

# Fotokemijske reakcije u čvrstom stanju

---

**Kukina Gradečak, Karla**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2022**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:237440>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-10**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Karla Kukina Gradečak

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

# **Fotokemijske reakcije u čvrstom stanju**

## **Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: doc. dr. sc. Nikola Bregović

Zagreb, 2022.



Datum predaje prve verzije Završnog rada:

23. lipnja 2022.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

15. srpnja 2022.

Mentor rada: doc. dr. sc. Nikola Bregović

Potpis:

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Bregović', is positioned below the 'Potpis:' label.



# Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Fotokemija i njezin razvoj.....	1
1.2. Fotokemijske reakcije u čvrstom stanju .....	2
1.2.1. Geometrijska izomerizacija.....	2
1.2.2. Otvaranje i zatvaranje prstena.....	3
1.2.3. [2+2] fotocikloadicije.....	4
1.3. Eksperimentalne metode praćenja fotokemijskih reakcija u čvrstom stanju .....	5
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME .....	6
2.1. Geometrijska izomerizacija.....	6
2.2. Otvaranje i zatvaranje prstena .....	10
2.2.1. Spiropiran .....	10
2.2.2. Diariletan i njegovi derivati.....	14
2.3. [2+2] fotocikloadicije.....	17
2.4. Kinetika fotokemijskih reakcija u čvrstom stanju.....	20
2.5. Zaključak.....	24
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	26



## § Sažetak

Molekule koje pokazuju fotokromatska svojstva poput azobenzena, spiropirana, diariletana i drugih već su dobro istražene u otopinama. Ipak, u svrhu dizajniranja materijala koji bi se mogli koristiti kao solarna termalna goriva, u optoelektronici i slično bilo je potrebno dizajnirati materijale u krutom stanju koji će pokazivati fotoaktivnost. Najveći izazovi u dizajnu tih materijala jesu ostvarivanje dovoljne prostorne slobode u gustom pakiranju molekula, prodor zračenja u unutrašnjost krutine, njezina temperaturna stabilnost te omogućena reverzibilnost fotokemijskih reakcija. U ovom radu predstavljena su rješenja navedenih problema koja uključuju ugradnju fotoaktivnih molekula u polimere, kovalentnu funkcionalizaciju i drugo. Na te načine moguće je konstruirati tanke filmove te kristalinične tvari u kojima, unatoč gustom pakiranju dolazi do geometrijske fotoizomerizacije zbog dovoljne prostorne slobode. Također, navedeni su primjeri mogućih primjena fotosenzibilnih materijala u čvrstom stanju s obzirom na promjenu boje, oslobađanje toplinske energije i druge promjene koje su svojstvene ovom tipu reakcija.

Nadalje, poznat primjer fotokemijskih reakcija je [2+2] fotocikloadicija. U njoj dvije molekule koje sadrže etilenske skupine u povoljnoj orijentaciji fotodimeriziraju pucanjem  $\pi$ -veza te nastankom ciklobutanskog prstena. S obzirom na nužnost pravilne orijentacije dvostrukih veza C=C za uspješnu fotocikloadiciju, potrebno je dizajnirati materijale u čvrstom stanju u kojima se to postiže. U ovom radu navedeni su primjeri koordinacijskih spojeva u kojima se međumolekulskim interakcijama poput vodikovih veza,  $\pi$ - $\pi$  te kation- $\pi$  interakcijama ostvaruje povoljni razmještaj liganada koji mogu fotodimerizirati. Također, istaknuta je važnost fotocikloadicijskih reakcija u različitim sintetskim putevima.

Konačno, s obzirom na razvoj fotokemijskih reakcija u čvrstom stanju počela se razvijati i kinetika tih reakcija. U ovom radu izložit će se neki od primjera istraživanja kinetike fotokemijskih reakcija u čvrstom stanju te metode korištene u tu svrhu.



## § 1. UVOD

### 1.1. Fotokemija i njezin razvoj

Fotokemijske reakcije odnose se na promjenu strukture fotoaktivne tvari te njezinih fizikalnih i kemijskih svojstava uslijed interakcije s elektromagnetskim zračenjem. Kao zasebno polje kemije razvija se od 1867. godine kad je uočen gubitak boje inače narančaste otopine tetracena na svjetlu i zraku te ponovno obojenje u mraku. Kontinuiran, ali spor razvoj fotokemije ubrzalo je otkriće fizikalnih metoda poput infracrvene spektroskopije (IR), nuklearne magnetske rezonancije (NMR), UV-Vis spektroskopije, difrakcije X-zraka te istovremeno unapređenje organske sinteze 1960-ih godina.<sup>1</sup> Sredinu 20. stoljeća bitno je spomenuti i zbog definiranja pojma fotokromizma koji se u znanstvenom rječniku koristi i danas – „Fotokromizam je reverzibilna promjena između kemijskih vrsta koje imaju različite apsorpcijske spektre, potaknuta u jednom ili oba smjera apsorpcijom elektromagnetskog zračenja.”<sup>1</sup> Osim što reverzibilna reakcija može biti potaknuta apsorpcijom elektromagnetskog zračenja, kod određenih fotoaktivnih molekula do nje može doći i promjenom temperature.

Fotokemijske reakcije razlikuju se po broju sudionika. U ovom radu obradit će se jedno- i dvomolekulske reakcije. Kod jednomolekulskih reakcija, uslijed interakcije s elektromagnetskim zračenjem, reaktant A prelazi u produkt B sve do uspostave fotostacionarnog stanja, odnosno, stanja ravnoteže između dva fotoizomera.<sup>2</sup> Reakcije tog tipa najčešće uključuju geometrijske fotoizomerizacije poput onih opaženih u slučaju azobenzena te otvaranje/zatvaranje prstena uočeno kod spiropirana. One su najčešće popraćene promjenom boje ili međupretvorbom reaktanta i produkta od kojih je jedan bezbojan, a drugi obojen. Drugi tip reakcija odnosi se na dvomolekulske reakcije čiji je reprezentativni primjer [2+2] fotocikloadicija. Reaktanti te fotokemijske reakcije jesu dvije molekule koje sadrže etilensku skupinu te izlaganjem zračenju dolazi do pucanja  $\pi$ -veza na tim skupinama te se nastankom dviju  $\sigma$ -veza stvori ciklobutanski prsten. Ta reakcija rijetko kad je popraćena promjenom boje sustava, a ako do nje i dođe, promjena je slabo uočljiva.

## 1.2. Fotokemijske reakcije u čvrstom stanju

### 1.2.1. Geometrijska izomerizacija

Geometrijska izomerizacija podrazumijeva promjenu konfiguracije molekule oko dvostruke veze čime nastaje geometrijski izomer početne molekule. Neke od fotoaktivnih molekula koje podliježu ovakvoj vrsti reakcija jesu olefini, odnosno nezasićeni ugljikovodici koji sadrže jednu ili više etilenskih skupina te azobenzen i njegovi derivati gdje se izomerizacija događa oko N=N veze (slika 1.a). Ovakve molekule imaju svojstvo fotokromizma pa je moguća reverzibilna pretvorba stabilnijeg *trans*- izomera u *cis*-izomer i obratno. *Trans*-izomeri najčešće pokazuju maksimum apsorpcije u UV području pa se elektromagnetsko zračenje tih valnih duljina koristi za izomerizaciju u *cis*-izomer dok se reverzibilna reakcija postiže upotrebom vidljive svjetlosti ili toplinske energije. Zbog različite obojenosti dva izomera, azobenzen i njegovi derivati se koriste kao boje, u optičkim uređajima i drugo.<sup>3</sup>

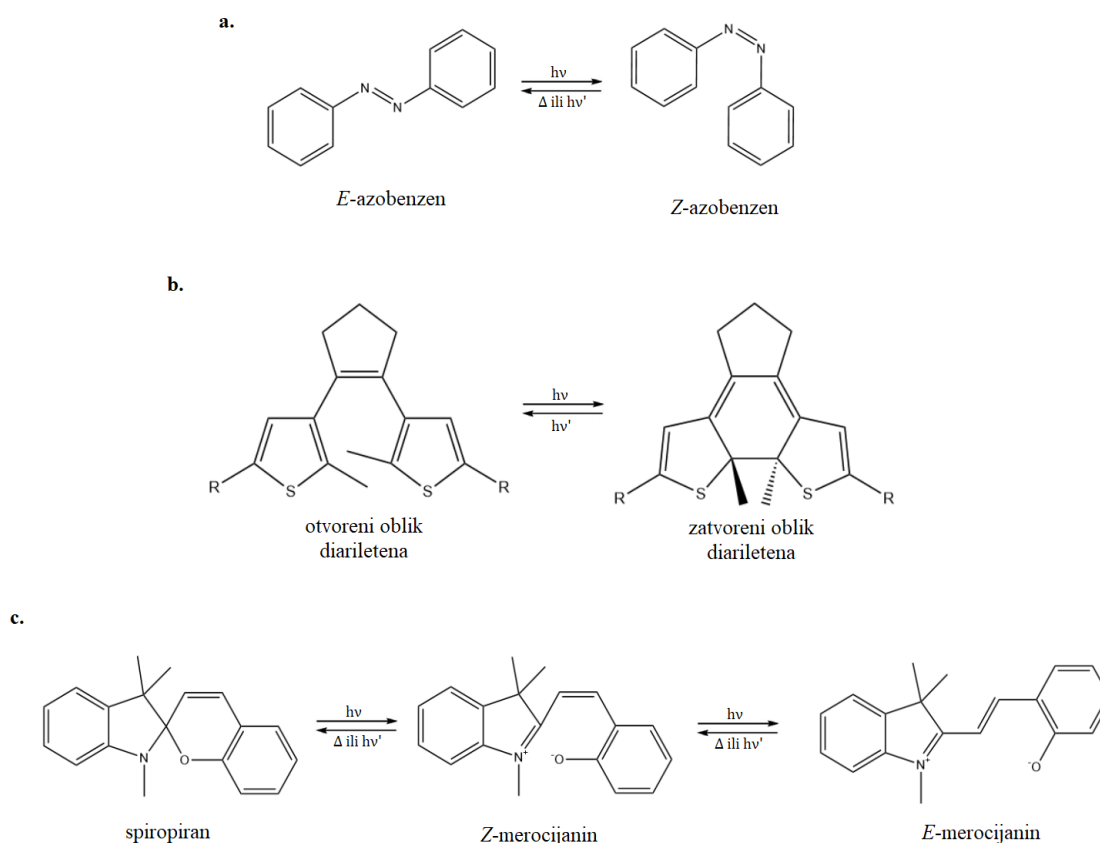
Istraživanja fotokemijskih izomerizacija najviše su rađena u otopinama. Razlog tome je taj što su u otopinama molekule solvatirane te imaju veliku prostornu slobodu koja je često nužna za geometrijsku fotoizomerizaciju. Ipak, za praktičnu primjenu fotokemijskih izomerizacija potrebna je velika gustoća fotoaktivnih molekula koja ne može biti postignuta u otopinama. U tu svrhu počele su se istraživati fotokemijske izomerizacije u čvrstom stanju. Materijali koji sadrže fotoaktivne molekule u gustom pakiranju karakterističnom za čvrsto stanje imaju veliki potencijal za praktičnu primjenu, na primjer, može ih se koristiti kao solarna termalna goriva. Takvi materijali promijenili bi unutrašnju strukturu tvari interakcijom sa sunčevom svjetlosti te bi na vanjski poticaj moglo doći do reverzibilne reakcije čime bi se oslobađala toplina.<sup>4</sup> Ipak, gusto pakiranje znatno ograničava strukturne promjene pa se fotokemijska reakcija često ne uočava iako materijal sadrži fotoaktivne molekule. Kako bi se taj problem riješio, istražena su brojna rješenja koja uključuju sterički zahtjevne skupine kovalentno vezane na fotoaktivnu molekulu, ugradnja u polimere i slično čime se pokušao omogućiti slobodan prostor za geometrijsku izomerizaciju potaknutu elektromagnetskim zračenjem.<sup>5</sup> Drugi izazov fotokemijskih reakcija u čvrstom stanju je ograničen prolazak svjetlosti kroz sloj krutine. Razlog tome je preklapanje apsorpcijskih vrpca fotoizomera pa se fotostacionarno stanje postiže uz malo iskorištenje. Moguće rješenje ovog problema je kovalentna funkcionalizacija fotoaktivnih molekula koja razdvaja apsorpcijske vrpce dva fotoizomera.

### 1.2.2. Otvaranje i zatvaranje prstena

Osim što uslijed fotokemijske reakcije može doći do geometrijske izomerizacije, također je moguće kidanje i nastajanje novih veza. Primjeri takvih reakcija jesu fotokemijski potaknuto zatvaranje prstena kod diariletena (slika 1.b) te otvaranje prstena kod spiropirana koju slijedi geometrijska izomerizacija u stabilniji, *trans*-merocijanin (slika 1.c). Spomenuti tip molekula također posjeduje svojstvo fotokromizma, dakle moguća je reverzibilna pretvorba jednog izomera u drugi koju prati intenzivna promjena boje.

U molekuli diariletena uslijed fotokemijske reakcije dolazi do nastajanja  $\sigma$ -veza čime dolazi do zatvaranja prstena. Reakcija zatvaranja prstena najčešće je, no ne i isključivo potaknuta UV-zračenjem dok nastali prsten može reverzibilno proći pretvorbu u početni produkt osvjetljivanjem vidljivom svjetlosti. Zatvaranje prstena prati intenzivno obojenje, a sam diariletan pokazuje brzu pretvorbu, odličnu ponovljivost reverzibilnih fotoreakcija te veliku termalnu stabilnost zbog čega se koristi u optoelektroničkim uređajima i biološkim sustavima.<sup>6</sup> Iako opisanu fotokemijsku reakciju ne prati velika prostorna promjena, gusto pakiranje molekula u čvrstom stanju često je izazov u osmišljavanju materijala s diariletanom kao fotoaktivnom molekulom u čvrstom stanju. Kako bi se taj problem riješio, često se polazi za kovalentnom funkcionalizacijom diariletana čime se osigurava slobodan prostor za fotokemijsku promjenu. Na taj način, sintetizirani su i fotosenzibilni kristali koji sadrže diariletan kao fotoaktivnu molekulu.<sup>7</sup>

Spiropiran uslijed fotokemijske reakcije prolazi kroz dva koraka do stvaranja konačnog produkta – prvi je otvaranje prstena i pucanje  $\sigma$ -veze dok je drugi geometrijska izomerizacija dobivenog *cis*-merocijanina u stabilniji *trans*-merocijanin. Zbog velike prostorne promjene tijekom izomerizacije merocijanina, spiropiran je kao fotoaktivna molekula isprva istražena u otopinama, kao i većina drugih foto-prekidača, gdje je pretvorba u *trans*-merocijanin bila prostorno dozvoljena. Kako bi se ista fotokemijska reakcija mogla zbivati i u čvrstom stanju, molekule spiropirana su ugrađene u različite polimere, vezane na velike, sterički zahtjevne skupine te su sintetizirani njezini derivati tako da su dobiveni fotosenzibilni materijali koji sadrže spiropiran u obliku tankih filmova, amorfnih te čak i kristaliničnih tvari.<sup>58</sup>



Slika 1. Primjeri fotoizomerizacijskih reakcija a) azobenzena, b) diariletena te c) spiropirana.<sup>5</sup>

### 1.2.3. [2+2] fotocikloadicije

Cikloadicija tipa [2+2] odnosi se na pucanje dviju  $\pi$ -veza, na primjer etilenskih skupina te nastajanje dviju novih  $\sigma$ -veza, odnosno nastajanje ciklobutana iz dvije molekule nezasićenog ugljikovodika. Ovakav tip reakcija jedan je od najpoznatijih i najistraženijih fotokemijskih reakcija, a razlog tome može biti primjena u reakcijama sinteze ciklobutana različitih stereokemija. U drugoj polovici 20. stoljeća, G. M. J. Schmidt je iznio topološko pravilo za [2+2] fotodimerizaciju u čvrstom stanju te ustanovio kako, da bi do fotodimerizacije došlo, dvije dvostruke veze moraju biti u antiparalelnom ili paralelnom usmjerenju te udaljenost centara dvostrukih veza ne smije biti veća od 4,2 Å, ni manja od 3,5 Å.<sup>9</sup> Za razliku od već opisanih molekula koje posjeduju svojstvo fotokromizma, a čija upotreba u čvrstom stanju se suočava s mnogim izazovima, kod [2+2] fotocikloadicija uređena struktura čvrstog stanja nudi mogućnost sinteze fotosenzibilnih molekula povoljne orijentacije dvostrukih veza za reakciju. U tu svrhu se priređuju koordinacijski spojevi s ligandima koji sadrže dvostruku vezu gdje je

vodikovim vezama i/ili  $\pi$ -interakcijama osigurana njihova pravilna orijentacija koja slijedi topološko pravilo za fotodimerizaciju kako bi do nje moglo doći.

### 1.3. Eksperimentalne metode praćenja fotokemijskih reakcija u čvrstom stanju

Prilikom istraživanja fotokemijskih reakcija u čvrstom stanju, često je potrebno kvantitativno odrediti doseg reakcije, opisati fotostacionarno stanje te ispitati stabilnost dobivenog produkta u svrhu karakterizacije materijala te osmišljavanja mogućih poboljšanja. Kako bi se do navedenih informacija došlo, priređeni spojevi se ispituju poznatim eksperimentalnim metodama kako u čvrstom stanju, tako i u otopini.

Jedna od najbitnijih informacija o fotoaktivnoj molekuli jest njezin apsorpcijski spektar. Prije nego li se ispita učinkovitost fotokemijske reakcije u čvrstom stanju, sintetiziran fotoaktivan spoj se otopi u pogodnom otapalu te ispita UV-Vis spektroskopijom. Tako dobiven spektar upućuje na apsorpcijske vrpce tog spoja te upućuje na valnu duljinu zračenja koja je optimalna kako bi došlo do što potpunije fotokemijske reakcije. Nadalje, otopina fotoaktivnog spoja se izloži zračenju pogodne valne duljine za fotokemijsku reakciju te se, u odabranim vremenskim razmacima, snimaju apsorpcijski spektri na kojima je vidljiva pojava novih apsorpcijskih vrpca koje odgovaraju novonastalom produktu. Kod fotoprekidača kao što su, na primjer, azobenzen i njegovi derivati, istaknutija apsorpcijska vrpca reaktanta najčešće se nalazi u UV, ili njemu bliskom području te odgovara  $\pi$ - $\pi^*$  prijelazu elektrona, a kod produkta istaknutija vrpca postaje ona na većoj valnoj duljini te odgovara  $n$ - $\pi^*$  prijelazu.<sup>4</sup> Zbog tog razloga se za unaprijednu reakciju koristi zračenje manjih valnih duljina, a za povratnu većih. Omjer intenziteta apsorpcijskih vrpca reaktanta i produkta često se koristi za određivanje dosega fotoizomerizacije.

Uz UV-Vis spektroskopiju, eksperimentalna metoda koja se također koristi je nuklearna magnetska rezonancija (NMR). Ova metoda često se koristi kod [2+2] fotocikloadicija jer se kemijski pomak protona etilenske skupine bitno razlikuje od protona ciklobutanskog prstena pa ta metoda može dati informacije o dosegu fotocikloadicije.

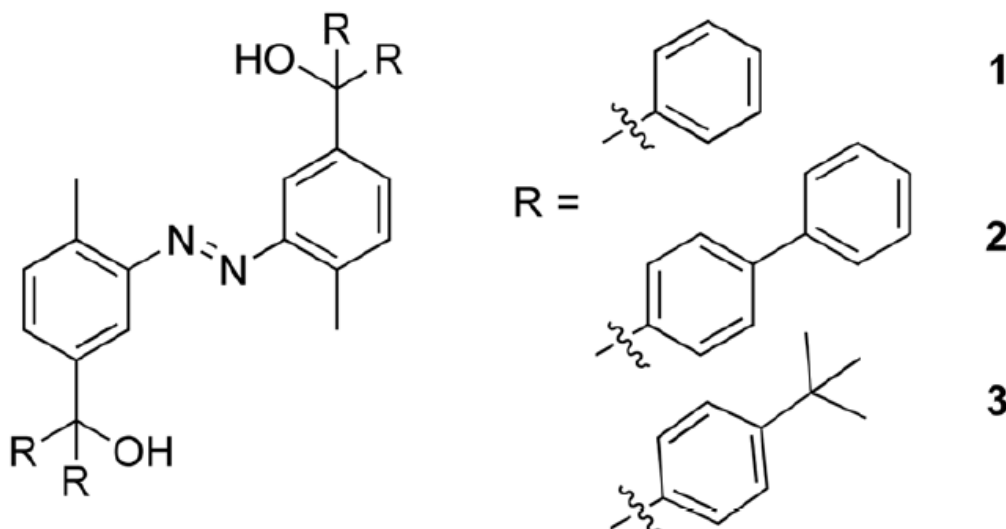
U ovom radu istaknut će se neke od najčešće korištenih metoda pripreme fotokemijski aktivnih tvari u čvrstom stanju, njihova učinkovitost te moguća upotreba.

## § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

### 2.1. Geometrijska izomerizacija

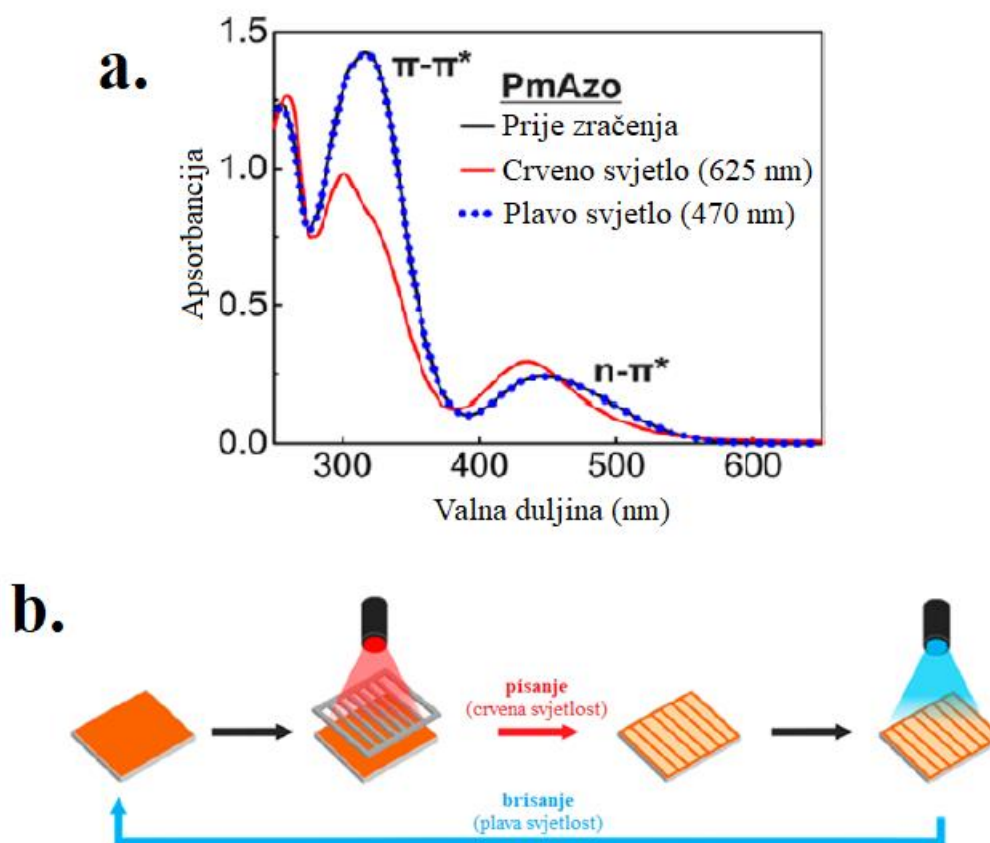
Geometrijska izomerizacija obuhvaća promjenu konfiguracije oko dvostruke veze koja se može opaziti uslijed fotokemijske reakcije. Tako molekula prelazi iz stabilnijeg *trans*-izomera u nestabilniji *cis*-izomer koji može proći reverzibilnu reakciju izomerizacije u početni reaktant. Primjer fotoaktivne molekule koja prolazi ovakvu vrstu pretvorbe je azobenzen. Uslijed izomerizacije dolazi do velike prostorne promjene molekule zbog čega je ovakva reakcija ponajprije istražena u otopinama. Ipak, za praktičnu primjenu bilo je potrebno dizajnirati fotosenzibilne materijale na bazi azobenzena u čvrstom stanju. Najveći izazov u dizajniranju takvih materijala je omogućiti dovoljno prostora za fotoizomerizaciju azobenzena zbog čega se pristupilo različitim rješenjima u vidu kovalentne funkcionalizacije, vezanja na metalni kompleks, polimerizacije i slično.

Prilikom sinteze fotoaktivnih materijala koji sadrže azobenzen u čvrstom stanju, jedan od problema koji su se često pojavljivali bila je kristalizacija koja je onemogućavala pretvorbu *trans*-azobenzena u *cis*-izomer zbog nedovoljne prostorne slobode. Kako bi se spriječila kristalizacija, sintetizirani su derivati azobenzena sa sterički zahtjevnim skupinama na *meta*-položaju.<sup>4</sup> Tako je napravljena analiza azobenzena s kovalentno vezanom fenilnom (**1**), bifenilnom (**2**) i *tert*-butilnom (**3**) skupinom (slika 2). Sva tri derivata azobenzena tvorila su jednolik, amorfni film u kojem je uslijed UV-zračenja došlo do smanjivanja intenziteta  $\pi$ - $\pi^*$  te porasta intenziteta  $n$ - $\pi^*$  apsorpcijske vrpce što ukazuje na uspješnu fotoizomerizaciju. Ipak, uslijed zagrijavanja tankog filma azobenzena **1** došlo je do kristalizacije čime se onemogućila reverzibilna reakcija dok je azobenzen **3** pokazao stabilnost do 175°C. Na taj je način pokazano kako  $\pi$ - $\pi$  interakcije kod spojeva **1** i **2** smanjuju termičku stabilnost naspram slabijih međumolekulskih interakcija spoja **3** s kovalentno vezanom *tert*-butilnom skupinom. Također, udio *cis*-produkta u fotostacionarnom stanju bio je najveći za vezanu *tert*-butilnu, a najmanji za fenilnu skupinu što upućuje na najučinkovitiju izomerizaciju kod azobenzena **3**. Osim navedene stabilnosti, sintetizirani spojevi pokazali su crveni pomak apsorpcijskih vrpca te veću energijsku razliku između *trans* i *cis*-izomera zbog čega su mogući kandidati za skladištenje solarne energije.



Slika 2. Struktura derivata azobenzena s kovalentno vezanim sterički zahtjevnim skupinama.<sup>4</sup>

Još jedan fotoaktivan materijal koji se može koristiti kao solarno termalno gorivo je polimer azobenzena s metoksi-skupinama u *orto*-položaju (PmAzo).<sup>10</sup> Analizom apsorpcijskog spektra ovakvog polimernog oblika derivata azobenzena vidljivo je kako je, osim  $\pi$ - $\pi^*$  apsorpcijske vrpce u UV-području istaknuta i široka  $n$ - $\pi^*$  vrpca u vidljivom dijelu spektra (slika 3.a). Takav apsorpcijski spektar omogućio je *trans-cis* izomerizaciju upotrebom crvenog zračenja te potpunu reverzibilnu reakciju upotrebom plavog zračenja. Mogućnost fotokemijske reakcije potaknute vidljivim svjetlom bitna je zbog utjecaja koje UV-zračenje može imati na molekule. Naime, upotrebom zračenja malih valnih duljina, a velikog intenziteta, može doći do degradacije fotoaktivnih molekula dok zračenje većih valnih duljina, poput onih u vidljivom dijelu spektra ne oštećuje uzorak. Također, snimanjem apsorpcijskih spektara uzorka PmAzo u otopini i tankom filmu dobiveni su skoro identični spektri pa je zaključeno kako u ovakvom polimeru ne dolazi do  $\pi$ - $\pi$  interakcija u čvrstom stanju što omogućuje slobodan prostor potreban za izomerizaciju. PmAzo je ispitan kao mogući materijal za crtanje fotouzoraka te je pokazao mogućnost „pisanja i brisanja“ crvenom, odnosno plavom svjetlošću te veliku stabilnost – nacrtani uzorak bio je vidljiv i nakon 32 tjedna u mraku pri sobnoj temperaturi (slika 3.b).

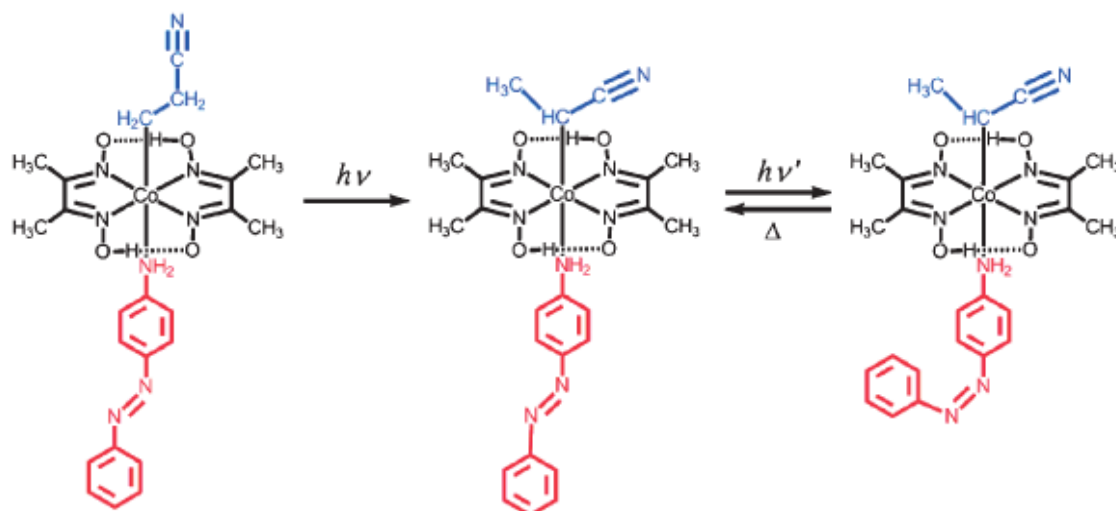


Slika 3. a) UV-Vis apsorpcijski spektar PmAzo u otopini tetrahidrofurana prije zračenja, nakon zračenja crvenom svjetlošću ( $\lambda=625$  nm,  $I=1$  mW cm<sup>-2</sup>,  $t=1$  h) te zatim plavom svjetlošću ( $\lambda=470$  nm,  $I=1$  mW cm<sup>-2</sup>,  $t=10$  min) b) Crtanje uzoraka na tankom filmu PmAzo upotrebom crvene svjetlosti te brisanje uzorka upotrebom plave.<sup>10</sup> (Ilustracija je preuzeta i prilagođena prema literaturnom izvoru.)

Uekusa i sur. sintetizirali su kompleks kobalta koji kao ligand ima azobenzen, ali i fotoaktivan  $\beta$ -cijanoetil.<sup>11</sup> U prvih 20 minuta izlaganja kristala ovog kompleksa UV-zračenju došlo je do izomerizacije  $\beta$ -cijanoetila u  $\alpha$ -cijanoetil te potom izomerizacije azobenzena. Kristal je bio izložen UV-zračenju 3 sata prilikom čega je došlo do promjene boje iz žute u smeđu te potom ostavljen u mraku 24 sata što prati promjenu boje kompleksa u svijetlo smeđu. Snimanje UV-Vis spektara uzorka tijekom i nakon reakcije ukazalo je na to da prvo dolazi do izomerizacije cijanoetila u njegov  $\alpha$ -oblik što omogućava dovoljno prostora za promjenu konformacije azobenzena iz *trans*-izomera u *cis*-izomer. Stajanjem uzorka u mraku događa se povratna reakcija izomerizacije azobenzena i nastajanja *trans*-izomera, no cijanoetil ostaje

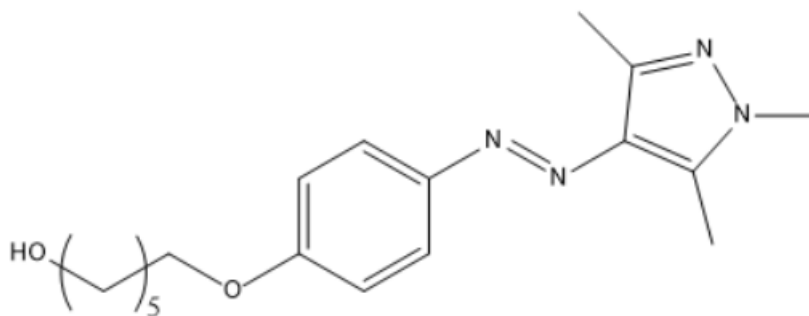


vezan na kobalt(III) kao  $\alpha$ -cijanoetil (slika 4). Ovaj primjer jedan je od rijetkih gdje se fotokemijska reakcija u jednom dijelu spoja može omogućiti fotoizomerizacijom molekule u drugom dijelu spoja.



Slika 4. Prikaz promjene strukture liganada kompleksa kobalta(III) uslijed fotokemijskih reakcija.<sup>11</sup>

Osim azobenzena i njegovih derivata, fotoaktivnost pokazuju i arilazopirazoli. Ovi spojevi su analogni azobenzenu, no pokazuju bolja svojstva poput crvenog pomaka apsorpcijskih vrpca, veću termalnu stabilnost *cis*-izomera, visok doseg izomerizacije te veću separaciju  $\pi$ - $\pi^*$  i  $n$ - $\pi^*$  vrpce što omogućuje selektivnu izomerizaciju.<sup>3</sup> Navedena svojstva otvaraju mogućnost brojnim primjenama ove vrste molekula u fotokemijskim reakcijama u čvrstom stanju. Jedan od materijala s arilazopirazolom kao fotoaktivnom molekulom dobiven je njegovom ugradnjom u polidimetilsiloksan (PDMS) te dodatnom kovalentnom funkcionalizacijom (slika 5).<sup>3</sup> Ovisno o koncentraciji uzoraka za pripremu tankog filma, dobivena su dva filma različite debljine. U oba filma zbivala se izomerizacija arilazopirazola u *cis*-izomer uslijed izlaganja UV-zračenju kroz 5 minuta, dok je za tanji film za molekulu AAP1 pretvorba skoro kvantitativna što je usporedivo s ponašanjem te molekule u otopini. Također, bilo je moguće provesti nekoliko uzastopnih fotoizomerizacija koristeći UV-zračenje za unaprijednu te zelenu svjetlost za povratnu reakciju bez značajnog gubitka fotokromatskih svojstava filma zbog čega ovakvi filmovi imaju potencijalnu primjenu u optoelektroničkim uređajima.



Slika 5. Struktura fotoaktivnog derivata azopirazola AAP1.<sup>3</sup>

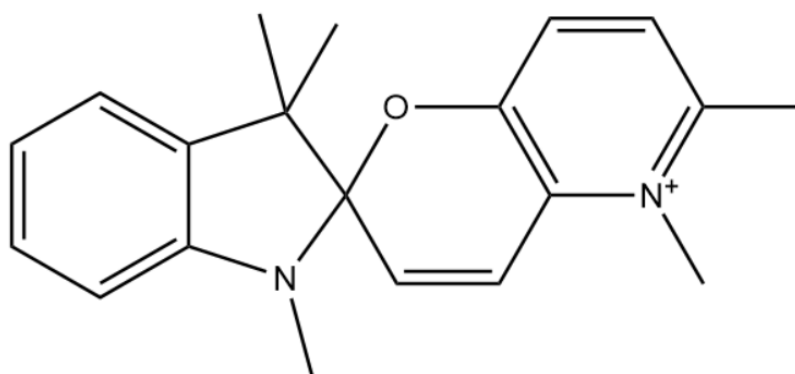
## 2.2. Otvaranje i zatvaranje prstena

Fotokemijski potaknuto otvaranje ili zatvaranje prstena uključuje nastajanje ili pucanje  $\sigma$ -veza u molekuli. Neki od poznatijih primjera molekula koje ulaze u ovakav tip reakcije jesu spiropiran i diariletan. U molekuli spiropirana dolazi do pucanja C–O veze te otvaranja prstena što prati izomerizacija nastalog merocijanina u stabilniji *trans*-izomer dok diariletan prolazi zatvaranje prstena uslijed izlaganja zračenju čime nastaje šesteročlani prsten. S obzirom na to da u spiropiranu nakon pucanja  $\sigma$ -veze slijedi izomerizacija, za konačno nastajanje *trans*-merocijanina je potrebna velika prostorna sloboda dok se u diariletenu uslijed fotokemijske reakcije položaj atoma ne mijenja znatno. U svrhu omogućavanja slobodne fotokemijske reakcije spiropirana i diariletana, fotoaktivne molekule su vezane na velike, sterički zahtjevne skupine, u samu strukturu spoja uvedeni su heterociklički dijelovi kako bi se fotokromatska svojstva molekule poboljšala, a određenim dizajnom derivata spomenutih molekula dobiveni su i jedinični kristali koji mogu prolaziti kroz fotokemijsku reakciju.

### 2.2.1. Spiropiran

Iako je fotokemijska pretvorba spiropirana u merocijanin bila dobro istražena u otopinama, razvojem fotokemijskih reakcija u čvrstom stanju znanstvenici su se suočili s izazovom kako konstruirati materijal u čvrstom stanju koji sadrži molekule spiropirana, a da su one fotokemijski aktivne. Tako je krajem 20. stoljeća sintetizirana kationska molekula spiropirana koja u svom sastavu sadrži piridinijev kation (slika 6) te je istražena njezina fotoaktivnost u kristalnom stanju i uspoređena s onom u otopini kloroforma.<sup>12</sup> Tijek reakcije praćen je UV-Vis

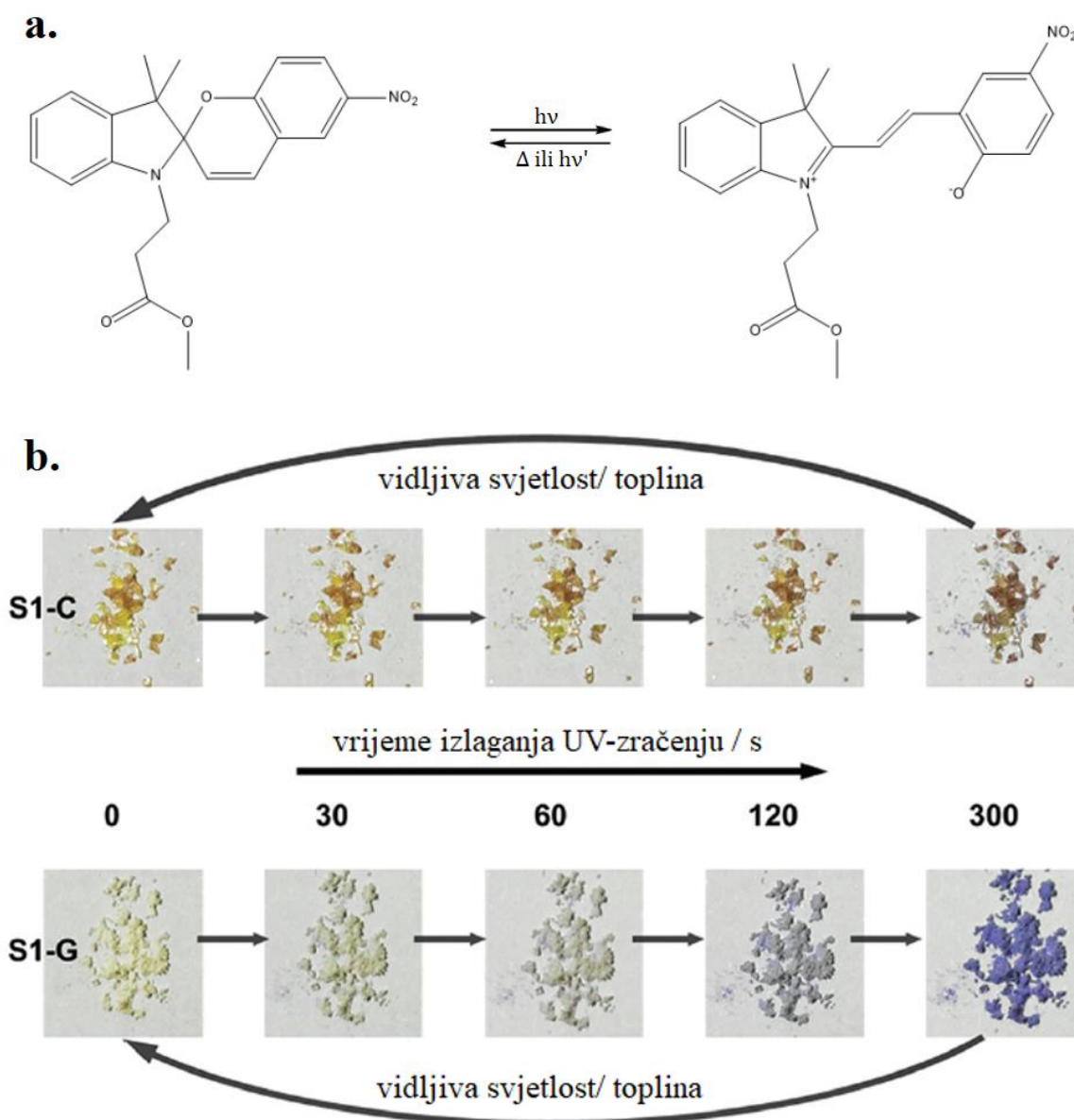
spektroskopijom te je pokazano da izlaganje zračenju od 365 nm povisuje intenzitet apsorpcijske vrpce na približno 550 nm što prati i promjena boje uzorka od žute do jarko crvene. Povratna reakcija moguća je izlaganjem svjetlosti valne duljine 550 nm ili stajanjem pri sobnoj temperaturi prilikom čega dolazi do gubitka crvene boje uzorka i ponovnog žutog obojenja. Usporedba UV-Vis spektara sintetiziranog pirido-spiropirana u otopini i čvrstom stanju potvrdila je da se i u otopini i u čvrstom stanju zbiva identična reakcija, a praćenje kinetike reverzibilne reakcije ukazalo je na veću kinetičku stabilnost *trans*-merocijanina u čvrstom stanju nego otopini.



Slika 6. Struktura kationskog derivata spiropirana.<sup>12</sup>

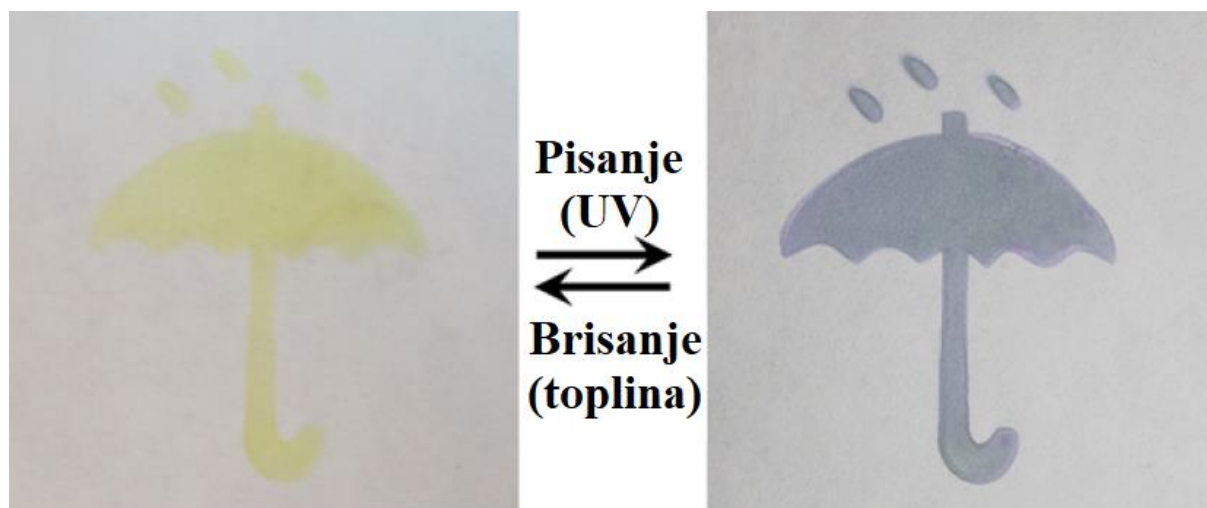
Kasnije su Yin i sur. uspjeli sintetizirati jedinični kristal neutralnog derivata spiropirana do čije reverzibilne fotoizomerizacije može doći pri sobnoj temperaturi što je vrlo rijetki slučaj za kristalnu tvar neutralnog derivata spiropirana (slika 7.a).<sup>8</sup> Kako bi se ispitalo fotokemijsko ponašanje sintetiziranog derivata spiropirana, praćena je promjena UV-Vis apsorpcijskog spektra u otopini diklormetana te je utvrđeno kako se izlaganjem zračenju od 325 nm pojavljuje nova apsorpcijska vrpca pri 583 nm te se fotostacionarno stanje postiže za 120 s što prati promjena boje otopine od bezbojne do plave. Ipak, dobiveni merocijanin je kinetički vrlo nestabilan u otopini pa se otopina obezboji već nakon 45 s. S obzirom na opaženi fotokromizam sintetiziranog spiropirana u otopini, istražena su fotokemijska svojstva i u čvrstom stanju. Jedinični kristal derivata spiropirana (S1-C) također je izložen UV-zračenju te je opažena promjena boje iz žute u svijetlosmeđu u 10 min izlaganja zračenju, no efikasnost fotoizomerizacije je bila mala. Pretpostavlja se da je kristal neutralnog spiropirana ipak podložan fotoizomerizaciji zbog slabih Van der Waalsovih interakcija u kristalu. Fotoaktivnost u čvrstom stanju se može znatno poboljšati upotrebom mehaničke sile na jedinični kristal čime

se dobiva drugi polimorf fotoaktivne tvari u obliku praha (S1-G). PXRD analiza je pokazala kako S1-G ima rahliju unutarnju strukturu, a izlaganje UV-zračenju dovodi do promjene boje krutine u tamnoplavu unutar 300 s što upućuje na vrlo efikasnu i skoro kvantitativnu pretvorbu derivata spiropirana u merocijanin (slika 7.b). Dobiveni produkt mogao je reverzibilno prijeći u spiropiran upotrebom zračenja vidljive svjetlosti ili grijanjem na 70 °C, a njegova stabilnost u krutom stanju je veća nego u otopini.



Slika 7. a) Fotoizomerizacija neutralnog spiropirana **S1**. b) Promjena boje jediničnog kristala S1-C i praha S1-G u ovisnosti o vremenu izlaganja krutine UV-zračenju.<sup>8</sup> (Ilustracija je preuzeta i prilagođena prema literaturnom izvoru.)

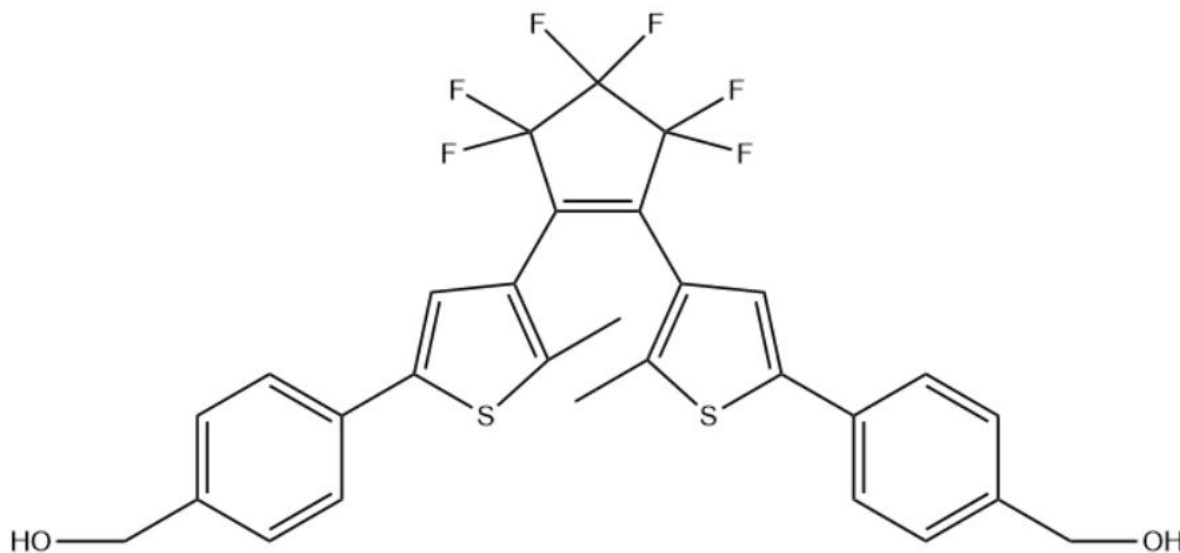
Jedan od primjera kovalentne funkcionalizacije spiropirana koji omogućuje fotoizomerizaciju u čvrstom stanju je i vezanje dvije molekule spiropirana na distirilantracen koji je velika i neplanarna molekula.<sup>13</sup> S obzirom na jako dobra fotokromatska svojstva dobivenog derivata spiropirana – DSA-2SP u otopini, istraženo je njegovo fotokemijsko ponašanje u čvrstom stanju – prahu i tankom filmu. Istraživanjem fotokromatskih svojstava tankog filma pokazano je da je moguće provesti više uzastopnih reverzibilnih fotoizomerizacija, a dobiveni merocijanin je iznimno stabilan – boja dobivena izlaganjem UV-zračenju zadržala se i dulje od 24 h u mraku. Nadalje, DSA-2SP tvori amorfnu, praškastu krutinu koja izlaganjem UV-zračenju odmah mijenja boju iz žute u tamnoljubičastu. Navedenu promjenu prati pojava i rast intenziteta apsorpcijske vrpce pri 590 nm. Moguća je termička povratna reakcija i ponovna promjena boje krutine u žutu kratkim grijanjem na 90 °C. Također, iako je merocijanin kao produkt dobiven fotokemijskom reakcijom u otopini bio stabilan tek 20 s, u čvrstom stanju se njegova stabilnost bitno povećava čemu razlog mogu biti intramolekulske vodikove veze koje nastaju pretvorbom spiropirana u merocijanin. Zbog brze fotokemijske reakcije uslijed izlaganja UV-zračenju i povratne reakcije potaknute grijanjem što prati i odgovarajuća promjena boje (slika 8), sintetizirana fotoaktivna molekula potencijalno bi se mogla koristiti kao tinta protiv krivotvorina.



Slika 8. Promjena boje uzorka kišobrana nacrtanog na filter papiru pomoću DSA-2SP uslijed izlaganja UV-zračenju te brisanje upotrebom toplinske energije.<sup>13</sup> (Ilustracija je preuzeta i prilagođena prema literaturnom izvoru.)

### 2.2.2. Diariletan i njegovi derivati

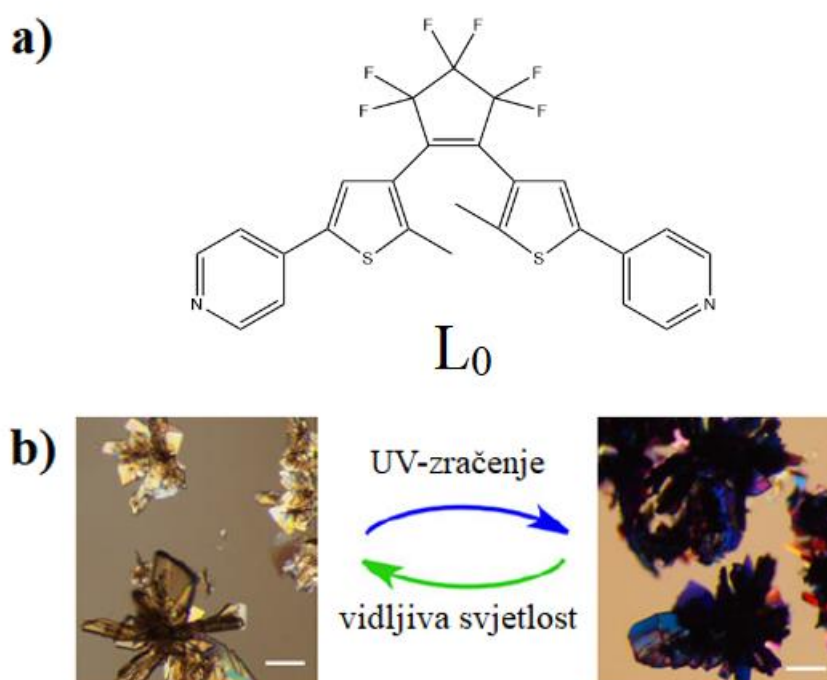
Diariletan i njegovi derivati pokazuju fotoaktivnost te mogućnost reverzibilnog zatvaranja, odnosno otvaranja prstena uslijed izlaganja zračenju odgovarajuće valne duljine. Za razliku od dosad spomenutih azobenzena te spiropirana koji su termički nestabilni te je moguće potaknuti reverzibilnu reakciju zagrijavanjem, diariletan sa zatvorenim prstenom je termički stabilan te se ponovno otvaranje prstena postiže izlaganjem vidljivoj svjetlosti.<sup>14</sup> Takva svojstva pokazuje i simetrični derivat diariletana (slika 9) čija su fotokromatska svojstva istražena u otopini i amorfnom filmu na bazi polimetilmetakrilata (PMMA).<sup>15</sup> Izlaganjem otopine sintetizirane fotoaktivne molekule UV-zračenju dolazi do obojenja otopine u plavu te pojave nove apsorpcijske vrpce pri 591 nm što upućuje na zatvaranje prstena. Slična pojava primijećena je i u tankom amorfnom filmu na bazi PMMA, a povratna reakcija bila je moguća ukoliko se film izložio zračenju valnih duljina većih od 500 nm. Tanki film ovog derivata diariletana istražen je za potencijalnu primjenu u optičkoj pohrani. Koristeći He-Ne laser, na tankom filmu nacrtan je uzorak koji je kasnije „pročitao” pod mikroskopom, a dobar rezultat tog istraživanja upućuje na to da je sintetizirani tanki film na bazi diariletana potencijalni materijal za optičku pohranu informacija.



Slika 9. Simetrični derivat diariletana.<sup>15</sup>

Nadalje, osim amorfnih materijala koji pokazuju fotokromatska svojstva, fotokemijski potaknuto zatvaranje i otvaranje prstena diariletana moguće je opaziti i u čvrstom stanju s

uređenom strukturom. Kao potencijalni način dizajna takvih materijala je ugradnja fotoaktivnih molekula u porozne koordinacijske polimere (PCP).<sup>16</sup> Na taj način, moguće je kontrolirati i mijenjati svojstva PCP-a izlaganjem svjetlu što otvara put prema potencijalnim primjenama. Primjer tako sintetiziranog materijala je ugradnja ditieniletena u PCP na bazi cinka kemijske formule  $[Zn_4(bdc)_4(L_o)_2 \cdot 4DMF \cdot H_2O]_n$  ( $H_2bdc=p$ -benzendikarboksilna kiselina,  $L_o$ =bis(piridil)ditieniletan (slika 10.a). Strukturna analiza tako sintetiziranog materijala pokazala je da su ugljikovi atomi fotoaktivnog ditieniletena u povoljnom položaju za fotokemijsku reakciju, a termogravimetrijskom analizom utvrđeno je kako se „molekule gosti“ – odnosno, voda i dimetilformamid (DMF) koji se nalaze u sintetiziranom materijalu mogu ukloniti iz strukture zagrijavanjem preko 140 °C čime se dobiva novi materijal stabilan do 330 °C. Kad je istražena fotoaktivnost priređenog PCP-a s molekulama vode i DMF-a, izlaganjem UV-zračenju došlo je do trenutnog obojenja kristala u tamnoljubičastu boju (slika 10.b), a <sup>1</sup>H analiza pokazala je da se radi o gotovo kvantitativnoj pretvorbi. Također, reverzibilna reakcija potaknuta vidljivom svjetlošću uzrokovala je gotovo kvantitativnu pretvorbu u početni produkt. Fotokemijskom promjenom mijenja se i mogućnost sorpcije plinova, a analiza adsorpcije CO<sub>2</sub> na PCP bez molekula gostiju prije i poslije izlaganja UV-zračenju pokazala je mogućnost mijenjanja adsorpcijske moći polimera izlaganjem svjetlosti, dok se sličan efekt zamjećuje i kod drugih vrsta plinova poput dušika što otvara brojne potencijalne primjene ovakvog materijala.

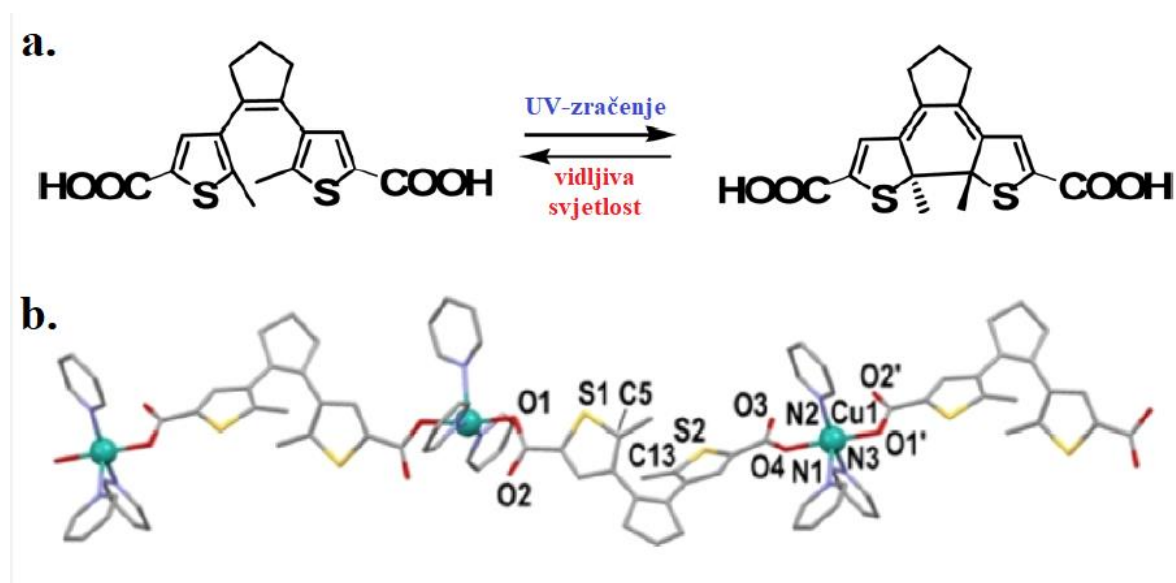


Slika 10. a) Struktura fotoaktivne molekule  $L_0$  b) Promjena boje kristala fotoaktivnog PCP-a uslijed izlaganja UV-zračenju te vidljivoj svjetlosti.<sup>16</sup> (Ilustracija je preuzeta i prilagođena prema literaturnom izvoru.)

Drugi primjer kompleksa koji pokazuju fotoaktivna svojstva su dva solvatomorfa na bazi bakra(II) (**1**).<sup>17</sup> Naime, ovisno o ishodišnom spoju bakra moguće je dobiti sol istog koordinacijskog polimera formule  $[Cu(L)(py)_3]$ , no različitog sastava adukata – u jednom slučaju su to molekule piridina (**1a**), a u drugom vode i etanola (**1b**). Oznaka L u koordinacijskom polimeru odnosi se na fotoaktivni diariletan (slika 11.a) koji se u kompleksu ponaša kao premošćujući ligand između dva Cu(II) iona (slika 11.b), a kad je njegov protonirani oblik  $H_2L$  u obliku praha izložen UV-zračenju došlo je do promjene boje krutine iz blijedo smeđe u tamno ljubičasto što ukazuje na fotokemijski potaknuto zatvaranje prstena. Potpuna povratna reakcija bila je moguća izlaganjem krutine zračenju valne duljine 455 nm. S obzirom na dobru fotoaktivnost čistog  $H_2L$ , UV-zračenju su izloženi i solvatomorfi koji sadrže  $L^{2-}$  kao ligand. Rezultati analize upućuju na različitu fotokemijsku aktivnost dva solvatomorfa. Naime, spoj s piridinom kao „molekulama gostima“ pokazuje odličnu fotoaktivnost te mogućnost reverzibilne reakcije otvaranja prstena izlaganjem zelenoj svjetlosti dok je spoj s molekulama vode i etanola potrebno izlagati UV-zračenju čak četiri puta duže kako bi se postiglo



fotostacionarno stanje te je takav proces bio ireverzibilan. Kao mogući uzrok različitog ponašanja dva solvatomorfa iznosi se unutarnja struktura, odnosno vodikove veze prisutne u drugom solvatomorfu koje onemogućuju efektivnu reverzibilnu fotoizomerizaciju. Ovakav primjer različite fotoaktivnosti solvatomorfa ukazuje na to kako se fotokromatska svojstva nekog materijala mogu modificirati pažljivim dizajnom kristalne strukture.



Slika 11. a) Struktura protoniranog liganda H<sub>2</sub>L u koordinacijskom polimeru **1**. b) Struktura koordinacijskog polimera **1** s L<sup>2-</sup> kao premošćujućim ligandima.<sup>17</sup> (Ilustracija je preuzeta i prilagođena prema literaturnom izvoru.)

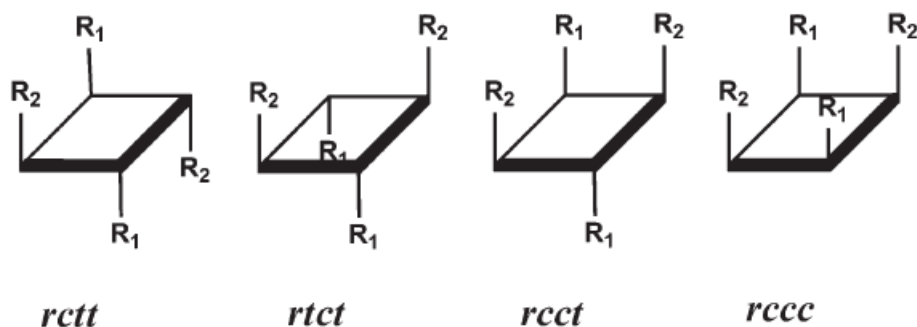
### 2.3. [2+2] fotocikloadicije

[2+2] fotocikloadicije vrlo su dobro istražene kao fotokemijske reakcije te se njihov mehanizam, tvari koje ulaze u ovakav tip reakcija i uvjeti pod kojima se one događaju aktivno istražuju od njihovog otkrića krajem 19. stoljeća. Za razliku od dosad opisanih reakcija gdje izlaganje zračenju odgovarajuće valne duljine dovodi do geometrijske izomerizacije te nastajanja ili pucanja jedne  $\sigma$ -veze, u [2+2] fotocikloadicijama dolazi do nastanka dviju  $\sigma$ -veza iz dviju dvostrukih C=C veza od kojih jedna treba biti u pobuđenom stanju čime se ovakav postupak koristi u sintezi cikličkih spojeva.<sup>18</sup> S obzirom na Schmidtovo topološko pravilo za fotocikloadiciju u čvrstom stanju,<sup>9</sup> istražene su brojne mogućnosti dizajniranja materijala s povoljnom orijentacijom dvostrukih veza za reakciju fotocikloadicije.

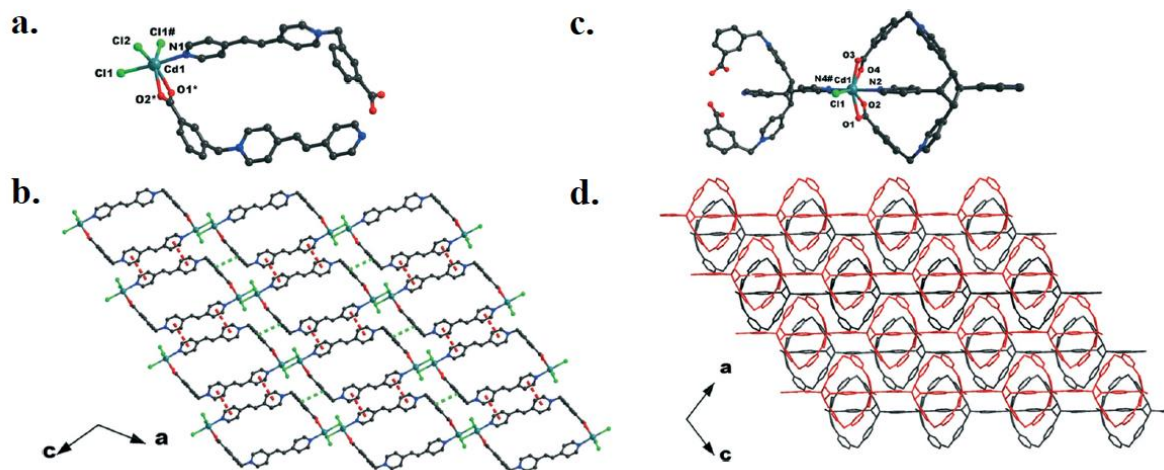
Vittal i sur. sintetizirali su kompleksni spoj cinka u kojem su kao ligandi bile zastupljene molekule vode i 1,2-di(4-piridil)eten (bpe) koji u svojoj strukturi sadrži dvostruku C=C vezu te je, kao takav podložan [2+2] fotocikloadiciji u odgovarajućim uvjetima.<sup>19</sup> Analiza jediničnog kristala tako sintetiziranog kompleksa pokazala je da, osim bpe molekula vezanih na Zn(II), postoje i slobodne molekule bpe nevezane koordinacijskom vezom na metalni centar. Kad je jedinični kristal izložen UV-zračenju, kroz 25 h došlo je do 46%-tne pretvorbe i nastajanja ciklobutanskog produkta. Kako bi se iskorištenje reakcije poboljšalo, kristal je samljeven u prah te je on izložen zračenju u istim uvjetima. <sup>1</sup>H NMR analizom utvrdila se kvantitativna [2+2] fotocikloadicija, a nedostatak signala protona iz etilenske skupine bpe jedinice upućuje na to da su sve molekule bpe zastupljene u uzorku stupile u fotocikloadiciju. Povoljan položaj dvostrukih veza za fotocikloadiciju se u ovom materijalu postigao vodikovim vezama između bpe i vode, a mljevenjem je došlo do veće aktivne površine te ubrzanja reakcije što je rezultiralo kvantitativnom [2+2] fotocikloadicijom.

Jedan od razloga zašto su navedene reakcije toliko dobro istražene je njihova sintetska važnost. Naime, [2+2] fotocikloadicija je efikasan način pripreme ciklobutanskog spoja te je poželjno moći selektivno pripremiti željeni stereoizomer ciklobutanskog derivata. Najstabilniji izomer je *rctt*-ciklobutanski derivat (slika 12) zbog najmanjih steričkih smetnji skupina vezanih na prsten pa je nastajanje takvog produkta uslijed fotokemijske reakcije najčešće opaženo. U svrhu dobivanja ciklobutanskog produkta drugačije stereokemije, Li-Xuan Cai i sur. su sintetizirali kompleksni spoj kadmija(II) (**1**) gdje se kao ligandi nalaze derivati bpe.<sup>20</sup> Točnije, na jedan od dušikovih atoma u bpe je vezana karboksibenzilna skupina čime je povećana sloboda kretanja rotacijom oko metilenske skupine, a kation- $\pi$  interakcije između liganada utjecale su na povoljan položaj dvostrukih veza za [2+2] fotocikloadiciju. Kad je prah takvog kompleksa izložen UV-zračenju na 6 h dobiven je novi spoj za koji je pokazano da ima veću topljivost u vodi od početnog spoja. Pretvorba je bila kvantitativna na što ukazuje <sup>1</sup>H NMR analiza dobivenog kompleksa – u dobivenom spektru nisu bili prisutni signali protona iz etilenske skupine. Također, analizom je pokazano kako je dobiveni spoj u otopini stabilniji *rctt*-izomer. Prekristalizacijom dobivenog kompleksa iz vode dobiven je novi spoj **2** čija je strukturalna analiza pokazala novu koordinaciju Cd(II). Naime, kadmijev(II) kation je u dobivenom spoju koordiniran sa sedam atoma dok je u početnom spoju njegov koordinacijski broj bio 6 (slika 13). Također, strukturnom analizom pokazano je kako je ciklobutanski derivat

u neobičnoj stereoizomeriji kao *rcct*-izomer. Opisano istraživanje pokazuje kako se dizajnom fotoaktivnih organskih molekula može utjecati na stereoizomeriju konačnog produkta.



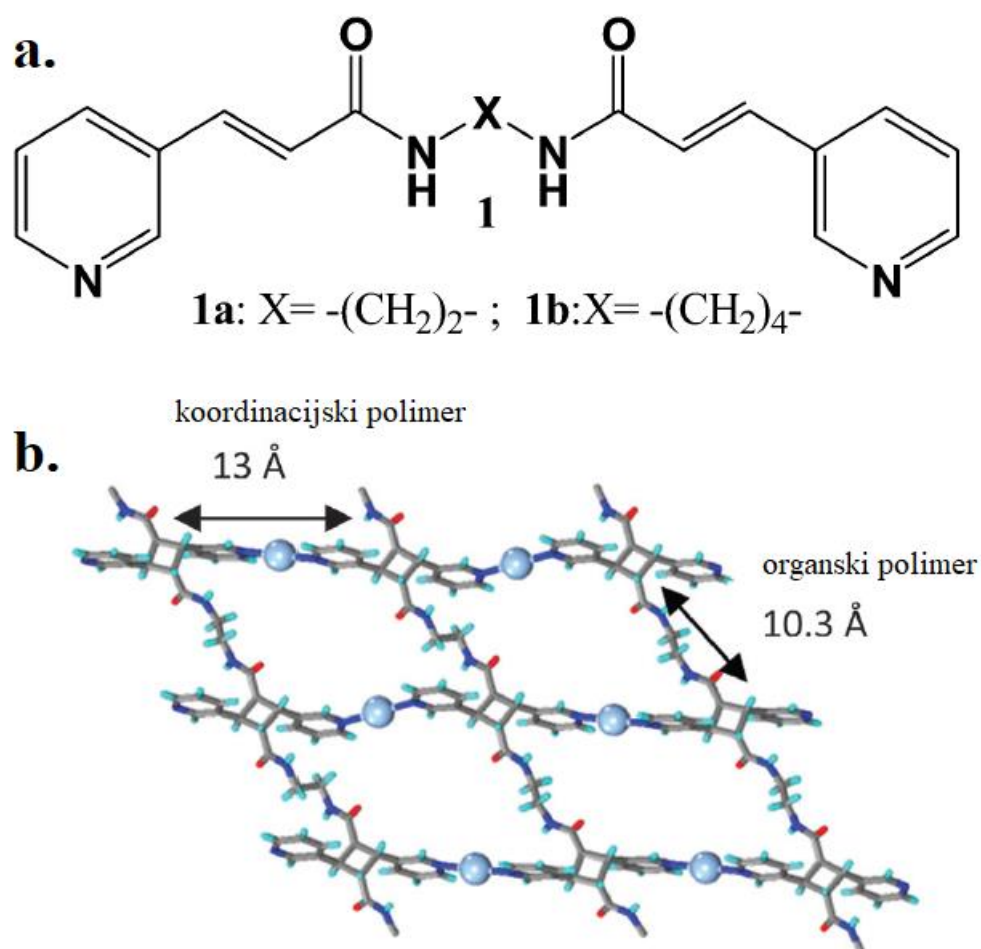
Slika 12. Shema mogućih stereoizomera ciklobutanskih derivata te njihove oznake.<sup>20</sup>



Slika 13. a) Koordinacijska sfera kadmija(II) u kompleksnom spoju **1** te b) 2D-mreža kompleksnog spoja **1** gdje su crvenim iscrtanim crtama pokazane kation- $\pi$  interakcije između liganada. c) Koordinacijska sfera kadmija(II) u kompleksnom spoju **2** nakon prekrizalizacije te d) unutrašnja struktura koordinacijskog polimera **2**.<sup>20</sup>

Osim bpe, za fotocikloadicijsku reakciju mogu poslužiti i drugi spojevi s pravilnim položajem etilenskih skupina. Tako je sintetiziran kompleks srebra(I) koji kao ligand ima organsku molekulu **1a** koja sadrži piridin, dvostruku C=C vezu te amidnu skupinu (slika 14.a).<sup>21</sup> Između amidnih skupina susjednih lanaca koordinacijskog polimera dolazi do nastajanja vodikovih veza što doprinosi pravilnom smještaju reaktivnih dvostrukih veza na udaljenost od 3.714 Å. Jedinični kristali ovako sintetiziranog spoja izloženi su sunčevoj svjetlosti prilikom čega je došlo do nastajanja novog jediničnog kristala. <sup>1</sup>H NMR analiza otopine dobivenog

kristala pokazala je da signali protona etilenskih skupina više nisu uočljivi što ukazuje na kvantitativno nastajanje ciklobutanskog produkta. S obzirom da u ovakvom spoju dolazi do dimerizacije te samim time kovalentnog povezivanja susjednih polimernih lanaca, ovaj primjer pokazuje kako fotokemijske reakcije u čvrstom stanju mogu poslužiti u, inače vrlo zahtjevnoj sintezi kristalnih koordinacijskih polimera organskih polimera (CPOP-ova) (slika 14.b).



Slika 14. a) Struktura liganda **1a** u kompleksu srebra(I). b) Koordinacijski polimer organskih polimera dobiven [2+2] fotodimerizacijom kompleksa srebra(I) u čvrstom stanju.<sup>21</sup> (Ilustracija je preuzeta i prilagođena prema literaturnom izvoru.)

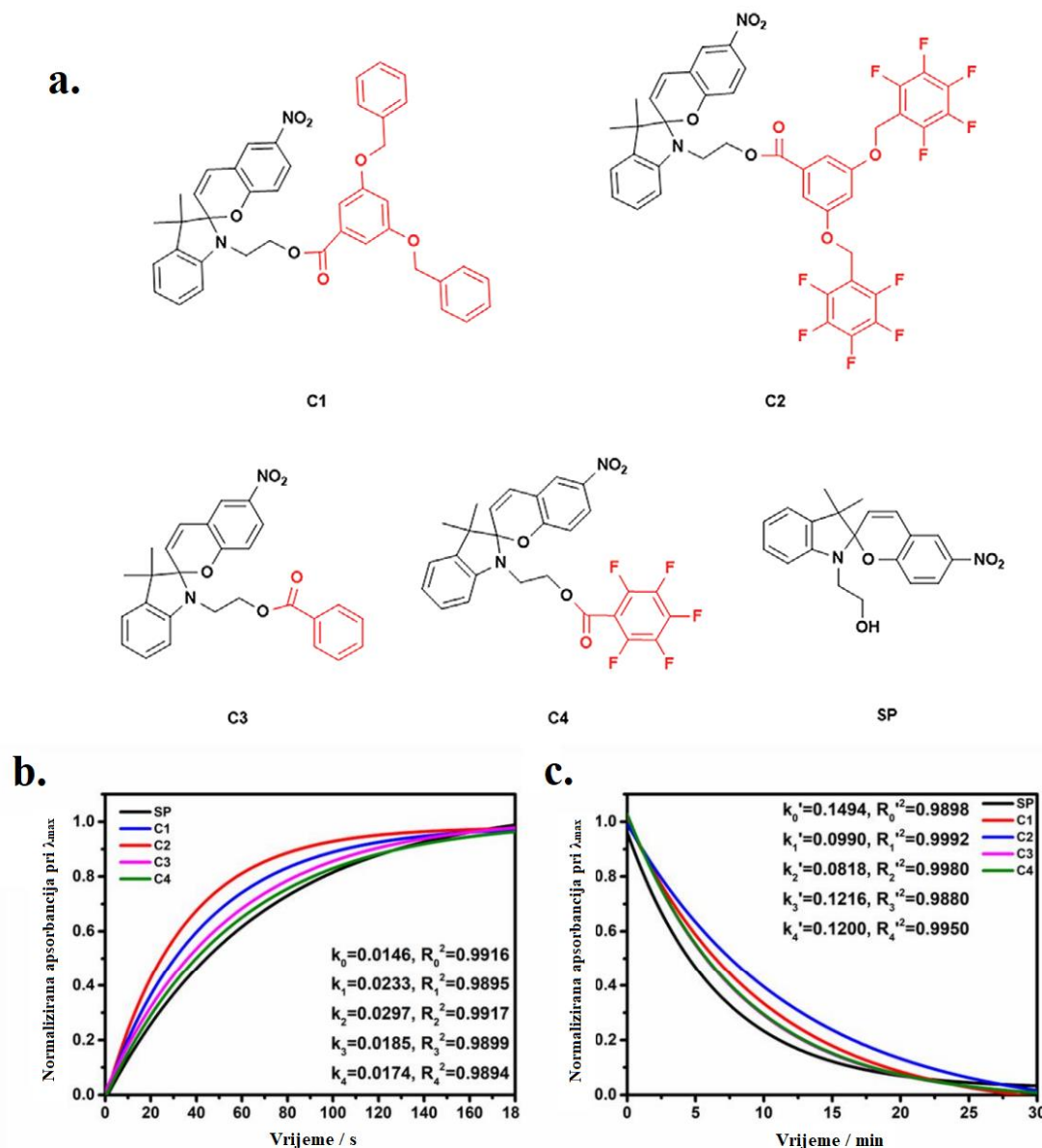
## 2.4. Kinetika fotokemijskih reakcija u čvrstom stanju

Nedavni razvoj fotokemijskih reakcija u čvrstom stanju privukao je znanstvenike da istražuju i kemijsku kinetiku fotokemijskih promjena. S obzirom na to da su fotokemijske reakcije u čvrstom stanju relativno nova grana istraživanja, kinetička istraživanja su također malobrojna. Ipak, grupa Guohua Jianga sintetizirala je derivate spiropirana **C1-C4** te njihova svojstva

uspoređivala sa spiropiranom **SP** na koji nije vezana velika, sterički zahtjevna skupina (slika 15.a).<sup>22</sup> Pripremljeni su tanki filmovi koji sadrže molekule **C1-C4** te **SP** na bazi polivinilpirolidona (PVP) te je pokazano da dolazi do fotoizomerizacije koju prati promjena boje sustava uslijed izlaganja UV zračenju pri 30 °C. Do povratne reakcije došlo je uslijed izlaganja tankog filma vidljivoj svjetlosti ili zagrijavanjem na 60 °C. Praćenjem promjene apsorbancije tankih filmova pri 550 nm za **SP** te 565 nm za **C1-C4** (slika 15.b,c) istražena je kinetika fotoizomerizacije spiropirana u merocijanin. Kinetika napredne reakcije koju prati obojenje praćena je pri 30 °C, a povratne koju prati obezbojenje sustava pri 60 °C. Na taj način dobiveni su koeficijenti brzine reakcija obojenja i obezbojenja te je pokazano da ovisnost normalizirane apsorbancije sustava o vremenu prati eksponencijalnu jednadžbu:

$$A(t) = a \times e^{-kt} + A_{\infty}$$

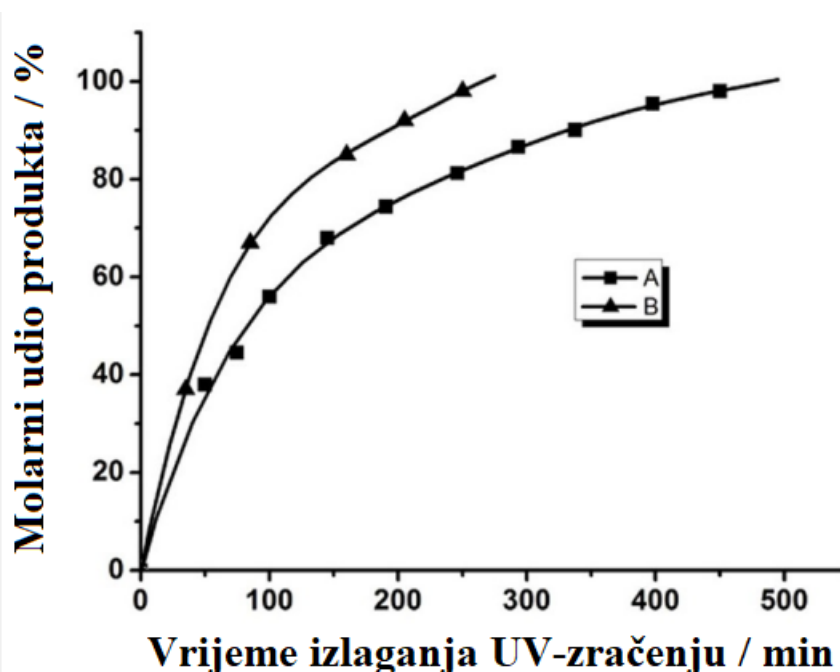
gdje je  $k$  koeficijent brzine reakcije. Najveći iznos koeficijenta brzine reakcije obojenja dobiven je za tanki film molekule **C2** te on iznosi  $k_2 = 0,0297 \text{ s}^{-1}$ , a najmanji za tanki film **SP** gdje je  $k_0 = 0,0146 \text{ s}^{-1}$ . Obratno tome, najveći koeficijent brzine reakcije obezbojenja ima tanki film **SP** te on iznosi  $k_0' = 0,1494 \text{ h}^{-1}$ , a najmanji tanki film **C2** čiji je koeficijent brzine obezbojenja  $k_2' = 0,0818 \text{ h}^{-1}$ .



Slika 15. a) Struktura spiropirana **SP** te njegovih derivata **C1-C4**. b) Praćenje kinetike reakcije obojenja pri 30 °C uslijed izlaganja tankih filmova **SP** te **C1-C4** na bazi PVP-a UV-zračenju te c) obezbojenja pri 60 °C pri  $\lambda_{max}$  (**SP**) = 550 nm te  $\lambda_{max}$  (**C1-C4**) = 565 nm.<sup>22</sup> (Ilustracija je preuzeta i prilagođena prema literaturnom izvoru.)

Nadalje, tijekom [2+2] fotocikloadicije ne dolazi do značajne promjene apsorpcijskog spektra analiziranog materijala pa se za praćenje kinetike te reakcije treba koristiti druga, prigodnija metoda osim UV-Vis spektroskopije. Takav primjer je praćenje fotocikloadicije u jediničnom kristalu koordinacijskog spoja nikla(II) s ligandima koji ulaze u fotocikloadicijsku reakciju.<sup>23</sup> Izlaganjem kristala spomenutog spoja UV-zračenju nastaje novi jedinični kristal

koordinacijskog spoja s ciklobutanskim prstenom. S obzirom na promjenu unutrašnje strukture kristalinične tvari uslijed izlaganja UV-zračenju, promjena je praćena *in situ* difrakcijom rendgenskih zraka na jediničnom kristalu nakon određenih vremenskih intervala. Ovisno o postavi eksperimenta (udaljenost između izvora zračenja i uzorka te intenziteta zračenja) dobivene su različite ovisnosti udjela produkta u reakcijskom sustavu o vremenu (slika 16) Ipak, u oba slučaja opažena je kinetika reakcije prvog reda s koeficijentima brzine reakcije  $k = 7,14 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  u postavi eksperimenta A te  $k = 12,55 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  u postavi eksperimenta B pri 25 °C.



Slika 16. Praćenje kinetike [2+2] fotocikloadicije za postavu eksperimenta A (udaljenost između uzorka i izvora zračenja = 20 cm, svjetlosni tok = 12,95 mw/cm<sup>2</sup>) te za postavu eksperimenta B (udaljenost između uzorka i izvora zračenja = 10 cm, svjetlosni tok = 37,55 mw/cm<sup>2</sup>) pri 25 °C. <sup>23</sup> (Ilustracija je preuzeta i prilagođena prema literaturnom izvoru.)

## 2.5. Zaključak

Od početka razvoja fotokemijskih reakcija u čvrstom stanju pa do danas ostvarena su brojna otkrića i osmišljeni načini kako takve reakcije provesti brzo, uz što veću učinkovitost te reverzibilno. Kao fotoaktivne molekule na koje se obraća posebna pažnja ističu se, u otopinama dobro istraženi azobenzen, spiropiran, diariletan, molekule s dvostrukim vezama koje mogu fotodimerizirati i dr. S obzirom na različite strukturne promjene uslijed fotokemijskih reakcija kod navedenih molekula, prilikom dizajna fotoaktivnih čvrstih materijala pronalaze se različiti načini poboljšanja njihovih svojstava. Tako se materijali na bazi azobenzena često dizajniraju tako da se na fotoaktivnu molekulu kovalentno veže sterički zahtjevna skupina koja osigurava dovoljno prostora za geometrijsku izomerizaciju. Nadalje, često se koristi polimerna matrica čime se također postiže potreban stupanj prostorne slobode za fotokemijsku reakciju, a dobiveni materijali su najčešće amorfne strukture. Navedene reakcije izomerizacije postižu fotostacionarno stanje brzo te je izrazito teško postići kvantitativnu pretvorbu, a u svrhu poboljšanja svojstava takvog materijala sve se više istražuju derivati azobenzena s heterocikličkim prstenovima poput arilazopirazola. Zbog termalne reverzibilnosti, a često i promjene boje koju prati opisana reakcija fotoizomerizacije, materijali na bazi azobenzena nalaze svoju primjenu kao solarna termalna goriva te općenito u optoelektroničkim uređajima.

Nadalje, spiropiran i diariletan uslijed izlaganja zračenju prolaze kroz reverzibilnu reakciju nastajanja, odnosno pucanja  $\sigma$ -veze. S obzirom na manju strukturnu slobodu potrebnu za ovakav tip reakcija, kovalentnom funkcionalizacijom fotoaktivnih molekula ili ugradnjom u koordinacijske komplekse moguće je dobiti i jedinične kristale koji pokazuju fotokromatska svojstva. Ipak, korištenje praškastih uzoraka pokazalo se pogodnijim za razvoj fotosktivnih materijala te je utvrđeno da takvi uzorci mogu pokazivati i kvantitativnu pretvorbu uzrokovanu izlaganjem svjetlosti, ugradnjom fotoaktivnih molekula u polimere i slično. S obzirom na izrazitu promjenu boje koja prati ovakav tip reakcija, materijali na bazi spiropirana i diariletana mogu se koristiti u sensorima, kao tinta protiv krivotvorenja i drugo.

Konačno, zadnji tip fotokemijskih reakcija obrađen u ovom radu jesu [2+2] fotocikloadicije gdje dvije dvostruke C=C veze daju ciklobutanski prsten. Za razliku od drugih spomenutih molekula, uređenost čvrstog stanja te pažljiv dizajn materijala koji dovodi etilenske skupine u povoljnu poziciju za reakciju navodi se kao prednost za reakcije [2+2] fotocikloadicije. Način na koji se povoljan položaj dvostrukih veza ostvaruje najčešće se odnosi na sintezu koordinacijskih spojeva u kojima se međumolekulskim interakcijama poput



vodikovih veza,  $\pi$ - $\pi$  ili kation- $\pi$  interakcija ostvaruje pravilna udaljenost i (anti)paralelnost. Ovaj tip reakcija provodi se kroz dulje vrijeme nego kod već opisanih, fotokromatskih molekula i najčešće se ne uočava promjena boje, no reakcije su često kvantitativne, a njihova važnost je u otvaranju novih sintetskih puteva koji ne zahtijevaju otapala i imaju minimalnu količinu otpada što je u skladu s načelima zelene kemije.

### § 3. LITERATURNI IZVORI

1. H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.* **73** (2001) 639–665.
2. J.W. Verhoeven, *Pure Appl. Chem.* **68** (1996) 2223–2286.
3. K. Ghebreyessus, I. Uba, D. Geddis, U. Hömmerich, *J. Solid State Chem.* **303** (2021) 122519.
4. E.N. Cho, D. Zhitomirsky, G.G.D. Han, Y. Liu, J.C. Grossman, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** (2017) 8679–8687.
5. A. Gonzalez, E.S. Kengmana, M.V. Fonseca, G.G.D. Han, *Mater. Today Adv.* **6** (2020) 100058.
6. Z. Li, C. He, Z. Lu, P. Li, Y.-P. Zhu, *Dyes Pigm.* **182** (2020) 108623.
7. M. Morimoto, M. Irie, *ChemComm* (2005) 3895.
8. Z. Wu, Q. Wang, P. Li, B. Fang, M. Yin, *J. Mater. Chem. C* **9** (2021) 6290–6296.
9. G.M.J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **27** (1971) 647–678.
10. P. Weis, D. Wang, S. Wu, *Macromolecules* **49** (2016) 6368–6373.
11. A. Sekine, H. Yamagiwa, H. Uekusa, *Chem. Lett.* **41** (2012) 795–797.
12. S. Bénard, P. Yu, *Adv. Mater.* **12** (2000) 48–50.
13. Q. Qi, C. Li, X. Liu, S. Jiang, Z. Xu, R. Lee, M. Zhu, B. Xu, W. Tian, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (2017) 16036–16039.
14. M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **114** (2014) 12174–12277.
15. X.R. Dong, L. le Ma, G. Liu, *Appl. Mech. Mater.* **473** (2013) 65–68.
16. Y. Zheng, H. Sato, P. Wu, H.J. Jeon, R. Matsuda, S. Kitagawa, *Nat. Commun.* **8** (2017) 100.
17. J. Salinas Uber, M. Estrader, C. Mathonière, R. Clérac, O. Roubeau, G. Aromí, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 4026–4033.
18. S. Poplata, A. Tröster, Y.-Q. Zou, T. Bach, *Chem. Rev.* **116** (2016) 9748–815.
19. A.M.P. Peedikakkal, J.J. Vittal, *Chem. - Eur. J.* **14** (2008) 5329–5334.
20. L.-X. Cai, C. Chen, Y.-J. Zhang, X.-D. Yang, J. Zhang, *CrystEngComm* **18** (2016) 7347–7352.
21. M. Garai, K. Biradha, *Chem. Commun.* **50** (2014) 3568–3570.
22. Y. Yang, J. He, Z. He, G. Jiang, *Adv. Opt. Mater.* **9** (2021) 2001584.

23. F.-L. Hu, S.-L. Wang, J.-P. Lang, B.F. Abrahams, *Sci. Rep.* **4** (2015) 6815.