lijekova 121
fotostacionarno stanje 79
fototerapija 115
Franck-Condonovo načelo 25
frekvencija 9

G

gasitelj 59
gašenje 59

H

HOMO (orbitala) 16
Hundovo pravilo 12

I

infracrveno 9

K

Kashino pravilo 40
kemiluminiscencija 93

- kromofor 23
koherentno zračenje 31
konfiguracija 70
konrotatorno preklapanje 82
kvant (zračenja) 11
kvantni prinos 37
- L**
laser 31
laserska svjetlost 31
luminiscencija 44
LUMO (orbitala) 16
- M**
međusustavno križanje (ISC) 40
mehanizam izmjene elektrona (Försterov mehanizam) 66
meta-fotocikloadicija 100
mikrofotokemija 120
molarni apsorpcijski koeficijent 21
monokromatsko (svjetlo) 11
Morseova krivulja 23
multipletnost 13
- N**
Norrishova fotoreakcija tipa I 107
Norrishova fotoreakcija tipa II 111
nukleofilna aromatska fotosupstitucija 95
nula-nula (0-0) (prijelaz, apsorpcija, emisija) 26
- O**
organska svjetleća dioda 34
ortho-fotocikloadicija 100
- P**
para-fotocikloadicija 100
Paternò-Büchijeva reakcija 112
ploha potencijalne energije 25
preddisocijacija 72
prijelaz $n \rightarrow \pi^*$ 19
prijelaz $\pi \rightarrow \pi^*$ 19
prijelaz bez zračenja 33
proces uz zračenje 36
prijenos energije 63
prijenos rezonancijske energije 65
priroda S_1 stanja 47
pobuđeno stanje 16
primjena fotokemije 115
protuvezna molekulska orbitala 14
- R**
rigidnost molekule 48
- S**
Schrödingerova jednadžba 12
Stereokemija reakcije 113
senzibilizator 67
sigmatropni pomak (pregrađivanje) 118
singletni kisik 92
singletno stanje 16
spinska multipletnost 13
Stokesov pomak 45
stožasti presjek 74
suprafacijalno preklapanje 89
svjetiljka 31
svjetleća dioda 34
- T**
teorija molekulskih orbitala 14
transmitancija 21
tripletno stanje 16
- U**
učinak teškog atoma 28
utjecaj supstituenata 49
ultraljubičasto (UV) 5
unutarnja pretvorba (IC) 40
- V**
valna duljina 9
vertikalni prijelaz 25
vezna molekulska orbitala 14
vibracijska relaksacija 39
vidljivo (Vis) 5
vrijeme života 40
- Z**
zakašnjela fluorescencija 50

