

Svetloba kot vir energije v fotoredoks kataliziranih reakcijah

Nejc Petek

Za potek fotosinteze je potrebna svetloba. Kateri procesi pa se dejansko skrivajo za to preprosto izjavo? V prvem delu fotosinteze poteka fotoredoks kataliza, ki jo uporabljamo tudi v organski sintezi za razvoj novih načinov priprave organskih spojin (slika 1).

V vseh zvrsteh kemije reakcijo največkrat povzročijo trki med molekulami. Za uspešen potek kemijske reakcije med organskimi molekulami in tvorbo novih vezi je potrebna dovolj visoka energija. Ta energija izvira iz hitrosti molekul pred trkom. Iz tega sledi, da je večja verjetnost, da bo do reakcije prišlo pri višji temperaturi, saj se takrat molekule gibljejo hitreje. Trki med molekulami so pri višji temperaturi tudi pogostejši, zato s temperaturo hitrost reakcije narašča. Pri izvajanju reakcij v laboratoriju to običajno pomeni, da lahko reakcijo sprožimo ter pospešimo s segrevanjem reakcijske zmesi, saj s tem zvišamo toplotno energijo udeleženih molekul. V opisanih procesih lahko nastopajo tudi druge kemijske zvrsti, kot so atomi, ioni ter radikali (Atkins, De Paula, 2010).

Redoks reakcije so reakcije, pri katerih pride do izmenjave elektrona med dvema kemijskima zvrstema, s čimer se spremeni število njunih elektronov oziroma oksidacijsko stanje. Za večino organskih molekul velja, da potrebujemo precej močan oksidant (prejemnik elektronov) ali reductent (vir elektronov), da pride do izmenjave elektronov. Sposobnost molekul, da sprejmejo ali oddajo elektron, vrednotimo z redoks potencialom. Ko je redoks potencial reducenta nižji od redoks potenciala oksidanta, si lahko izmenjata elektron, medtem ko v nasprotnem primeru do reakcije ne pride. Za fotoredoks reakcije je značilno, da se molekulam spremeni redoks potencial ob absorpciji svetlobe tako, da veliko lažje sprejmejo ali oddajo elektron. To pomeni, da lahko molekule, ki so svetlobo absorbirale, reagirajo z drugimi molekulami, s katerimi prej izmenjava elektrona ni bila možna (Romero, Nicewicz, 2016).

Ko molekule absorbirajo svetlobo, preidejo iz osnovnega v vzbujeno stanje. V vzbujenem stanju vsebujejo več energije, ki so pridobile z absorpcijo svetlobe. Ta energija je neposredno povezana z energijo elektro-

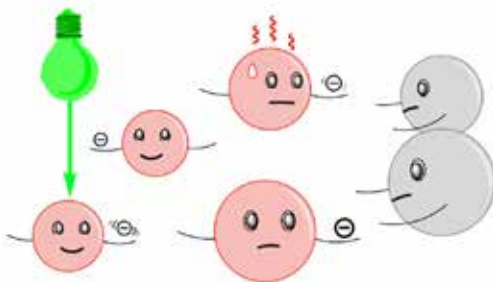


Slika 1: Tako kot pri fotosintezi svetloba iz vode in ogljikovega dioksida omogoči nastanek glukoze, lahko kemik s pomočjo svetlobe iz preprostih gradnikov sintetizira uporabne spojine. Elementi slike povzeti po: ©[@trendify, @sketchify, @katrina-normans-images, @pixabay, @amethyststudio, @equipe-de-guto-reiiz, @drawcee, @nataliesopova, @f-soyas-team] prek Canva.com.

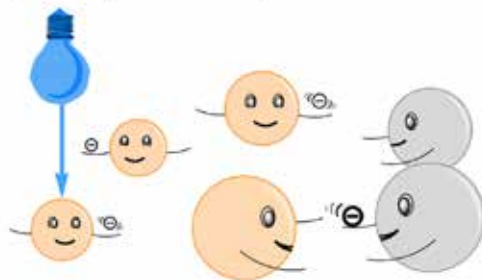
nov v molekuli. Molekule pa ne absorbirajo katere koli svetlobe, ampak le določen del, ki je odvisen od strukture molekule. Različne barve svetlobe se namreč razlikujejo po svoji energiji. Tako ima nam nevidna ultravijolična svetloba zelo visoko energijo, sledi ji vijolična, modra, zelena, rumena, oranžna ter rdeča svetloba z vsemi odtenki vmes. Svetlobo z nižjo energijo od rdeče svetlobe imenujemo infrardeče sevanje. Molekule lahko absorbirajo vidno svetlobo ali pa nam nevidno ultravijolično. Mnogo preprostih organskih molekul je brezbarvnih oziroma so bele barve, kar pomeni, da ne absorbirajo vidne svetlobe, temveč ultravijolično. Poleg tega večina molekul v vzbujenem stanju zelo hitro odda energijo, ki jo je prejela z absorpcijo svetlobe, v obliki toplote (slika 2, a). S tem se vrnejo v osnovno stanje ter izgubijo energijo, potrebno za izmenjavo elektronov. Tej težavi se lahko izognemo z uporabo fotoredoks katalizatorjev. Za tovrstne katalizatorje je na splošno značilno, da se med reakcijo vedno znova vračajo v svoje prvotno stanje in ostanejo po končani reakciji nespremenjeni. Za fotokatalizator si običajno izberemo spojine, ki po absorpciji svetlobe ostanejo v vzbujenem stanju dovolj časa, da izmenjajo elektron z eno izmed drugih molekul v naši reakcijski zmesi. Fotokatalizator pri tem pridobi dodatni elektron ali pa izgubi enega izmed svojih, medtem ko se z molekulo, s katero je reagiral, zgodi ravno nasprotno (slika 2, b). Pri tem nastanejo ustrezni reaktivni intermedijati (vmesni produkti) (Romero, Nicewicz, 2016).

Elektroni se v molekulah nahajajo v molekularnih orbitalah, kjer jih običajno najdemo v parih. Molekule, v katerih se v eni izmed orbital nahaja zgolj en elektron, imenujemo radikali. Običajno so bolj reaktivni od neradikalnih zvrsti ter lažje tvorijo vezi ali izmenjujejo elektrone z drugimi molekulami. Radikali, ki smo jih tvorili s fotoredoks katalizatorjem, lahko tako reagirajo z drugimi reagenti v reakcijski zmesi vse do končnega produkta. Kaj pa se zgodi s katalizatorjem? Kot smo že omenili, se katalizator vrne v prvotno stanje, in sicer s ponovno izmenjavo elektrona, pri tem katalizator pridobi izgubljeni elektron oziroma odda odvečnega. Molekula katalizatorja je tako pripravljena na ponovno absorpcijo svetlobe in reakcijo z novo molekulo reagenta. Ko se eden izmed reagentov popolnoma porabi, je reakcija končana. Ker je vsaka molekula katalizatorja zmožna pretvoriti več molekul reagenta, je katalizator lahko v reakcijski zmesi prisoten v manjših količinah. Za uspešen potek reakcije običajno zadošča že stokrat manjša ko-

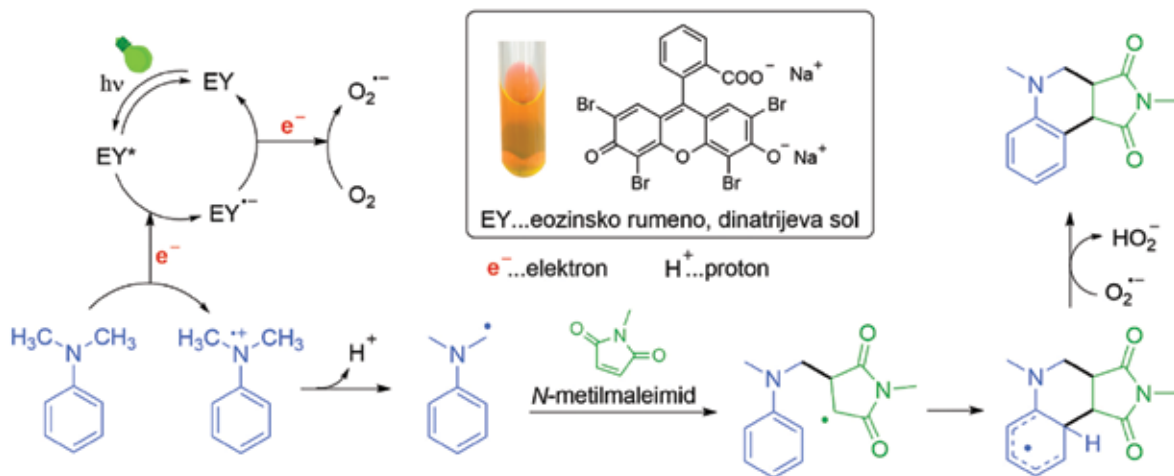
a) Barvilo, ki ne more delovati kot fotokatalizator



b) Delovanje fotokatalizatorja



Slika 2: Prikaz molekul, ki lahko absorbirajo svetlobo določene valovne dolžine oziroma barve. Mnogo molekul odda pridobljeno energijo v obliki toplote, preden lahko pride do reakcije (a). Molekule, ki so primerne za uporabo kot fotoredoks katalizator, lahko uspešno izmenjajo elektron z drugo molekulo (b).

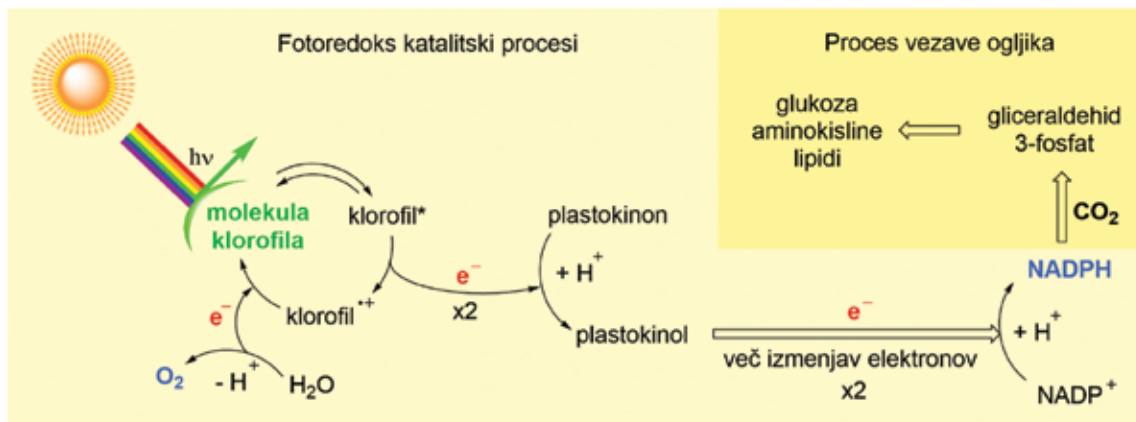


Shema 1: Primer fotoredoks katalizirane reakcije v organski sintezi. *N,N*-dimetilnilin je označen z modro, *N*-metilmaleimid pa z zeleno.

ličina molekul fotoredoks katalizatorja (Romero, Nicewicz, 2016). Primer enostavne fotoredoks katalitske reakcije je reakcija med *N,N*-dimetilnilinom ter *N*-metilmaleimidom v prisotnosti kisika. Reakcijo katalizira fotoredoks katalizator, organsko barvilo z imenom eozinsko rumeno (shema 1). Najprej eozinsko rumeno absorbira svetlobo ter sprejme enega od elektronov iz neveznega elektronskega para v molekuli *N,N*-dimetilnilina. Pri tem nastane radikal kation. Ta se ob odcepu protona (H^+) pretvori v obstojnejši radikal. Obstojnejši radikal reagira z *N*-metilmaleimidom, pri čemer po nekaj korakih tvorbe novih vezi in prenosu še enega elektrona ter protona nastane ustrezna heterociklična spojina. Eozinsko rumeno se vrne v začetno stanje tako, da odda odvečni elektron molekuli kisika (Romero, Nicewicz, 2016). Opisana reakcija je le ena izmed mnogih različic fotoredoks katalize, ki jo lahko v enem koraku izvedemo zgolj s pomočjo svetlobe.

Izvrsten primer fotoredoks katalize v naravi je prva stopnja fotosinteze. Fotosinteza je proces, s katerim mnogi organizmi, kot so alge, večina rastlin ter celo nekatere živali (Rumpho in sod., 2001), proizvajajo organ-

ske molekule s pomočjo sončne svetlobe v prisotnosti klorofila ali drugega barvila. Če se vam zdi, da se ta opis ujema z zgoraj predstavljenim procesom fotoredoks katalize, imate prav! Proces fotosinteze se namreč običajno odvija po enakem vrstnem redu (shema 2). Najprej molekule klorofila ali drugega barvila absorbirajo del sončne svetlobe. Klorofil absorbira pretežno modro in rdečo svetlobo, zeleno pa odbije, zaradi česar naše oko zaznava liste večine rastlin kot zelene. Ob absorpciji svetlobe molekula klorofila preide v vzbujeno stanje, pri čemer lahko odda enega izmed svojih elektronov molekuli plastokinona. Plastokinon mora preko več posrednikov prejeti skupno dva elektrona ter dva protona, pri čemer se spremeni v plastokinol. Procesu sledi kaskada izmenjav elektronov in protonov, pri katerih sodeluje več proteinov, manjših organskih molekul ter kovinskih kompleksov. Končni produkt teh izmenjav je molekula NADPH. V drugem delu procesa fotosinteze prav tako sodeluje več proteinov in manjših organskih molekul, pa tudi ogljikov dioksid, ki ga rastlina absorbira iz ozračja. Ogljikov dioksid najprej reagira z molekulo ribuloze 1,5-bisfosfata, končni produkt sosledja reakcij pa



Shema 2: Del kompleksnega mehanizma fotosinteze, ki prikazuje tok elektronov med molekulami. Vir elektronov je voda, ki se pretvori v molekularni kisik, končni prejemnik pa je NADPH, ki se porabi za sintezo organskih snovi.

je molekula gliceraldehida 3-fosfata. Za ta proces je med drugim ključen NADPH, ki je nastal s pomočjo svetlobe. Gliceraldehid 3-fosfat se lahko nato porabi za sintezo snovi, potrebnih za delovanje rastline, kot so glukoza, aminokislina in lipidi. Kakšna pa je usoda klorofila? Ker je na začetku celotnega procesa oddal elektron, ga mora za svojo regeneracijo ponovno prejeti. Prejme ga od molekule vode. Vsaka molekula vode lahko odda kar dva elektrona. Pri tem nastanejo še protoni ter molekula kisika, ki se kot stranski produkt fotosinteze sprosti v ozračje. Molekule klorofila lahko na ta način neprestano črpajo elektrone od molekul vode do plastokinona (Johnson, 2016).

Fotoredoks katalitske reakcije, ki jih kemiki izvajamo pri sintezi novih organskih spojin, so trenutno še bistveno preprostejše od kompleksnega zaporedja procesov pri fotosintezi (Reisner, 2019). Kljub temu so postale ključne za razvoj novih metod za sintezo farmacevtskih učinkovin, materialov, pesticidov ter drugih snovi z uporabno vrednostjo. Ena prvih metod, ki je uporabljala fotoredoks katalizo, je bila opisana že leta 1978. Predvsem zaradi mišljenja, da so radikalske zvrsti, ki nastanejo pri fotoredoks katalizi, preveč reaktivne za potek nadzoro-

Slika 3: Prikaz izvajanja fotoredoks katalizirane reakcije.



vanih reakcij, se je področje razcvetelo šele po letu 2008, ko je več raziskovalnih skupin skoraj hkrati objavilo svoje rezultate študij treh različnih fotoredoks katalitskih reakcij (Stephenson in sod., 2018). V naslednjih petnajstih letih je število znanstvenih objav na to tematiko začelo strmo naraščati, dokler ni fotoredoks kataliza postala eno izmed pomembnih področij v organski sintezi (Shaw in sod., 2016). Svetloba je namreč razmeroma dostopen, nenevaren, okolju prijazen in predvsem obnovljiv vir energije (Crisenza, Melchiorre, 2020). Čeprav kemiki pri izvajanju reakcij v laboratoriju še vedno uporabljamo svetleče diode in žarnice (slika 3) ter se z razvitimi sintetskimi metodami še nismo približali procesu, kot je fotosinteza, pa še vedno iščemo v naravi navdih za okolju prijaznejšo in svetlejšo prihodnost.

Slovarček:

Molekulska orbitala. Matematična funkcija, ki opisuje mesto in obnašanje elektronov v molekuli.

NADPH. Reducirana oblika nikotinamid adenin dinukleotid fosfata, ki je pomemben donor (dajalec) elektronov v vseh organizmih.

Organska spojina. Spojina, ki je sestavljena pretežno iz atomov ogljika, običajno pa vsebuje tudi atome drugih elementov, predvsem vodika, kisika in dušika.

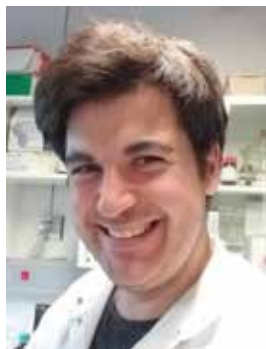
Plastokinon. Organska molekula, podobna kinonu. Sodeluje pri prenosu elektronov v fotosintezi.

Radikal. Kemijska zvrst, ki vsebuje nesparjeni elektron v orbitali, kjer se elektroni običajno nahajajo v parih.

Redoks potencial. Merilo, s katerim določimo težnjo kemijske zvrsti, da sprejme ali odda elektron.

Literatura:

- Atkins, P., De Paula, J., 2010: *Atkins' physical chemistry. 9th ed. Oxford, England: Oxford University Press.*
- Crisenza, G. E. M., Melchiorre, P., 2020: *Chemistry glows green with photoredox catalysis. Nature Communications, 11 (803).*
- Johnson, M. P., 2016: *Photosynthesis. Essays in Biochemistry, 60: 255–273.*
- Reisner, E., 2019: *When Does Organic Photoredox Catalysis Meet Artificial Photosynthesis? Angewandte Chemie International Edition, 58: 3656–3657.*
- Romero, N. A., Nicewicz, D. A., 2016: *Organic Photoredox Catalysis. Chemical Reviews, 116: 10075–10166.*
- Rumpfo, M. E., Summer, E. J., Green, B. J., Fox, T. C., Manhart, J. R., 2001: *Mollusc/algal chloroplast symbiosis: how can isolated chloroplasts continue to function for months in the cytosol of a sea slug in the absence of an algal nucleus? Zoology, 104: 303–312.*
- Shaw, M. H., Twilton, J., MacMillan, D. W. C., 2016: *Photoredox Catalysis in Organic Chemistry. Journal of Organic Chemistry, 81: 6898–6926.*
- Stephenson, C., Yoon, T., MacMillan, D. W. C., 2018: *Visible Light Photocatalysis in Organic Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGAA.*



Nejc Petek je asistent za organsko kemijo na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani. Pri svojem raziskovalnem delu odkriva nove načine za sintezo ter pretvorbe heterocikličnih spojin, preučuje nove potencialne fotoredoks katalizatorje ter razvija nove metode v fotokemiji.