

1. FOTOCHEMICKÉ REAKCE

1.1 Elektronové excitované stavy

Stav, v němž se molekula nachází, je popsán celkovou vlnovou funkcí, která závisí na souřadnicích atomových jader a elektronů. Tato vlnová funkce spolu s energií, která danému stavu přísluší, je řešením Schrödingerovy rovnice (SCHR). Vzhledem k tomu, že SCHR je přesně řešitelná jen pro modelové systémy (např. elektron v potenciálové jámě), používá se v kvantové chemii konjugovaných sloučenin celá řada aproximací, jejichž výsledkem je přístup zvaný MO LCAO (molekulové orbitály jako lineární kombinace atomových orbitalů).

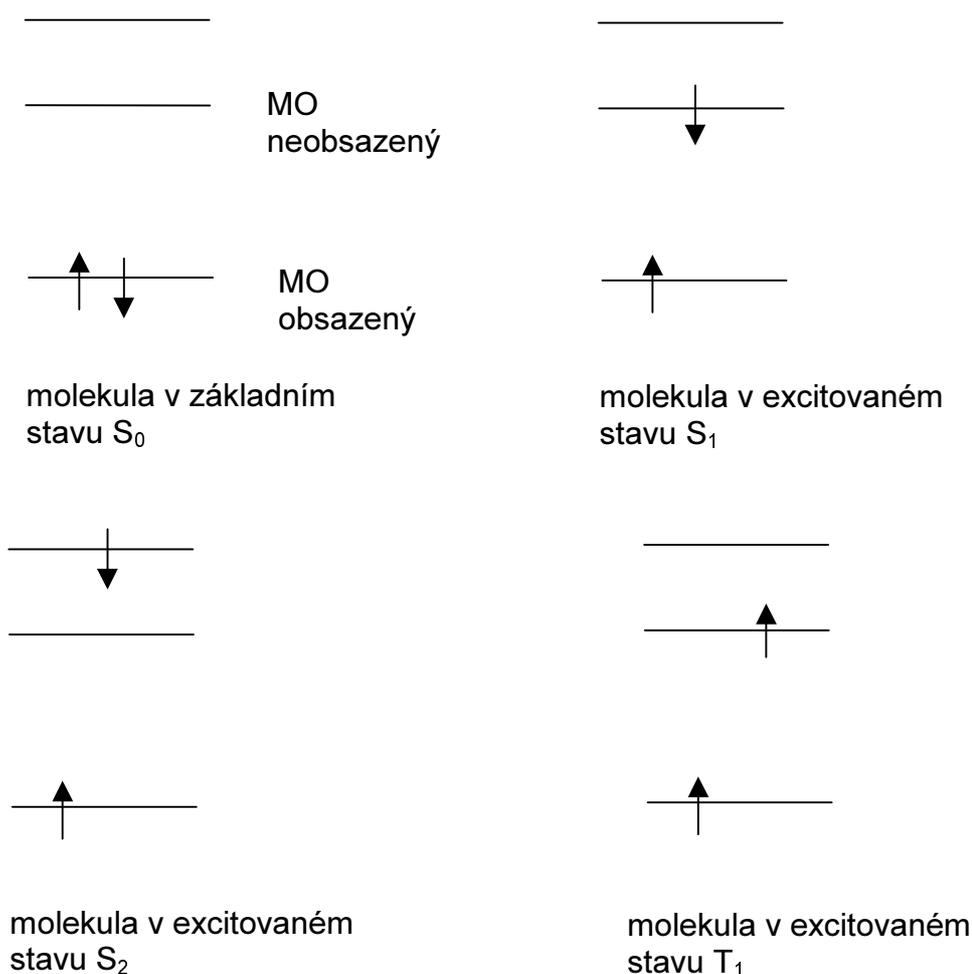
V této aproximaci jsou jednotlivé elektrony popsány jednoelektronovou vlnovou funkcí - molekulovým orbitalem (MO), který je funkcí souřadnic pouze jednoho elektronu a kterému také přísluší jeho vlastní energie, daná řešením jednoelektronové SCHR. Aproximace LCAO používá ke konstrukci těchto MO lineární kombinaci atomových orbitalů (AO) atomů obsažených v molekule.

Celková elektronová vlnová funkce molekuly je pak v duchu stejné logiky určitou kombinací těchto jednoelektronových MO - pro její konstrukci se používají tzv. Slaterovy determinanty, sestavené z jednotlivých MO.

Celkový stav molekuly se sudým počtem elektronů a tzv. uzavřenou slupkou je tedy dán tím, které MO jsou obsazeny elektrony. V základním elektronovém stavu jsou obsazeny MO s nejnižší energií, každý dvěma elektrony. Přechod ze základního do excitovaného elektronového stavu je pak chápán jako přechod elektronu z jednoho MO do jiného, který byl doposud neobsazený a kterému přísluší vyšší energie. Logicky je pak vyšší i energie celého excitovaného stavu molekuly.

MO jsou funkcí pouze souřadnic jednoho elektronu a jejich čtverec udává pravděpodobnost nalezení elektronu v daném místě prostoru, určeném těmito souřadnicemi. Vedle prostorových souřadnic (které jsou tři) však závisí stav elektronu i na další proměnné - spinu, která může nabývat dvou hodnot - pro elektron $1/2$ a $-1/2$. U molekul se sudým počtem elektronů a uzavřenou slupkou jsou v základním stavu v každém MO vždy dva elektrony s opačným spinem. Potom je i celkový spin molekuly, daný součtem spinů jednotlivých elektronů, nulový ($S=0$). Definujeme-li veličinu spinová multiplicita jako $2S+1$, pak je její hodnota pro základní stav rovna 1 a hovoříme o singletovém stavu.

V excitovaných stavech existují dva orbitály obsazené jen jedním elektronem a může dojít ke dvěma možnostem: buď mají oba nespárované elektrony opačný spin (pak je opět $S=0$ a jde o singletový stav), nebo je jejich spin shodný (pak $S=1$ a $2S+1 = 3$) a jde o tripletový stav (obrázek F.1)



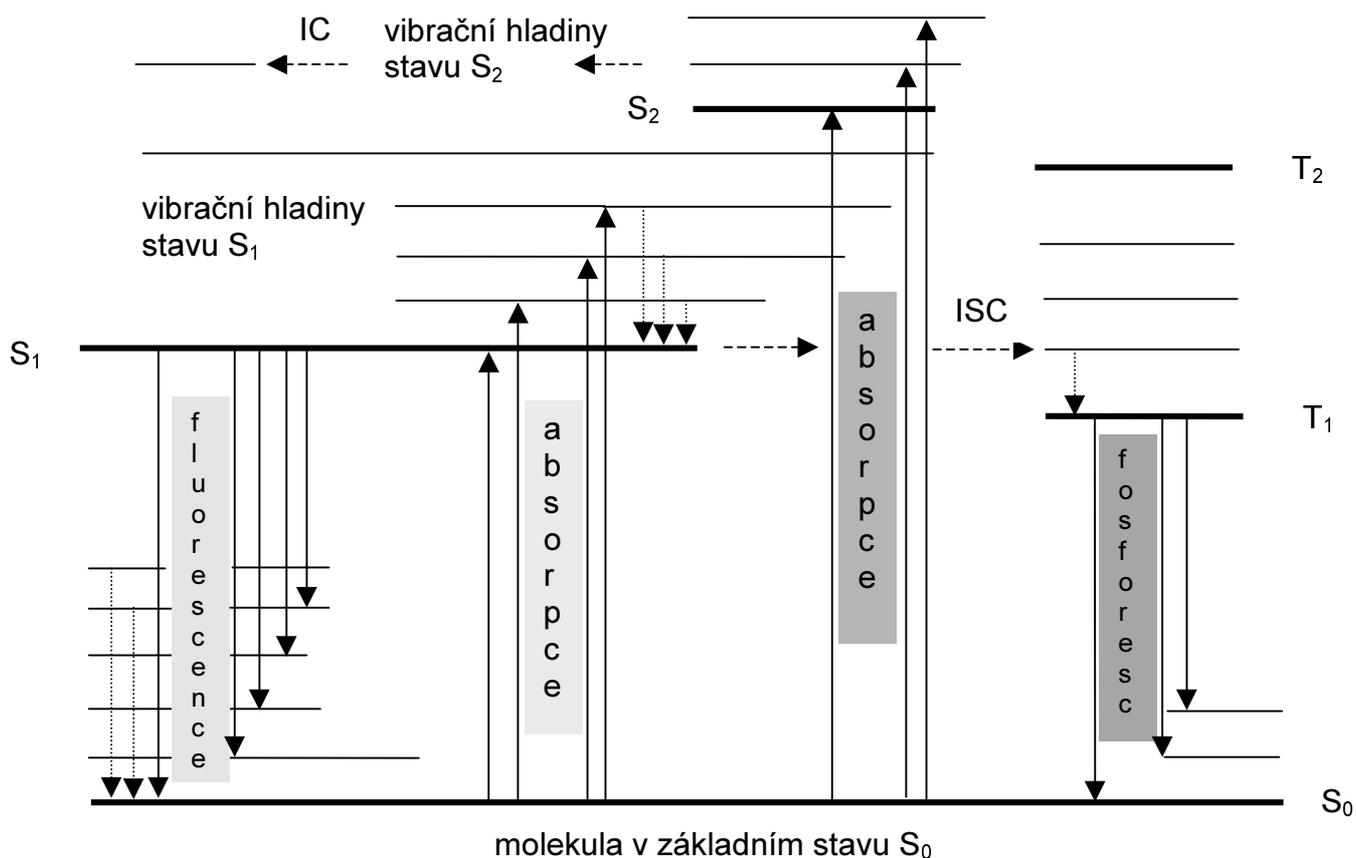
Obrázek F.1 Energetické stavy molekuly

Nejčastější způsob, jímž je vyvolán přechod elektronu z jednoho MO do jiného, a tedy přechod molekuly ze základního stavu do excitovaného elektronového stavu, je dodání energie formou absorpce fotonu molekulou. Pravděpodobnost absorpce je v prvním přiblížení dána tzv. výběrovými pravidly, z nichž spinová jsou nejpřísnější. To znamená, že přímá excitace spojená se změnou spinu je velmi nepravděpodobná a že tripletové stavy nejsou přímou excitací populovatelné. Jsou však často produkovány následnými nezářivými procesy (mezisystémový přechod, ISC) po excitaci některého ze singletových stavů nebo i dalšími intermolekulárními procesy (přenos energie, výměna elektronu).

Jednotlivé MO mají mnohdy velmi odlišný tvar, takže přechod elektronu z jednoho MO do jiného může vyvolat podstatnou redistribuci elektronové hustoty v molekule. Molekuly v excitovaných stavech pak mohou mít vlastnosti velmi odlišné od stavu základního (podstatné změny rozložení náboje, řádů vazeb, nukleofilního či elektrofilního charakteru některých pozic). To může být využito při reakcích, které jsou v základním stavu běžnými prostředky nedosažitelné.

1.2. Fotofyzikální a fotochemické děje

Děje, odehrávající se po přechodu molekuly do excitovaného stavu, mohou (fotochemie), ale nemusí (fotofyzika), vést k chemickým proměnám. V každém případě je vzhledem k vysoké energii excitovaný stav vysoce termodynamicky nestabilní a molekula rychle přechází zpět do stavu základního. Fotofyzikální děje, které se odehrávají po absorpci fotonu molekulou nejlépe ukazuje Jablonskiho diagram (obrázek F.2).



IC je interní konverze, nebo-li nežářivý isoenergetický přechod mezi stavy se stejnou spinovou multiplicitou

ISC je mezisystémový přechod, nebo-li nežářivý isoenergetický přechod mezi stavy s rozdílnou spinovou multiplicitou

Plné šipky zobrazují zářivé přechody (absorpce a luminiscence), **tečkované šipky** jsou vibrační relaxace (vyzáření energie ve formě tepla)

Obrázek F.2 Jablonskiho diagram

Rozdíly v energiích nejnižších excitovaných stavů a stavu základního určují energii luminiscenčních kvant:

$$E_{S_1} - E_{S_0} = h\nu_1$$

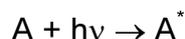
$$E_{T_1} - E_{S_0} = h\nu_2$$

Absorpce záření je děj okamžitý (řádově femtosekundy). Doba života excitovaných stavů (τ) se pohybuje v širokém rozmezí: u excitovaných singletových S_1 stavů je řádově v ns a u tripletových T_1 stavů se jedná řádově o ms až sekundy.

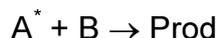
Fotochemickou reakcí se rozumí taková chemická přeměna, kde jednou z reakčních komponent je záření (foton o energii $h\nu$). V nejjednodušší formě lze např. napsat fotochemickou reakci:



Největší praktické použití pro preparativní účely (stejně i fotochemické procesy v přírodě) má záření viditelné (**VIS**, o vlnových délkách **380 - 780 nm**) a ultrafialové (**UV**, **190-380 nm**). Aby mohlo dojít k reakci, musí jedna z výchozích reakčních složek absorbovat záření a tím přejít do excitovaného stavu:



Excitovaná molekula A^* může pak reagovat například s jinou složkou a uskutečnit tak reakci:



Excitovaná molekula A^* může obecně reagovat např. s jinou molekulou jak v singletovém, tak i tripletovém stavu. Skutečnost je ale taková, že je-li excitovaná molekula schopna přejít do tripletového stavu, pak se obvykle chemická reakce uskuteční z tohoto stavu. Tento fakt je způsoben tím, že rychlost reakce obecně závisí na koncentraci složek, přičemž koncentrace tripletového stavu oproti singletovému je mnohem vyšší a to díky jeho mnohem delší době života.

Doba života excitovaného stavu (τ) je definována jako doba, za kterou poklesne koncentrace excitovaného stavu z počáteční hodnoty $[A^*]_0$ na koncentraci $[A^*]/e$:

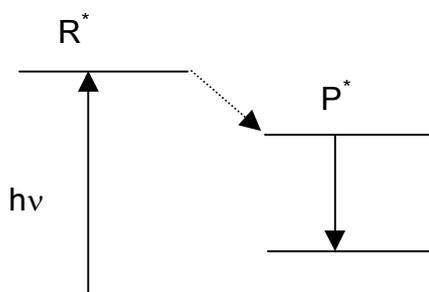
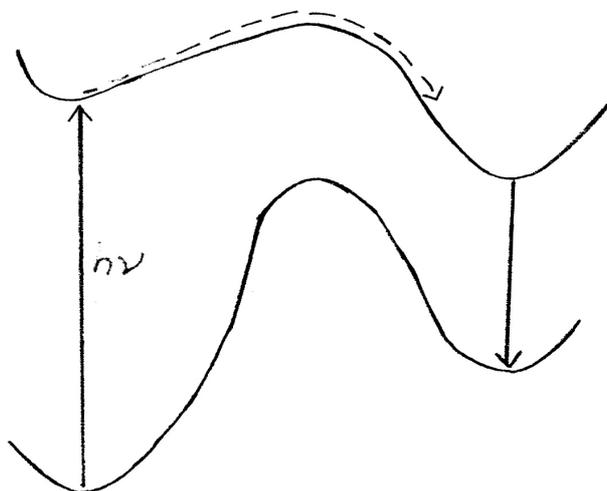
$$\frac{-d[A^*]}{dt} = k[A^*] \Rightarrow [A^*] = [A^*]_0 e^{-kt}$$

$$\frac{1}{e} = e^{-kt} \Rightarrow \tau = \frac{1}{k}$$

kde k je rychlostní konstanta procesu (s^{-1}).

Názorným způsobem popisu fotochemických dějů je grafické znázornění pomocí potenciálových ploch, tedy závislosti potenciální energie v daném stavu (E_p) na souřadnicích jader (reakční koordinátě).

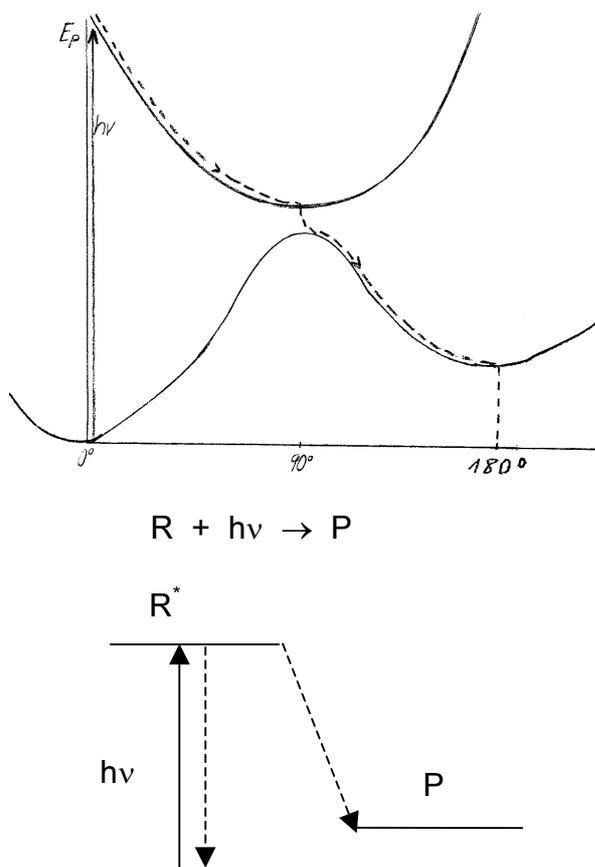
Fotochemická reakce může být obecně **adiabatická**, probíhající zcela na potenciálovém povrchu excitovaného stavu (obrázek F.3).



Obrázek F.3 Fotochemická reakce adiabatická
(r.k. = reakční koordináta)

Povšimněme si, že rychlost této reakce slabě závisí na reakční teplotě.

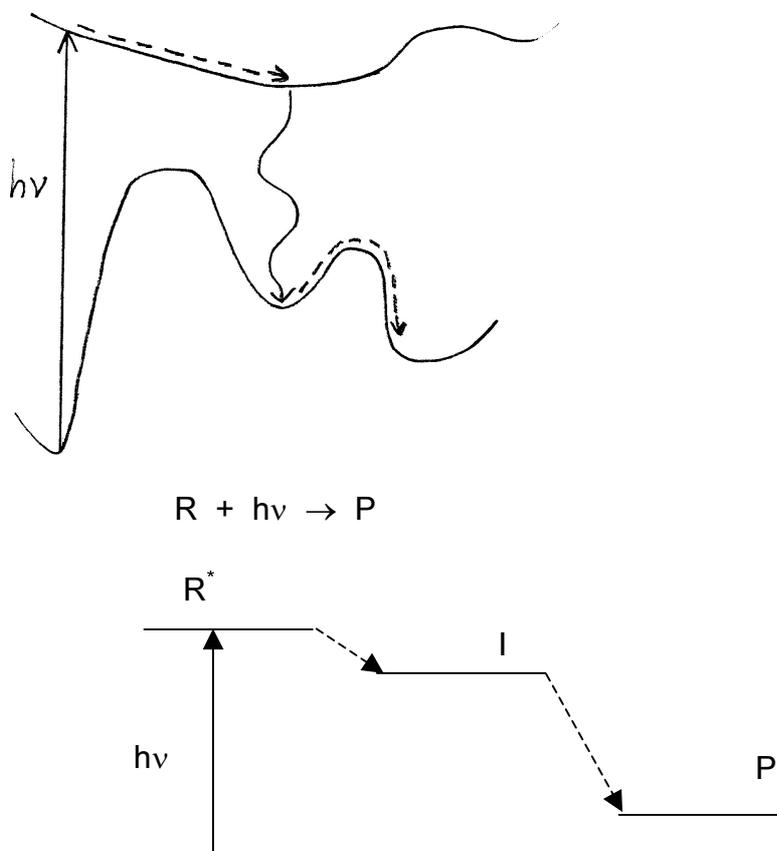
Fotochemická reakce dále může být **diabatická**, kde část reakce probíhá ve stavu základním. Zde příkladem je fotochemická trans/cis izomerace stilbenu (reakční koordinátou je úhel otočení okolo centrální vazby) (obrázek F.4).



Obrázek F.4 Fotochemická reakce diabatická

V tomto případě rychlost fotochemické reakce zcela nezávisí na reakční teplotě.

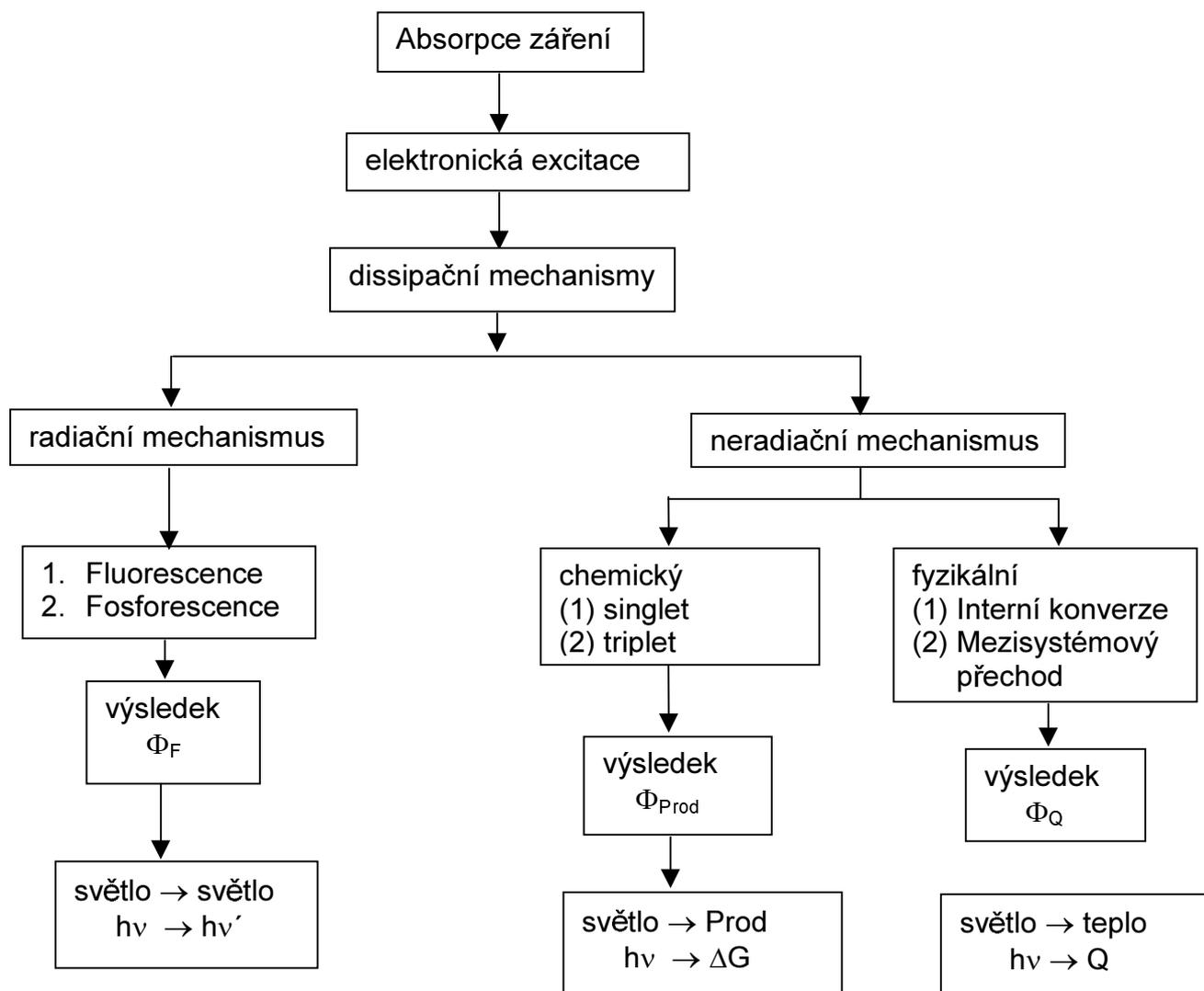
Dále existují tzv. **reakce probíhající z „horkého“ základního stavu** (obrázek F.5).



Obrázek F.5 Fotochemická reakce probíhající z horkého základního stavu

Opět platí, že reakční rychlost této reakce slabě závisí na reakční teplotě.

Následující obrázek F.6 zobrazuje, co se stane s energií absorbovanou danou molekulou (výchozí látkou R).



Obrázek F.6 Schématické znázornění molekulárních procesů po absorpci fotonu molekulou výchozí látky ($\Phi_F + \Phi_{Prod} + \Phi_Q = 1$)

Vedle **mikroskopického** popisu fotofyzikálních a fotochemických dějů existuje ještě popis **makroskopický**, nebo-li popis dějů, které se odehrávají v celé ozařované soustavě.

1.3 Kinetika fotochemických procesů

Podle základního zákona Starka a Einsteina platí, že každý absorbovaný foton vyvolá vznik jedné excitované molekuly a to v naprosté většině případů v S_1 stavu:

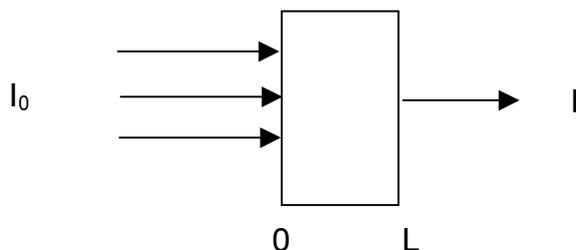
$$\frac{d[S_1]}{dt} = I_{\text{abs}} \frac{S}{V}$$

kde I_{abs} je intenzita záření absorbovaná molekulami v základním S_0 stavu (např. v roztoku) a má fyzikální rozměr (moly fotonů. sek⁻¹ .dm⁻²);

S je ozařovaná plocha (dm²);

V je ozařovaný objem (dm³).

Z Lambert-Beerova zákona víme, že:



$$I = I_0 10^{-\sum_s \varepsilon_s L c_s}$$

kde c_s je koncentrace složky s (mol.l⁻¹);

ε_s je absorpční molární koeficient (l.mol⁻¹.cm⁻¹);

L je optická dráha (cm).

Sumace se provádí přes všechny složky, které dané záření absorbují. Platí, že celková absorpce roztoku (E) je:

$$E = \sum \varepsilon_s L c_s$$

Intenzita absorbovaného záření roztokem je:

$$I_{\text{abs}} = I_0 - I = I_0 (1 - 10^{-E})$$

Pro intenzitu záření absorbovaného složkou A (protože pouze toto absorbované záření vyvolá chemickou reakci $A^* + B \rightarrow \text{Prod}$) pak platí:

$$I_{\text{abs}}^A = \frac{\varepsilon_A L c_A}{\sum \varepsilon_s L c_s} I_0 (1 - 10^{-E})$$

Uvedme si například základní kinetické rovnice u fotoadice, která probíhá z S_1 stavu, přičemž látka A neluminiskuje:

Reakce	Rychlost	Děj
$A + h\nu \rightarrow A^*$	I_{abs}^A	absorpce
$A^* \rightarrow A$	$k_d [A^*]$	IC + vibrační relaxace
$A^* + B \rightarrow C$	$k_r [A^*][B]$	adice

$$\frac{d[C]}{dt} = \varphi^C I_{\text{abs}}^A$$

kde $\varphi^C = \frac{k_r [B]}{k_d + k_r [B]} \leq 1$, přičemž tuto veličinu nazýváme **diferenciální kvantový výtěžek**.

V tomto případě vidíme, že φ^C není v čase konstantní, protože je závislý na aktuální koncentraci látky B.

U fotochemických reakcí se z praktických důvodů uvádí také tzv. **integrální kvantový výtěžek** (Φ). Jedná se o veličinu, která se jednoduše stanoví tak, že se po určité době ozařuje reakční směs. Potom se zjistí, kolik vzniklo molů produktu C (n_C) a kolik molů fotonů bylo absorbováno látkou A (n_{abs}^A). Podíl obou čísel je integrální kvantový výtěžek:

$$\Phi = \frac{n_C}{n_{\text{abs}}^A}$$

Z definice je vidět, že integrální kvantový výtěžek je veličina velice „nebezpečná“, protože např. ve výše uvedeném příkladu je funkcí koncentrace a tím i času a jeho hodnota je jiná při 50%-tní konverzi látky A a jiná při 80%-tní konverzi látky A.

Při návrhu zařízení se nesmí zapomenout, že záření absorbované ostatními složkami, případně produkty, je z energetického hlediska „ztracené“. Koncentrační poměry ve fotoreaktoru se samozřejmě snažíme upravit tak, aby při nejmenším na počátku reakce bylo veškeré dopadající záření soustavou absorbováno. Vlnovou délku iniciačního záření volíme tak, aby pokud možno absorbovala toto záření pouze složka A a nikoliv složka B, či produkt C. Vyhnete se tím vedlejším a následným fotochemickým reakcím.

Kvantový výtěžek může být větší než jedna pouze v případech, kde záření působí jako iniciační zdroj řetězových reakcí.

Fotochemické reakce z hlediska reakčního mechanismu dělíme zcela obdobně jako „obyčejné“ chemické reakce.

1.4. Typy fotochemických reakcí

Fotodisociace

Molekula absorpcí fotonu získá energii vyšší, než je disociační energie některé z vazeb, čímž dojde ke štěpení molekuly. Praktickým příkladem je fotodisociace halogenů a halogenových sloučenin.

Fotosubstituce

Obecně se jedná o reakce typu:



kteří lze dále rozdělit na radikálové, nukleofilní a elektrofilní.

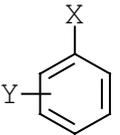
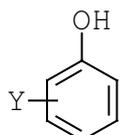
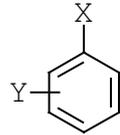
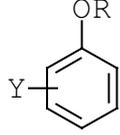
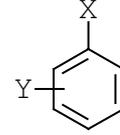
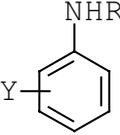
Radikálové fotosubstituce

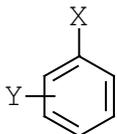
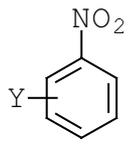
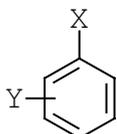
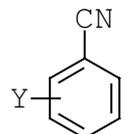
Jedná se o reakce jako jsou fotochlorace, bromace a nitrosace. Mají radikálový řetězový mechanismus.

Nukleofilní fotosubstituce

Příklady jsou souhrnně uvedeny v následující tabulce F.1, kde pod pojmem substrát se rozumí látka, která je excitována.

Tabulka F.1 Příklady nukleofilních fotosubstitucí

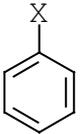
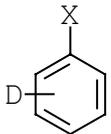
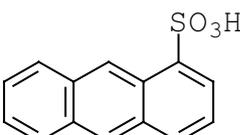
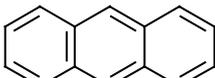
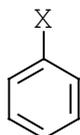
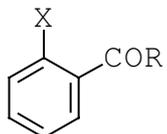
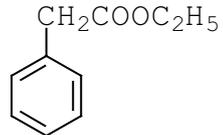
Fotoreakce	Substrát	Činidlo	Produkt
hydrolysa		HO ⁻	
alkoholysa		RO ⁻ R = alkyl	
aminace		RNH ₂ R = alkyl	

nitrace		NO_2^-	
nitrilace		CN^- nebo SCN^-	 (SCN)

Elektrofilní fotosubstituce

Tímto mechanismem probíhá málo fotochemických reakcí. Následující tabulka F.2 ukazuje nejobvyklejší příklady.

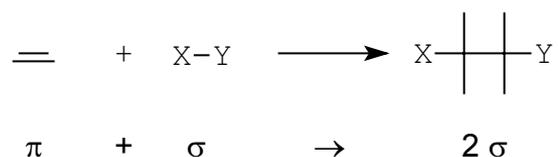
Tabulka F.2 Příklady elektrofilních fotosubstitucí

Fotoreakce	Aromát	Činidlo	Produkt
isotopová výměna	 $X = \text{CH}_3, \text{OCH}_3$	CF_3COOD	 $X = \text{CH}_3, \text{OCH}_3$
desulfonace		H^+	
acylace	 $X = \text{H}, \text{OCH}_3$	RCOOH $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$	
alkylace	excitace $\pi-\pi^*$ 	excitace $n-\pi^*$ $\text{XCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ / AlCl_3 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$	

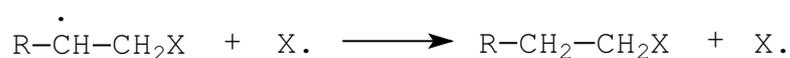
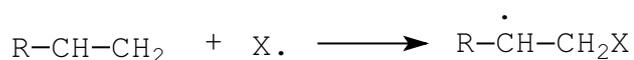
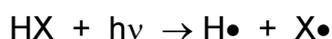
Fotoadice

V tomto případě se jedná o dvě velké skupiny reakcí.

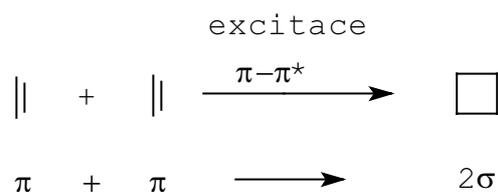
V prvním případě se excituje reakční činidlo X-Y a probíhá reakce typu:



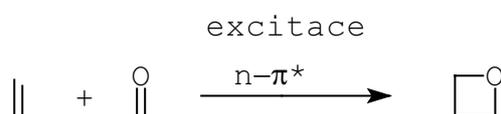
Příkladem jsou antimarkovnikovské hydrohalogenace:



Ve druhém případě se excituje nenasycená sloučenina (olefin či keton) a aduje se na olefin či alkin, kde příkladem je cykloadice ethyleny na cyklobutan:

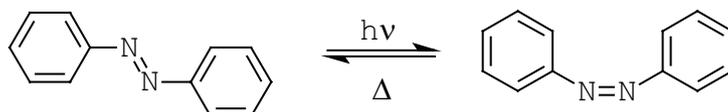


nebo Paterno-Büchi reakce:

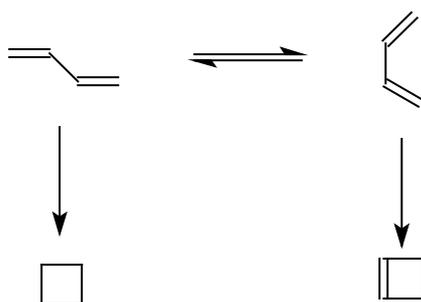


Fotoisomerizace

Do této skupiny patří cis/trans isomerizace, například stilbenů, azosloučenin:

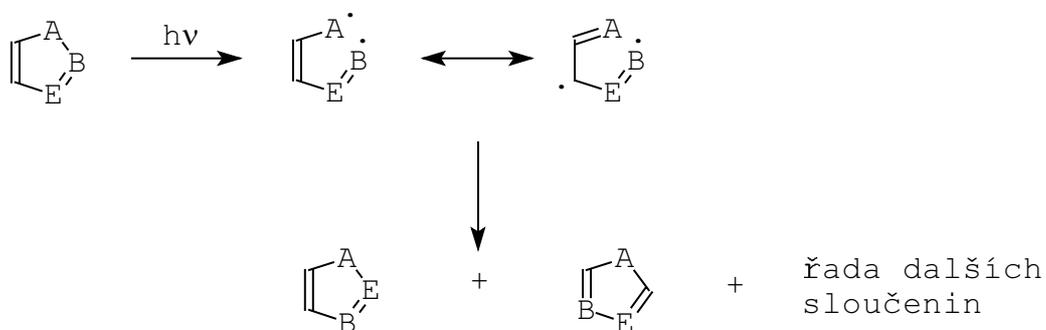


dále keto-enolové tautomerie, nebo valenční isomerizace:

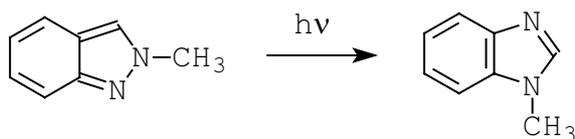


Fotopřesmyky

Jedná se o velkou skupinu reakcí. Například 5-ti členné heterocykly se fotochemicky přesmykují s dobrými kvantovými výtěžky, což lze schematicky znázornit:



Jako příklad může sloužit příprava 1-methylbenzimidazolu z 2-methylindazolu:



kdy se ozařuje $2 \cdot 10^{-2}$ M roztok 2-methylindazolu v etheru v křemenné aparatuře. Zdrojem záření je 500 W vysokotlaková rtuťová výbojka. Doba ozařování je asi 1 hodinu, teplota 90°C . Výtěžek je vynikající, okolo 96%.