

# FOTOHEMIJSKE REAKCIJE

Fotohemijski slijed se može podijeliti u 3 dijela:

1. Apsorpcija svjetla koja daje elektronski pobuđenu molekulu
2. Primarni fotohemijski proces u kojem sudjeluje pobuđena molekula
3. Sekundarne reakcije čestica nastalih primarnim procesom

# Hemija fotohemijskih procesa

- Spomenućemo neke reakcije koje mogu nastati tek onda kad je molekula pobuđena.

Fotohemijske reakcije su obično:

- Monomolekulske
- Bimolekulske reakcije

## Monomolekulske reakcije

- U ovim reakcijama elektronski pobuđena molekula ulazi u hemijsku promjenu bez sudjelovanja drugih molekula
- Cijepanje veze i unutarmolekulsko pregrađivanje tipične su monomolekulske fotoreakcije.

## Bimolekulske reakcije

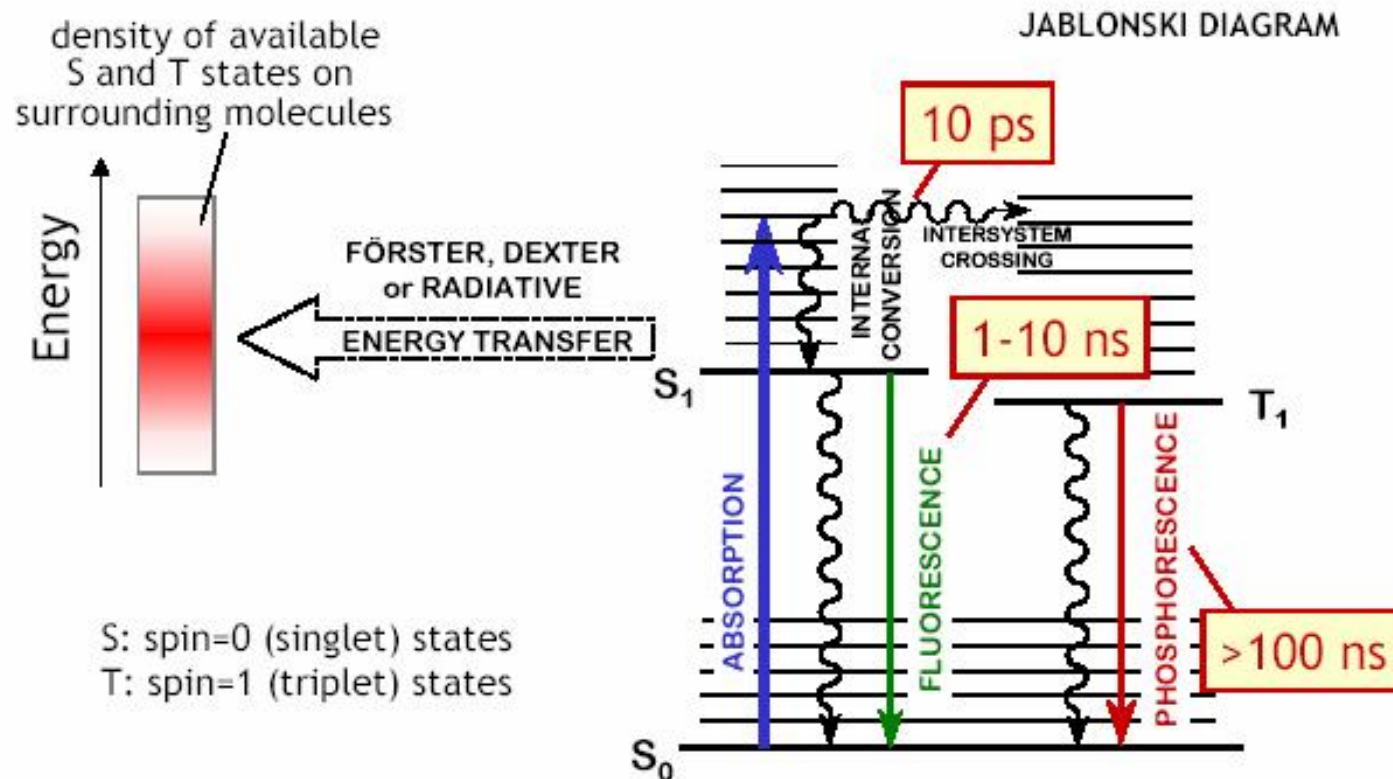
- U bimolekularnoj fotoreakciji molekula u pobuđenom stanju obično reagira s molekulom u osnovnom stanju.
- Molekula u osnovnom stanju može biti nepobuđeni oblik pobuđujuće molekule ili neki drugi sastojak reakcijske smjese.

# FOTOHEMIJSKE REAKCIJE

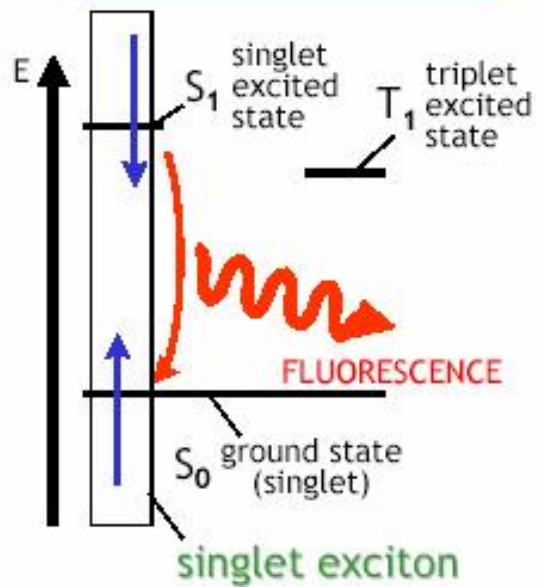
- Fotoredukcija
- Fotoliza
- Cikloadicija
- Izomerizacija i pregradnja
- Kemiluminiscencija i bioluminiscencija

# Jablonski diagram

## Electronic Processes in Molecules

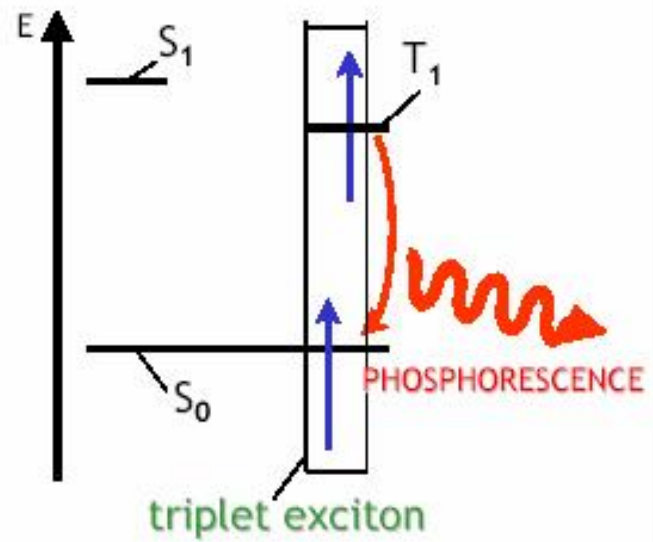


### Fluorescence



- symmetry conserved
- fast process  $\sim 10^{-9}$ s

### Phosphorescence

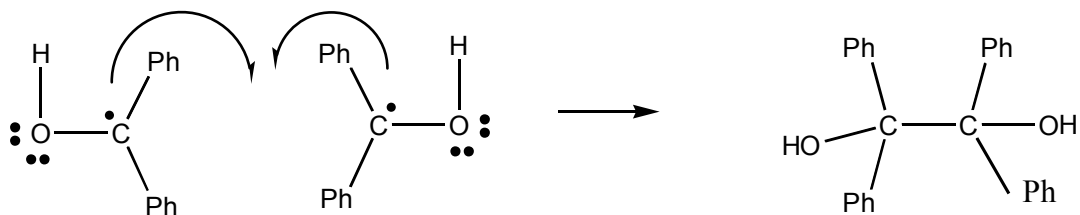
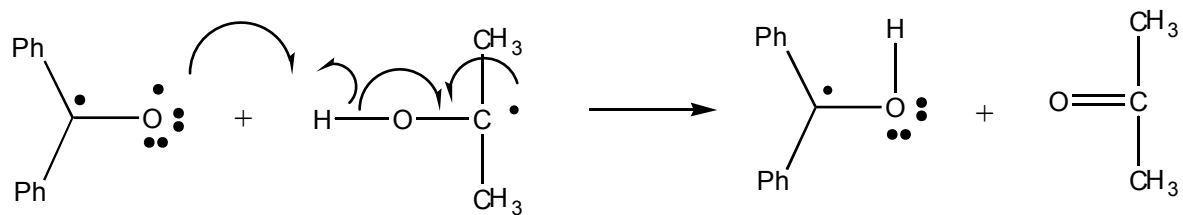
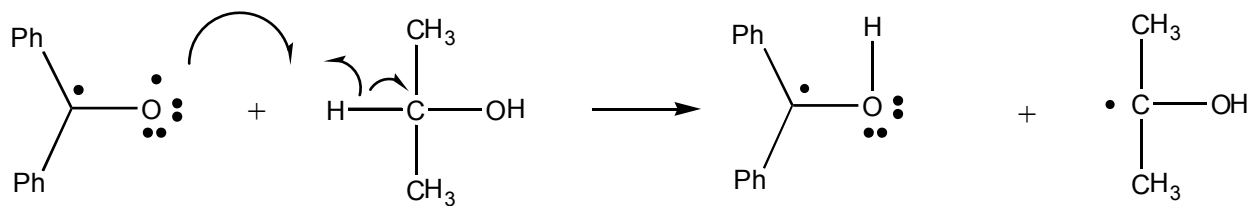
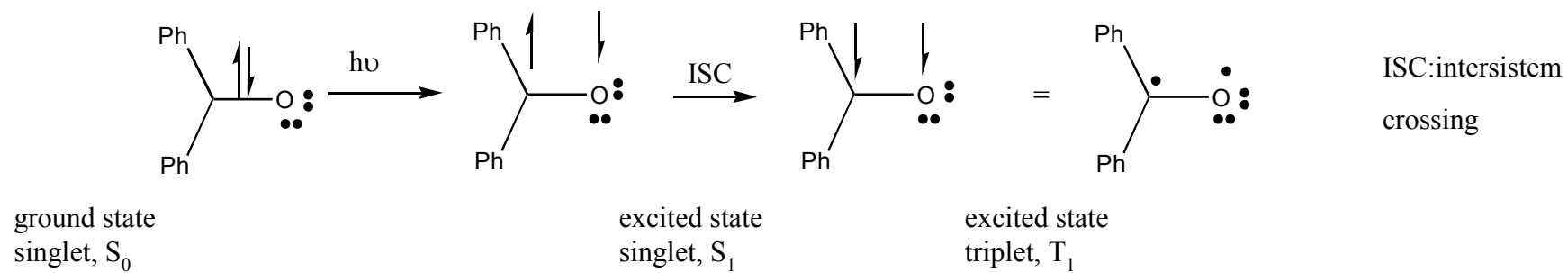


- triplet to ground state transition is not permitted
- slow process  $\sim 1$ s

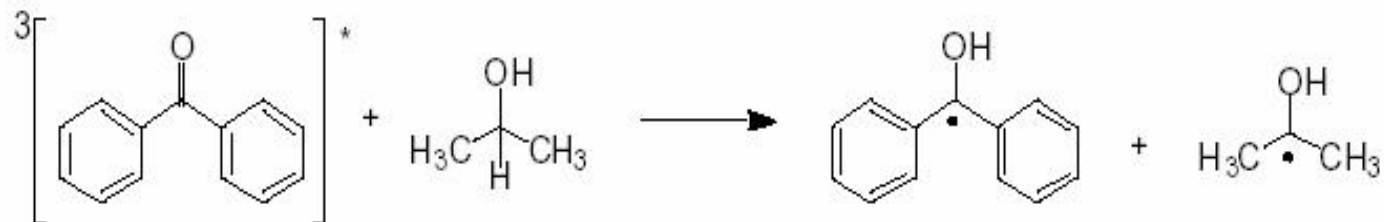


# Fotoredukcija

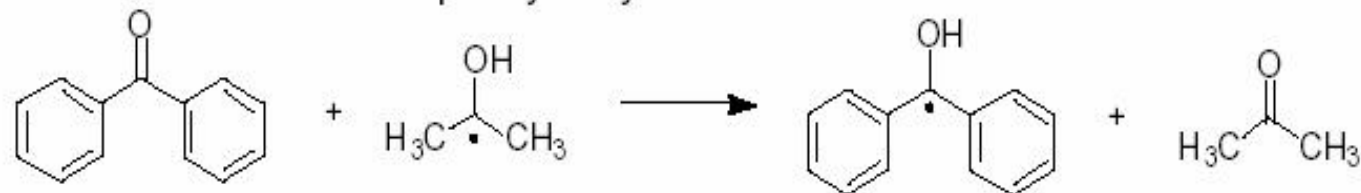
- Pobuđena stanja karbonilnih grupa mnogih aldehida i ketona izvanredni su oduzimači atoma vodika.
- Npr. ozračivanjem benzofenona u prisutnosti toluena nastaje benzopinakol (1,1,2,2-tetrafenil-1,2-etandiol), produkt redukcije benzofenona, zajedno sa bibenzilom (1,2-difeniletan) i benzildifenil-karbinolom (1,1,2-trifeniletanol)
- Produkte možemo objasniti procesom slobodnog radikala u kojem je tripletno pobuđeno stanje benzofenona reagens koji oduzima vodik.



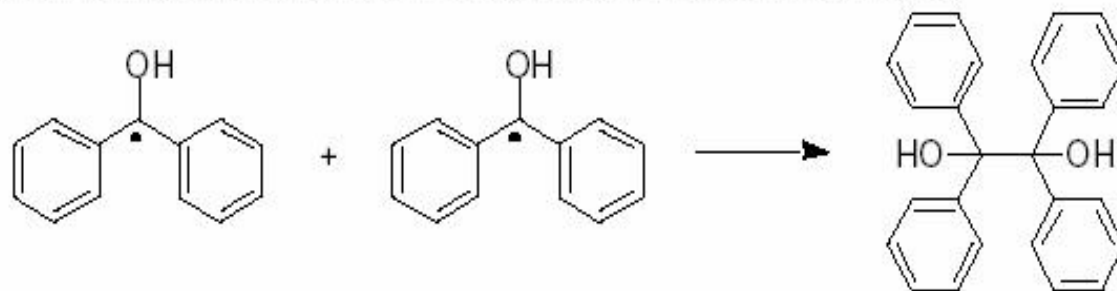
1. hydrogen abstraction from isopropanol by the  $n,\pi^*$  triplet state of benzophenone to yield the diphenyl ketyl and dimethyl ketyl radicals



2. radical transfer from the dimethyl ketyl radical to benzophenone to yield acetone and another diphenyl ketyl radical



3. dimerization of diphenyl ketyl radicals to yield benzopinacol

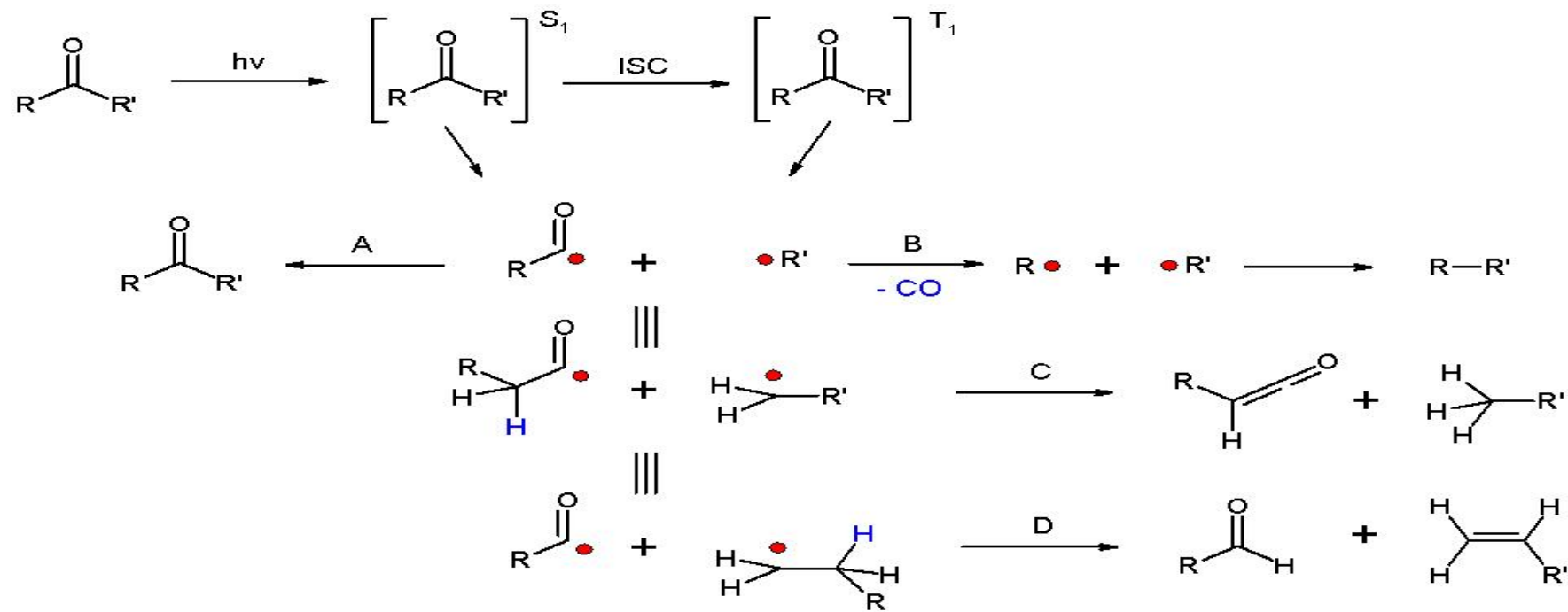


# Fotoliza

- Ozračivanje molekule često uvjetuje homolitičko cijepanje veze i nastajanje međuproducta, slobodnog radikala. U tom su se smislu mnogo proučavali ketoni.
- Aceton se npr. fotolitički cijepa kod veze C-C u  $\alpha$ -položaju prema karbonilnoj grupi.

## Cijepanje Norrishova tipa I

Proces koji se često naziva cijepanje Norrishova tipa I (R. Norrish je 1967. godine dobio Nobelovu nagradu za hemiju), dovodi do nastanka metil i acetil-slobodnog radikala:

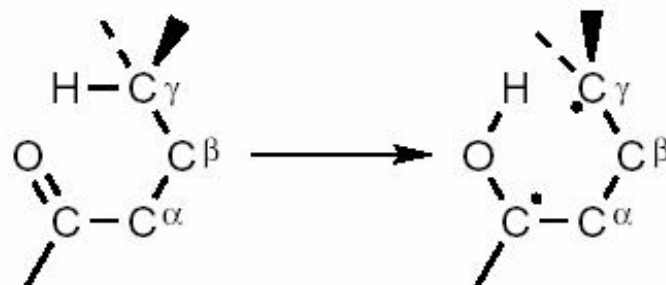


## Norrishova reakcija tip II

- Fotolitička reakcija ketona, fotoeliminacija, poznata je kao cijepanje Norrishova tipa II.
- Ta reakcija se zbiva kod ketona koji imaju atom vodika vezan za  $\gamma$ -atom ugljika. Fotopobuđena karbonilna grupa otkida  $\gamma$ -vodikov atom u prvom fotohemijском stepenu.
- Vjeruje se da se to odvija povoljnim šestočlanim cikličkim putem.

### Norrish type II photoreaction

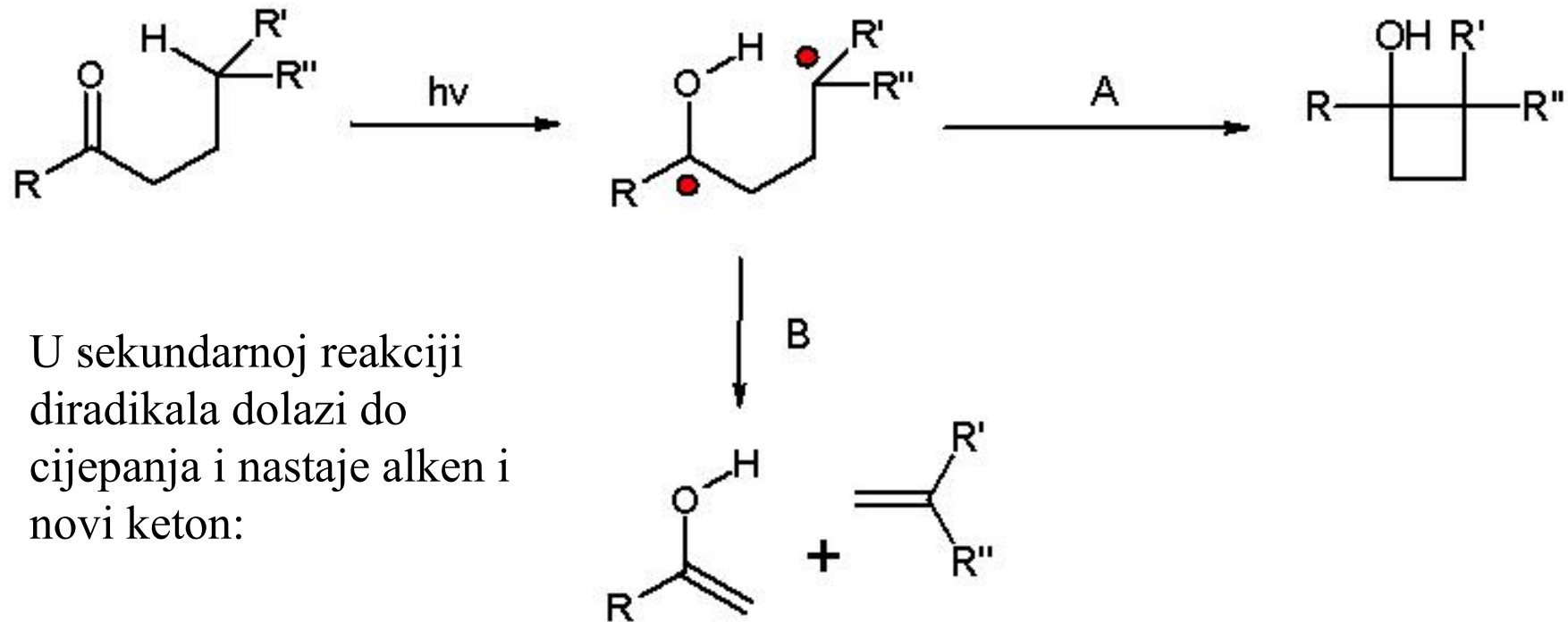
Intramolecular abstraction of a  $\gamma$ -hydrogen by an excited carbonyl compound to produce a 1,4-biradical as a primary photoproduct, e.g.



1996, 68, 2256

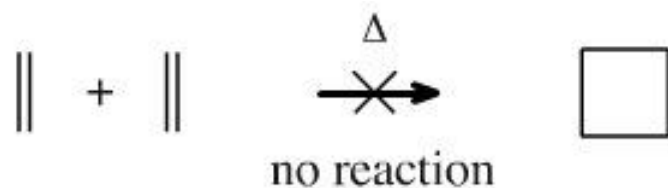


## Norrish II

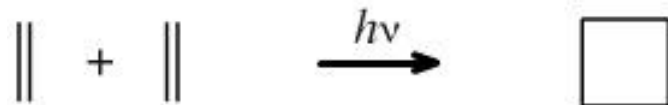


# Cikloadicija

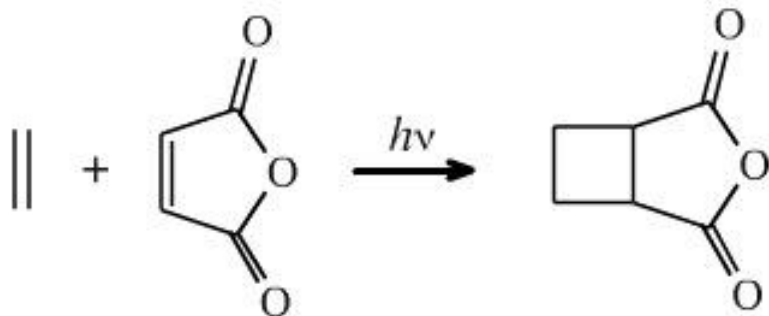
Fotohemijska cikloadicija alkena, u kojoj nastaju četveročlani prstenovi koristan je proces za sintezu.



But... cycloaddition reaction *does* occur under photochemical conditions:



Ethene can cycloadd to maleic anhydride to give the cyclobutane diacid anhydride:

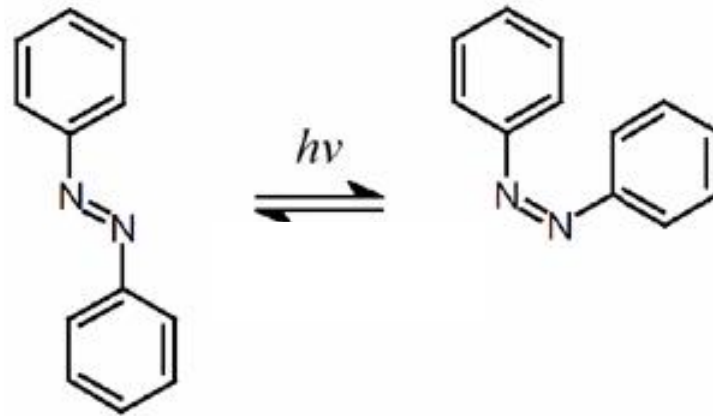


UV light,  $-65^{\circ}\text{C}$ , 44 hours, 77% yield.

# Izomerizacija i pregradnja

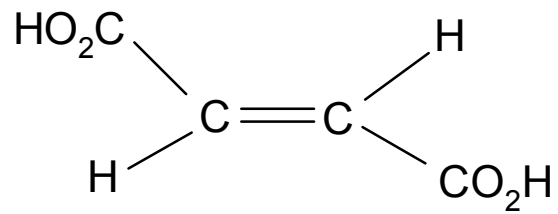
Geometrijska izomerizacija je tipična fotoreakcija mnogih olefinskih spojeva. Reakciju potpomaže direktno zračenje supstrata, kao i fotosenzibilizirani prijenos energije. *E*-izomeri nekih jednostavnih alkena apsorbiraju energiju mnogo djelotvornije (veći molarni koeficijent apsorpcije  $\epsilon$ ) i kod valne duljine koja se malo razlikuje od valne duljine *Z*-izomera. Zato bi bilo moguće, bar djelimično, prevesti *E*-izomer u njegov termodinamski manje stabilni *Z*-oblik, tehnikom koja je nazvana *optičko pumpanje*.

# Izomerizacija

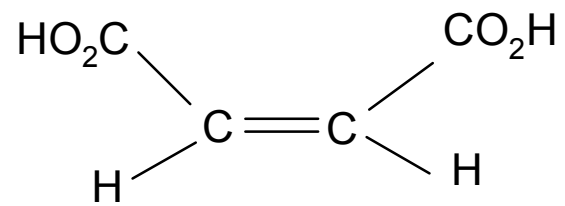
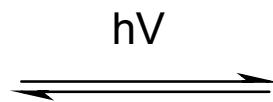


*E*-azobenzen

*Z*-azobenzen



fumarna kiselina

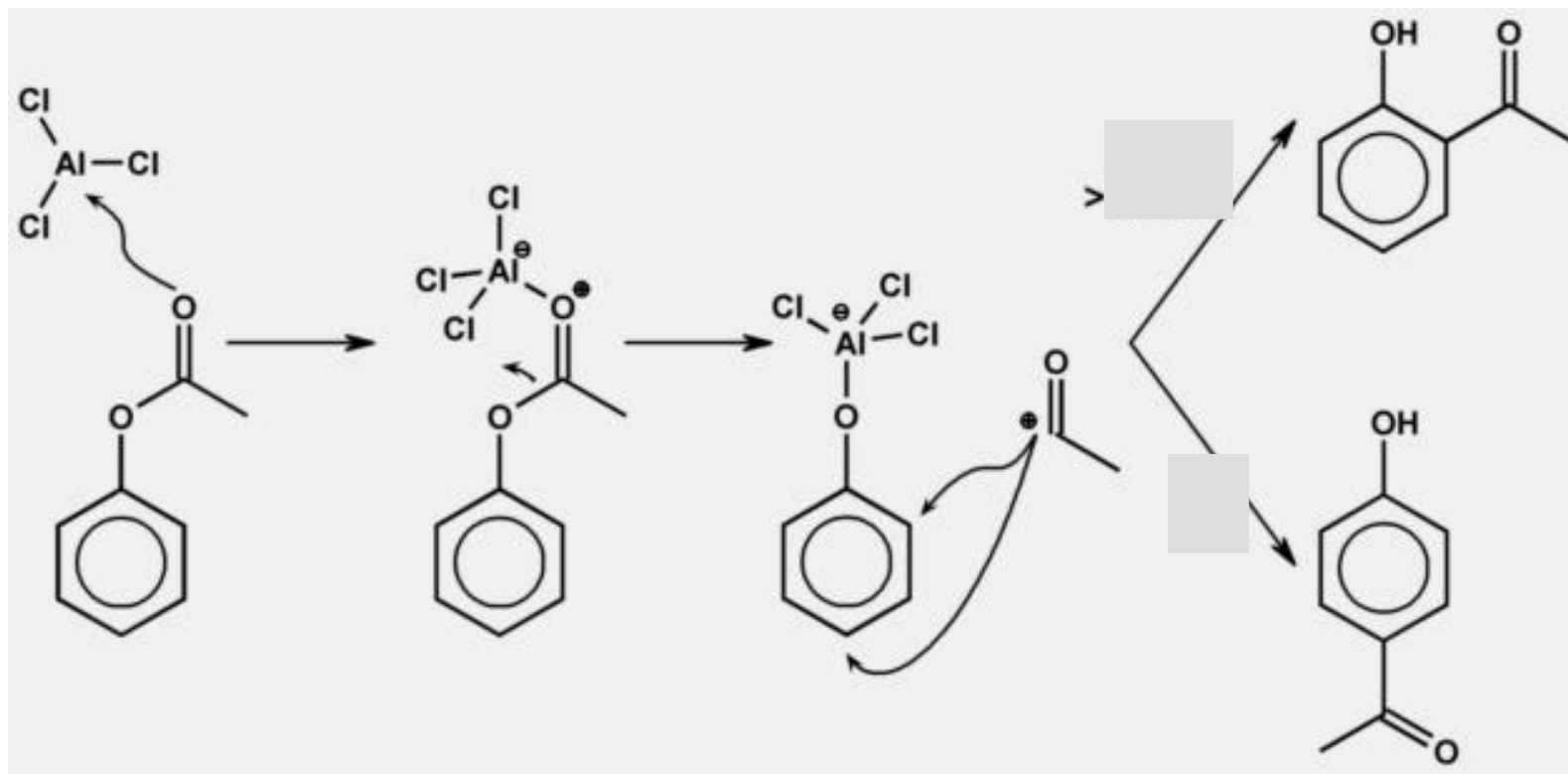


maleinska kiselina

# Pregradnja

Molekulske pregradnje se također mogu fotohemijski potaknuti. Npr. **fenolni esteri** se pregrađuju ozračivanjem, **dajući orto- i para-acil fenole** (*foto-Friesovo pregrađivanje*). Reakcija je fotoinducirani proces slobodnih radikala.

## *foto-Friesovo premještanje*

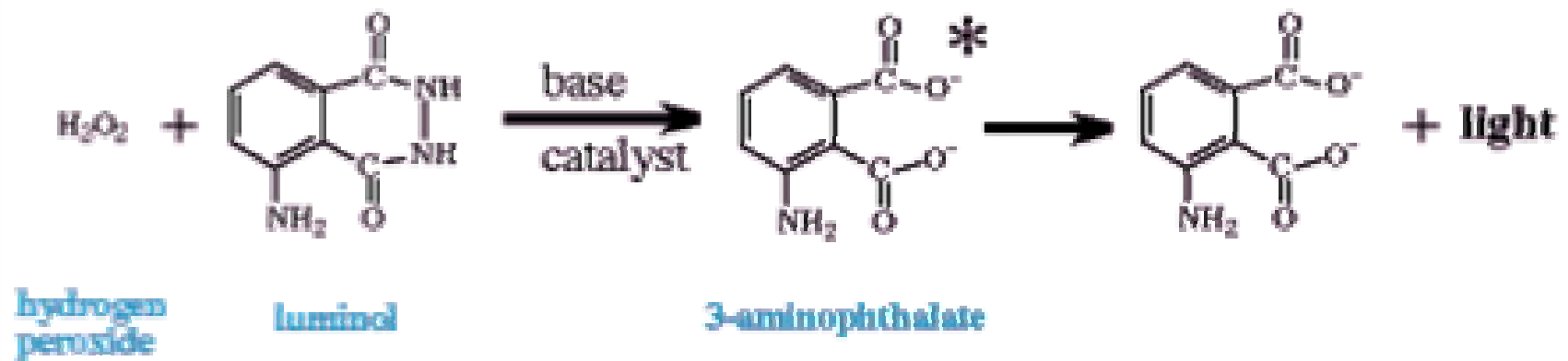




# Kemiluminiscencija i bioluminiscencija

- Kemiluminiscencija je proces u kojem molekule, viškom energije nefotohemijskih reakcija, uzdignute u pobuđeno stanje, emitiraju vidljivo svjetlo. Pobuđene čestice mogu same emitirati svjetlo pri vraćanju u osnovno stanje ili prenijeti energiju na drugu molekulu koja tada emitira.
- Kemiluminiscencija je oslobađanje energije u toku kemijske reakcije u obliku elektromagnetskog zračenja.

# Kemiluminiscencija



# Kemiluminiscencija



# Bioluminiscencija

- Kemiluminiscencija što se zbiva u živim organizmima naziva se bioluminiscencija
- Neke morske alge i ribe, stanovnici dubokih okeanskih voda isijavaju svjetlo kemiluminiscencijom.