



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Karla Karadža

Reaktivni intermedijeri u fotolizi karbazola

KEMIJSKI SEMINAR 1

Doktorski studij: Kemija (smjer: Organska kemija)

Napisan prema publikaciji:

M. Bayda-Smykaj, G. Burdzinski, J. Koput, M. Grzelak, G. L. Hug, B. Marciniak, *J. Phys. Chem. B* **129** (2025) 1614–1625.

Zagreb, svibanj 2026.

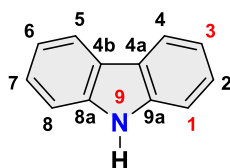
SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Derivati karbazola – struktura, svojstva i primjena	1
1.2. Laserska pulsna fotoliza i tranzijentna apsorpcijska spektroskopija	2
2. PRIKAZ ODABRANE TEME.....	4
2.1. Cilj i motivacija istraživanja	4
2.2. Prijašnja saznanja o intermedijerima karbazola	4
2.3. Eksperimentalni pristup i namjerno „blokiranje“ reaktivnih mjesta	6
<i>2.3.1. Sinteza i pročišćavanje spojeva.....</i>	<i>6</i>
<i>2.3.2. Nanosekundna laserska pulsna fotoliza</i>	<i>7</i>
2.4. Nova tranzijentna vrpca i njezina asignacija.....	8
2.5. Mehanizam – od radikal-kationa do karbazolil-radikala i dimera	10
2.6. Asignacija spektralnih vrpca.....	11
2.7. Značenje rezultata za materijale koji sadrže karbazolnu jedinicu	13
3. ZAKLJUČAK.....	15
4. LITERATURA	16

1. UVOD

1.1. Derivati karbazola – struktura, svojstva i primjena

Karbazol (**Slika 1**) je policiklički aromatski heterociklički spoj koji se sastoji od dva benzenska prstena kondenzirana s obje strane peteročlanog prstena koji sadrži dušik. Ima prošireni aromatski π -sustav pri čemu središnji dušikov atom sudjeluje u delokalizaciji elektrona duž molekule. Struktura spoja temelji se na strukturi indola s dodatnim benzenskim prstenom kondenziranim na peteročlani prsten u položaju 2–3 indola.¹



Slika 1. Struktura karbazola s numeriranim atomima i najreaktivnijim položajima (crveno) u elektrofilnoj aromatskoj supstituciji.

Karbazol je jedna od čestih strukturnih komponenti mnogih spojeva koji se svrstavaju u inovativne organske funkcionalne materijale zbog svojih fotofizičkih svojstava i intenzivne fluorescencije u vidljivom području spektra.² Derivati karbazola imaju jaku apsorpciju u UV području, visoki kvantni prinos fluorescencije i visoku energiju tripletnog pobuđenog stanja, a prijelaz iz singletnog u tripletno pobuđeno stanje (međusustavno križanje, engl. *Intersystem crossing*, ISC) dovoljno je učinkovit da se tripletna pobuđena stanja lako stvaranju. Zbog visoke energije tripletnog pobuđenog stanja, ta se relativno dugoživuća pobuđena stanja mogu pohraniti u materijalu domaćinu i učinkovito prenijeti na emitere bez povratnog prijenosa energije.^{3,4} Spojevi koji sadrže karbazolnu jedinicu mogu biti jednostavnije molekule, primjerice donor–akceptor spojevi, ili veći molekularni sustavi kao što su polimerni materijali koji emitiraju svjetlost.⁶

Spojevi temeljeni na karbazolu imaju široku primjenu u području materijala, osobito u OLED-ima (engl. *Organic Light-Emitting Diode*), TADF materijalima (engl. *Thermally Activated Delayed Fluorescence*) i drugim svjetlećim materijalima. U OLED-ima karbazolne jedinice najčešće služe kao donorske komponente ili kao materijali domaćini (matrice) za prijenos šupljina (pozitivnih nositelja naboja), što omogućuje učinkovitu injekciju naboja i

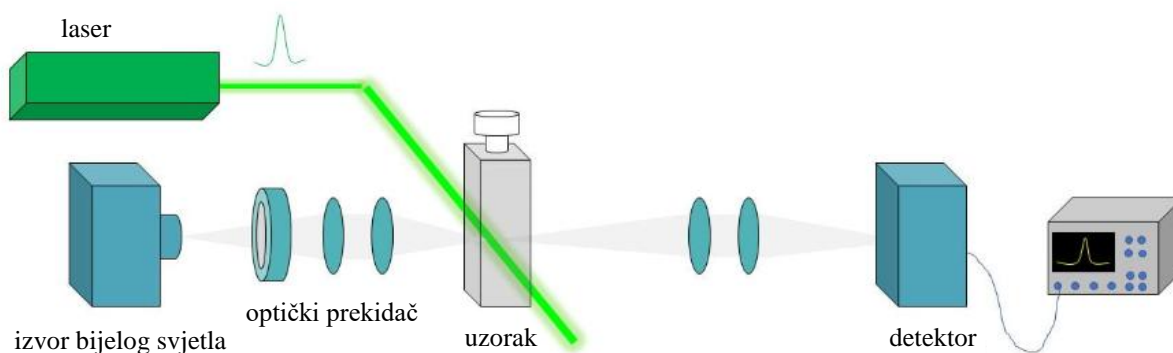
stabilnu emisiju plavog svjetla (400–500 nm).⁷ U TADF materijalima karbazol je tipičan donorski dio D–A molekula, gdje njegova visoka energija tripletnog pobuđenog stanja i dobra delokalizacija π -elektrona pomažu postići malu energetska razliku između singletnog i tripletnog pobuđenog stanja te učinkovitu zakašniju fluorescenciju. Zajedničko im je da se u oba slučaja iskorištavaju fotofizička svojstva karbazola pri čemu se u OLED-ima naglašava njegova uloga u transportu naboja, dok se u TADF materijalima koristi za postizanje odgovarajuće energetske razlike između singletnog i tripletnog pobuđenog stanja.⁴ Osim u fotofunkcionalnim materijalima, derivati karbazola pronalaze primjenu i u organskim solarnim ćelijama, fotokatalizi te kao biološki aktivni spojevi. Stoga je razumijevanje njihove stabilnosti i reaktivnosti pod utjecajem UV zračenja od velike praktične važnosti.⁸

Kada je izložen jakom UV zračenju, karbazol prolazi kroz razne fotofizičke i fotokemijske procese. U tim procesima nastaju kratkoživuća pobuđena stanja te neutralni radikali i radikal-kationi koji spadaju u reaktivne intermedijere. Upravo ti reaktivni intermedijeri određuju stabilnost materijala i tijekom fotokemijskih reakcija, pa je njihovo razumijevanje središnji cilj ovog eseja.²

1.2. Laserska pulsna fotoliza i tranzijentna apsorpcijska spektroskopija

Pulsna fotoliza je tehnika u kojoj se reaktant ozračuje intenzivnim bljeskom vidljive ili ultraljubičaste (engl. *Ultraviolet*, UV) svjetlosti. Taj bljesak dovoljno je jak da u kratkom vremenu u odnosu na naknadne reakcije izazove mjerljivu promjenu kemijskog sastava.⁹ Laserska pulsna fotoliza (engl. *Laser Flash Photolysis*, LFP) poseban je slučaj pulsne fotolize u kojoj se pobuda ostvaruje kratkim laserskim pulsevima. Ova tehnika koristi se za proučavanje fotofizičkih procesa i fotokemijskih reakcija koje se odvijaju u vremenu od nekoliko nanosekundi do sekundi. LFP tehnika primjenjuje dva sinkronizirana svjetlosna pulsa: snažan laserski pobudni puls, obično trajanja <10 ns, i slabi probni puls bijelog svjetla, tipično trajanja 10 ms. Pobudni puls (engl. *pump*) pokreće kemijsku reakciju stvaranjem elektronski pobuđenog stanja, dok se promjena apsorbanije uzorka u vremenu prati pomoću odgovarajućeg detektora analizom probnog pulsa (engl. *probe*) koji prolazi kroz uzorak. Shematski prikaz eksperimentalnog postava za lasersku pulsnu fotolizu dan je na **slici 2**. Dinamika pobuđenih stanja i kemijskih reakcija dobiva se praćenjem vremena povratka u početno stanje te vremena života fotoinduciranih promjena apsorbanije. Mjerenja apsorbanije mogu se izvoditi u

vremenskom rasponu od nanosekundi do milisekundi, u vidljivom i bliskom infracrvenom području spektra, s vremenskom razlučivošću oko 5 ns.¹⁰



Slika 2. Shematski prikaz eksperimentalnog postava za LFP (preuzeto i prilagođeno prema referenci 10).

Budući da LFP prati vremenske promjene apsorpcije pobuđenih stanja nakon kratkog laserskog pulsa, može se promatrati kao specifičan slučaj tranzijentne apsorpcijske spektroskopije (engl. *Transient Absorption Spectroscopy*, TA). Tranzijentna apsorpcijska spektroskopija definira se kao tehnika koja se koristi za istraživanje promjena apsorpcijskih spektara tvari nakon elektronskog fotopobuđivanja na kratkim vremenskim skalama, od femtosekundi do sekundi. TA obuhvaća sve *pump-probe* tehnike kojima se ispituju kratkoživuća pobuđena stanja mjerenjem promjene apsorpcije na kratkim vremenskim skalama. U laserskoj pulsnoj fotolizi kao pobudni puls koristi se nanosekundni pulsni laser, a promjena apsorpcije mjeri se slabim probnim pulsom bijelog svjetla u *pump-probe* geometriji.¹¹ U nastavku ovog eseja razmotrit će se primjena LFP i TA na proučavanje fotofizičkih i fotokemijskih procesa u derivatima karbazola opisanima u odabranoj znanstvenoj literaturi.

2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Cilj i motivacija istraživanja

U radu koji su objavili Bayda-Smykaj i sur. proučavana je fotoliza karbazola u acetonitrilu primjenom nanosekundne laserske pulsne fotolize pri 266 nm.² Pritom su otkrili novu tranzijentnu apsorpcijsku vrpca oko 360 nm koja prije nije bila zabilježena. Tranzijentna apsorpcijska vrpca nalazi se u području valnih duljina u kojemu uzorak fluorescira, što je mogući razlog zašto prije nije bila opisana. Ona predstavlja spektralni „potpis“ kratkoživućih pobuđenih stanja, međuprodukata ili produkata reakcije nastalih djelovanjem pobudnog laserskog pulsa, a signal postupno nestaje kako se navedene vrste vraćaju u osnovno stanje. Takve vrpce omogućuju izravno praćenje dinamike fotokemijskih procesa u vremenskom i spektralnom području.^{12,5} Iako su intermedijeri karbazola već ranije opsežno proučavani različitim LFP i TA tehnikama, porijeklo nove vrpce nije bilo jasno te je otežalo jednoznačnu interpretaciju tranzijentnih spektara. Stoga je cilj istraživanja bio odrediti kojem intermedijeru pripada ta vrpca, razjasniti mehanizam nastanka karbazolil-radikala iz radikal-kationa te spektroskopski identificirati sve intermedijere koje nastaju pri fotolizi karbazola. Motivacija za ovakvo istraživanje proizlazi iz činjenice da su karbazol i njegovi derivati ključne gradivne jedinice u mnogim organskim funkcionalnim materijalima.¹³⁻¹⁶ Detaljno razumijevanje procesa u kojima sudjeluju radikali i svih međuprodukata pri fotolizi karbazola važno je za racionalni dizajn novih materijala temeljenih na karbazolu s poboljšanim fotofizičkim svojstvima.¹⁷

2.2. Prijašnja saznanja o intermedijerima karbazola

Fotofizika i fotokemija karbazola detaljno su proučavane još od sedamdesetih godina prošlog stoljeća, pa su maksimumi apsorpcije, λ_{\max} , i vrijeme života, τ , najnižeg singletnog i tripletnog pobuđenog stanja dobro poznati. Nanosekundna LFP karbazola u cikloheksanu pri 265 nm pokazala je da se tranzijentna apsorpcijska vrpca tripletnog pobuđenog stanja karbazola (³CBL*) javlja oko 420 nm ($\epsilon = 14\,500\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, $\tau = 150\ \mu\text{s}$), dok se singletno pobuđeno stanje karbazola (¹CBL*) uočava u području oko 620 nm ($\epsilon = 20\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, $\tau = 15\ \text{ns}$).¹⁸

Pri većim valnim duljinama identificirane su radikalske vrste: karbazolil-radikal (CBL[•]) s karakterističnim vrpčama pri oko 550 i 600 nm te radikal-kation karbazola (CBL^{•+}) čiji se maksimum nalazi u bliskom infracrvenom području pri oko 780 nm.¹⁹ Brojna LFP istraživanja koriste različite valne duljine pobude (266, 308, 345 ili 355 nm), otapala i vremenske razlučivosti. Ovisno o energiji pobude, proces može biti jednofotonski ili dvofotonski, pri čemu apsorpcija dvaju fotona omogućuje nastanak energetski zahtjevnijih međuprodukata poput radikal-kationa karbazola. U slučaju karbazola dvofotonska ionizacija energetski je izvediva pri pobudi laserskim pulsom na 266 nm jer ionizacijski potencijal karbazola iznosi 7,68 eV, što je manje od energije dvaju fotona valne duljine 266 nm koja iznosi 9,3 eV (1).²⁰

$$E = 2 \times \left(\frac{hc}{\lambda} \right) = 2 \times \left(\frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{266 \times 10^{-9} \text{ m}} \right) = 1,49 \times 10^{-18} \text{ J} = 9,3 \text{ eV} \quad (1)$$

gdje su:

E – energija fotona, J

h – Planckova konstanta, $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$

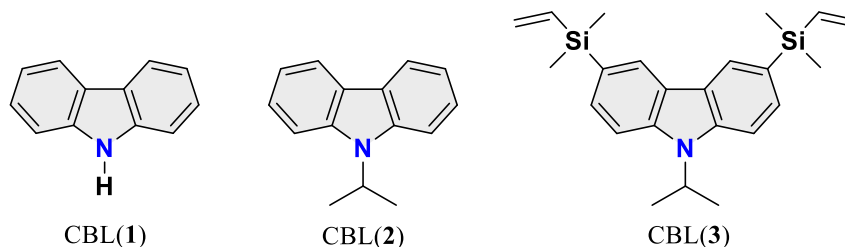
c – brzina svjetlosti u vakuumu, $3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

λ – valna duljina, nm

Unatoč velikom broju radova, mehanizam fotolize karbazola nije bio u potpunosti razjašnjen. U literaturi su predloženi različiti mehanizmi: prema nekim autorima fotoliza karbazola uključuje homolitičko cijepanje N–H veze preko tripletnog pobuđenog stanja²¹, dok drugi naglašavaju fotoionizaciju iz singletnih pobuđenih stanja i nastanak radikal-kationa.²² Dodatnu složenost unosi i pojava dimernih produkata za koje se smatra da nastaju upravo iz radikal-kationa.²³ Posebno je nejasno bilo spektralno područje 340–380 nm u kojemu se preklapaju emisija singletnog pobuđenog stanja (fluorescencija) i slabe tranzijentne apsorpcije, pa asignacija (dodjela) signala pojedinim intermedijerima nije mogla biti jednoznačna.²

2.3. Eksperimentalni pristup i namjerno „blokiranje“ reaktivnih mjesta

U radu su korištena tri različita karbazola (**Slika 3**), a njihova sinteza i pročišćavanje opisani su u nastavku. Na ovim spojevima provedena je nanosekundna LFP kako bi se pratila njihova tranzijentna apsorpcija i razjasnio mehanizam fotolize karbazola uz namjerno „blokiranje“ pojedinih reaktivnih mjesta.

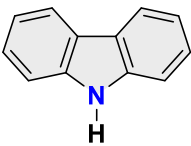

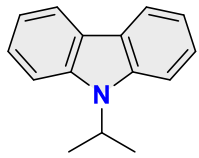
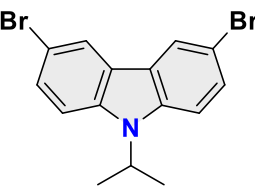
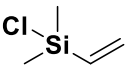
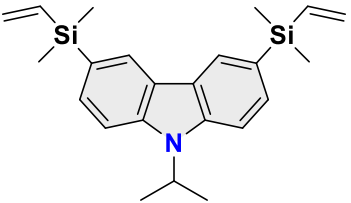


Slika 3. Strukture karbazola proučavanih u radu.²

2.3.1. Sinteza i pročišćavanje spojeva

Karbazol CBL(1) komercijalno je dostupan spoj koji je prije upotrebe dodatno pročišćen prekrizacijom iz heksana kako bi se uklonili tragovi nečistoća koji bi mogli utjecati na tranzijentne signale. Derivati CBL(2) i CBL(3) sintetizirani su iz odgovarajućih prekursora (**Tablica 1**) prema sintetskom postupku ranije opisanom u literaturi. CBL(2) sintetiziran je alkiliranjem karbazola na dušikovom atomu 2-brompropanom u prisutnosti baze. CBL(3) sintetiziran je reakcijom Grignardovog reagensa, nastalog iz Mg i klor(dimetil)vinilsilana, s 3,6-dibromiranim derivatom CBL(2) u THF-u pri čemu dolazi do nukleofilne supstitucije oba atoma broma.⁶ Nakon sinteze svi su spojevi pročišćeni tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (engl. *High performance liquid chromatography*, HPLC), a za identifikaciju sintetiziranih spojeva korištena je kombinacija spektroskopije NMR, UV-vidljivih apsorpcijskih spektara i LC-MS (engl. *Liquid Chromatography – Mass Spectrometry*) analize. Na taj način osigurano je da u fotofizičkim eksperimentima sudjeluju točno definirani spojevi visoke čistoće, što je preduvjet za pouzdanu interpretaciju tranzijentnih spektara.²

Tablica 1. Reaktanti korišteni za sintezu derivata CBL(2) i CBL(3).⁶

<i>REAKTANT 1</i>	<i>REAKTANT 2</i>	<i>PRODUKT</i>
 CBL(1)	 2-bromopropan	 CBL(2)
 3,6-dibrom-9-izopropil- 9H-karbazol	 klor(dimetil)vinilsilan	 CBL(3)

2.3.2. Nanosekundna laserska pulsna fotoliza

Eksperimentalni dio rada temelji se na nanosekundnoj LFP pri 266 nm izvedenoj na postavu s Nd:YAG (engl. *Neodymium-doped Yttrium Aluminum Garnet*) laserom i ksenonovom lampom. U ovom slučaju za pobuđivanje je korišten četvrti harmonik ($\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$) fundamentalnog zračenja Nd:YAG lasera (1064 nm).²⁴ Kratki, intenzivni laserski puls pobuđuje otopinu karbazola ili njegovih derivata, a promjene apsorbancije koje nastaju nakon pobude prate se probnim (engl. *probe*) pulsom bijelog svjetla iz ksenonove lampe koji prolazi kroz istu kivetu i detektira se spektrometrom. Na taj način dobivaju se vremenski ovisne promjene tranzijentne apsorbancije iz kojih se može izračunati vrijeme života i dobiti tranzijentni apsorpcijski spektar pojedinih međuprodukata.

Uzorci karbazola CBL(1) i derivata CBL(2) i CBL(3) pripremaju se u acetonitrilu i cikloheksanu spektroskopske čistoće kako bi se ispitali utjecaji polarnih i nepolarnih otapala na stabilizaciju radikal-kationa i radikala. Prije mjerenja otopine se propuhuju argonom tijekom 15 min čime se uklanja otopljeni molekularni kisik koji gasi tripletna pobuđena stanja. Za usporedbu se ponekad snimaju i spektri u zraku zasićenim otopinama kako bi se selektivnim gašenjem tripleta naglasio doprinos drugih vrsta poput radikal-kationa.

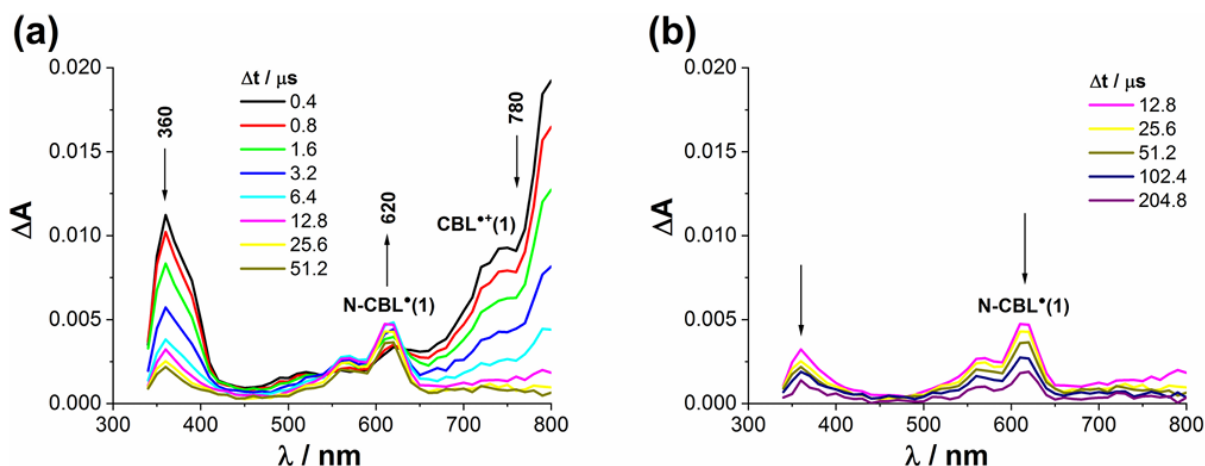
Osim čistog karbazola CBL(1), u istraživanju su korišteni i ciljano supstituirani derivati. U slučaju CBL(2) blokira se N-položaj i time onemogućuje nastanak radikala lokaliziranog na dušiku, dok se u slučaju CBL(3) supstituentima u položajima 3 i 6 sprječava dimerizacija. Usporedba tranzijentnih spektara i kinetika za CBL(1), CBL(2) i CBL(3) u različitim otapalima

u prisutnosti/odsutnosti kisika pokazuje kako postupno „blokiranje“ reaktivnih mjesta smanjuje broj mogućih intermedijera. Dodatna potvrda dobivenog mehanizma postiže se eksperimentima s hvatačem radikala TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil) te LC-MS/UV analizom stabilnih fotoprodukata, čime se spektralni podaci povezuju s kemijskim strukturama produkata.²

2.4. Nova tranzijentna vrpca i njezina asignacija

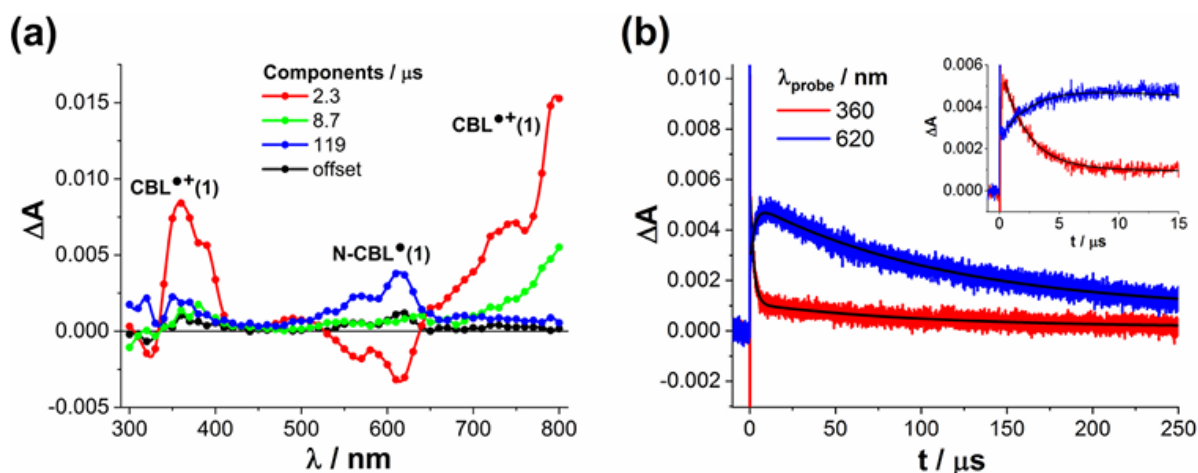
Nanosekundna LFP karbazola u acetonitrilu pokazala je, uz očekivane tranzijentne vrpce karbazolil-radikala i radikal-kationa, još jednu intenzivnu apsorpcijsku vrpcu s maksimumom oko 360 nm koja ranije nije bila opisana u literaturi. Budući da se ta nova vrpca pojavljuje u spektralnom području u kojemu se istodobno javljaju emisija singletnog pobuđenog stanja i slabe tranzijentne apsorpcije drugih međuprodukata, njezina je jednoznačna asignacija predstavljala poseban izazov u ovom radu.

U otopini karbazola CBL(**1**) u acetonitrilu zasićenoj zrakom nova vrpca oko 360 nm pojavljuje se zajedno s tranzijentnim vrpcama oko 620 nm (karbazolil-radikal) i širim maksimumima u području 740–800 nm (radikal-kation karbazola) (Slika 4). S obzirom da intenzitet vrpce na 360 nm i kinetika nestajanja ne ovise o prisutnosti kisika (tripletno pobuđeno stanje s maksimumom oko 420 nm u takvim uvjetima učinkovito se gasi), zaključeno je da nova vrpca ne pripada tripletnom pobuđenom stanju nego nekom drugom intermedijeru.²⁵



Slika 4. Nanosekundni vremenski razlučeni apsorpcijski spektri za otopinu CBL(**1**) u acetonitrilu zasićenu zrakom pri kraćim (a) i duljim (b) vremenima kašnjenja (Δt) nakon pobude na 266 nm ($c = 1,6 \times 10^{-4}$ M, $A_{266} = 0,5$).²

Detaljnija analiza vremenske evolucije signala provedena je globalnom analizom tranzijentnih spektara i izračunom DAS spektara (engl. *Decay Associated Spectra*). To znači da se opadanje intenziteta tranzijentne apsorpcije pri svim valnim duljinama analizira istovremeno, uspoređujući dobivenu plohu s pretpostavljenim matematičkim modelom. Kao rezultat dobivaju se DAS spektri koji odgovaraju spektralnim promjenama detektiranih intermedijera određenog vremena života.²⁶ Za svaku komponentu dobiven je pripadni DAS spektar (**Slika 5a**) iz kojeg se vidi da maksimum na 360 nm i široka apsorpcijska vrpca u području 650–800 nm pripadaju istoj komponenti (istom vremenu života), što znači da obje vrpce potječu od istog međuprodukta (radikal-kation karbazola). Radikal-kation nastaje prvi (prekursor), a iz njega se kasnije sporijim korakom stvara karbazolil-radikal (produkt) (**Slika 5a** – područje 500–650 nm, crvena i plava linija)^{18,22}. Kinetika promjene tranzijentne apsorpcije pri 360 nm (**Slika 5b**) odgovara radikal-kationu koji se pojavljuje prvi i polako nestaje (crvena krivulja), dok apsorpcija karbazolil-radikala pri 620 nm raste (plava krivulja) istom kinetikom kojom radikal-kation nestaje. Kako bi dodatno potvrdili asignaciju nove vrpce na 360 nm radikal-kationu karbazola te razjasnili nastanak radikala lokaliziranih na ugljiku, u radu su proveli ista mjerenja za derivate CBL(2) i CBL(3) o čemu će biti riječ u nastavku.

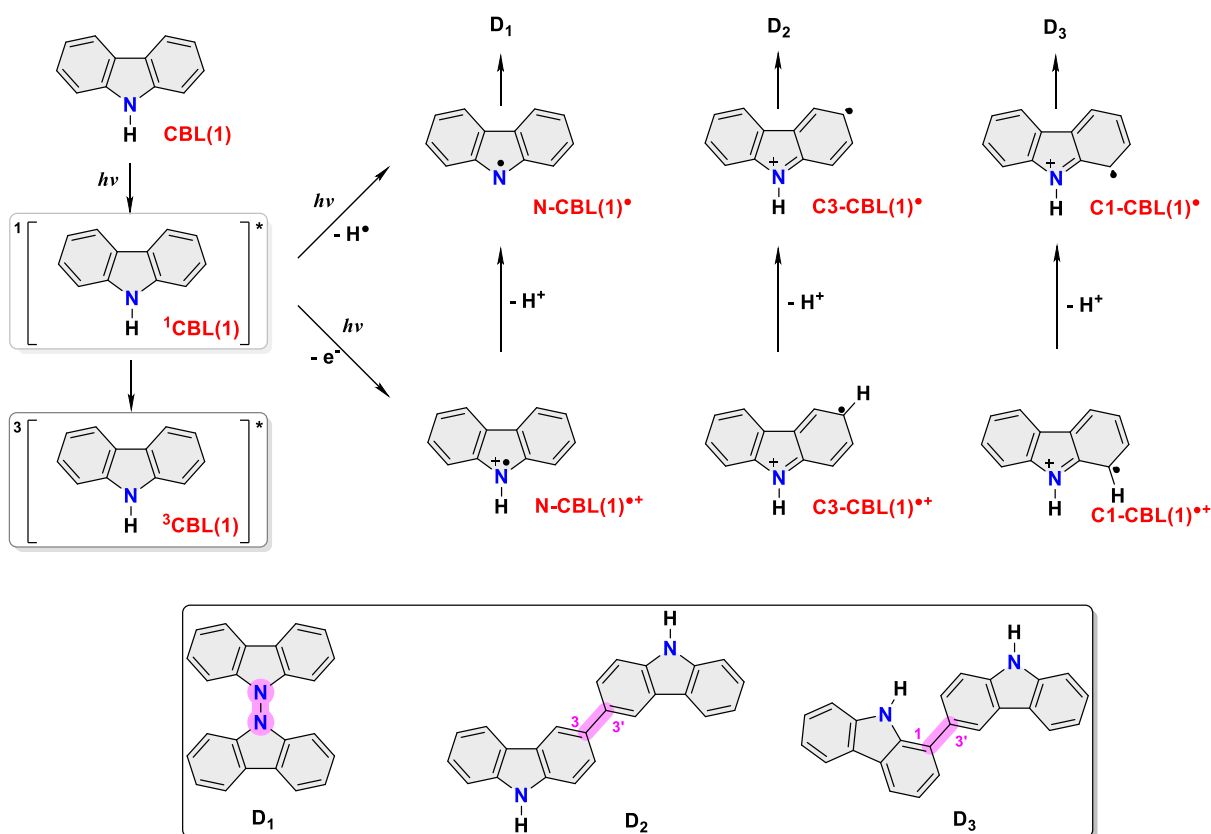


Slika 5. DAS spektri s pripadajućim vremenima nestajanja za otopinu CBL(1) u acetonitrilu zasićenu zrakom (a), kinetika promjene tranzijentne apsorpcije pri 360 i 620 nm za CBL(1) u istim uvjetima (b).²

2.5. Mehanizam – od radikal-kationa do karbazolil-radikala i dimera

Na temelju rezultata za CBL(1) predložen je mehanizam u kojemu radikal-kation karbazola nastaje neposredno nakon pobude, a zatim se sporijim korakom pretvara u karbazolil-radikal te naposljetku u dimere i druge stabilnije produkte.

Mehanizam (**Shema 1**) započinje fotoekscitacijom karbazola u singletno pobuđeno stanje koje djelomično prelazi u tripletno pobuđeno stanje i/ili izravno podliježe prijenosu elektrona na okolinu (fotoionizaciji). Fotoionizacijom iz singletnog pobuđenog stanja nastaje radikal-kation karbazola čiji se spektar očituje novom vrpcom oko 360 nm i širim apsorpcijskim vrpama u području 650–800 nm. Ovaj međuprodukt zatim deprotoniranjem prelazi u karbazolil-radikal čije se vrpce javljaju oko 560–620 nm²⁷, a karbazolil-radikali mogu se dalje rekombinirati u dimere ili reagirati s drugim akceptorima. Takav slijed procesa vidi se u tranzijentnim i DAS spektrima kao postupni nestanak signala radikal-kationa te nastajanje vrpce karbazolil-radikala i njegovih produkata, što potvrđuje da karbazolil-radikal nastaje iz radikal-kationa.

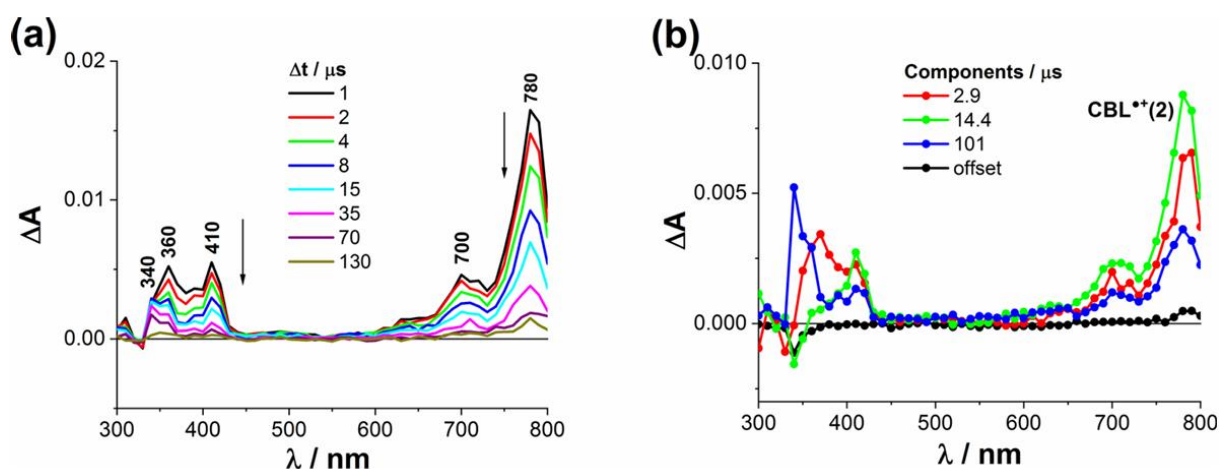


Shema 1. Mehanizam fotolize karbazola pri 266 nm u acetonitrilu.²

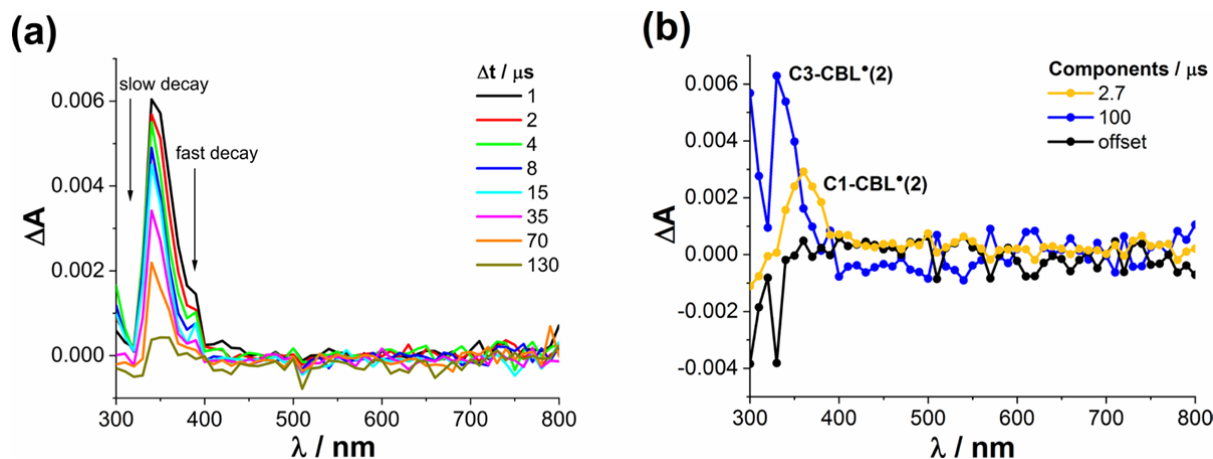
2.6. Asignacija spektralnih vrpca

Asignacija spektralnih vrpca pojedinim intermedijerima i provjera predloženog mehanizma provedene su usporednim mjerenjima na karbazolu CBL(1) i derivatima CBL(2) i CBL(3) u različitim otapalima. Rezultati za CBL(1) pokazuju da nova vrpca oko 360 nm i široka apsorpcija u području 650–800 nm pripadaju radikal-kationu karbazola, dok se vrpce u području 560–620 nm pripisuju karbazolil-radikalima. Derivati CBL(2) i CBL(3)²⁸ uvedeni su kako bi se razjasnio mehanizam: u CBL(2) karbazol je supstituiran alkilnom skupinom na dušiku, dok CBL(3) strukturno favorizira nastanak radikala lokaliziranog na ugljiku na položaju 1. Na taj način u eksperimentu se onemogućuje nastanak radikala lokaliziranog na dušiku i omogućuje selektivno nastajanje radikala lokaliziranih na ugljiku, a dobiveni spektri dobro se poklapaju s rezultatima za CBL(1).

Nanosekundna LFP derivata CBL(2) u acetonitrilu (**Slika 6a**) pokazala je da se nakon pobude javlja tranzijentna apsorpcija s maksimumom oko 360 nm, dok je široka apsorpcija u području 560–620 nm (karakteristična za radikal-kation lokaliziran na dušiku)²² znatno smanjena ili odsutna. Istodobno se u vidljivom području spektra pojavljuju vrpce koje se u DAS spektrima pripisuju radikalima lokaliziranim na ugljiku (**Slika 6b**), što potvrđuje da je u CBL(2) nastanak radikala lokaliziranog na dušiku učinkovito onemogućen. Vrpca oko 360 nm pritom zadržava iste spektroskopske značajke kao u karbazolu te se stoga i u CBL(2) dosljedno pripisuje radikal-kationu karbazola, koji u nepolarnom otapalu cikloheksanu (**Slika 7**) ne može nastati.²

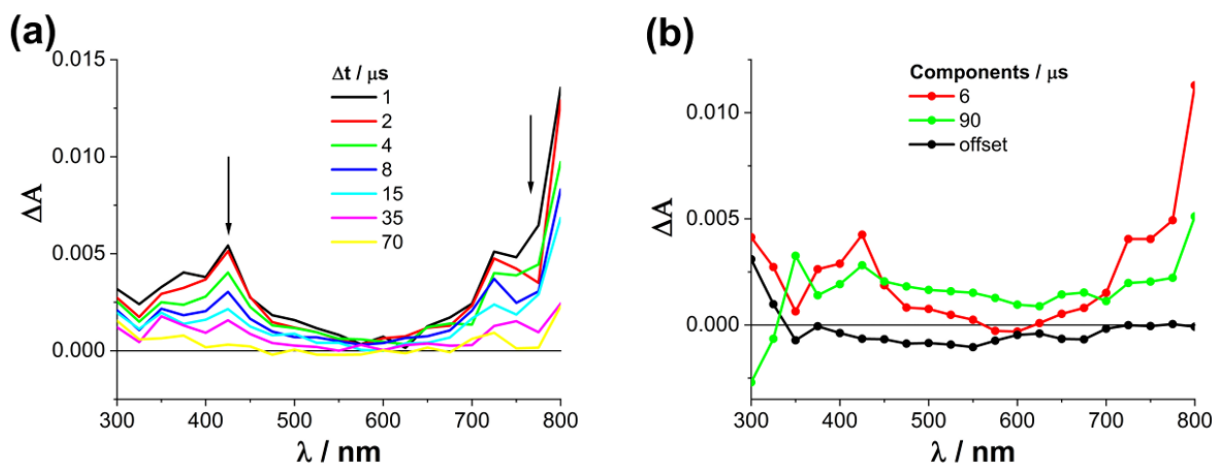


Slika 6. Nanosekundni vremenski razlučeni apsorpcijski spektri za otopinu CBL(2) u acetonitrilu zasićenu zrakom (a) i odgovarajući DAS spektri (b), $A_{266} = 0,53$, valna duljina pobude 266 nm.²

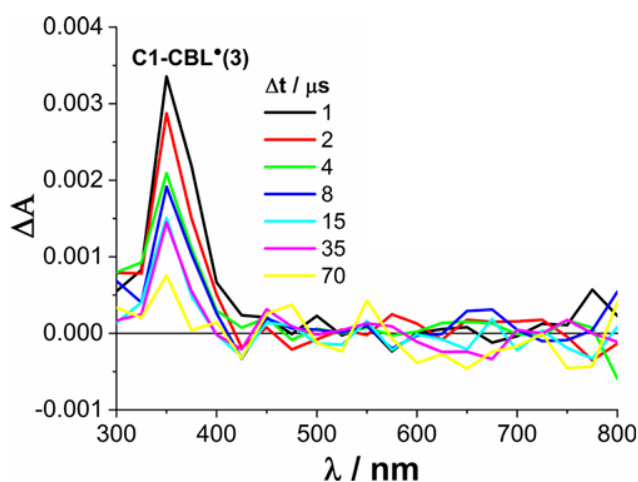


Slika 7. Nanosekundni vremenski razlučeni apsorpcijski spektri za otopinu CBL(2) u cikloheksanu zasićenu zrakom (a) i odgovarajući DAS spektri (b), $A_{266} = 0,56$, valna duljina pobude 266 nm.²

Za razliku od CBL(2), nanosekundna LFP derivata CBL(3) u acetonitrilu (**Slika 8a**) pokazala je bitno drugačiji tranzijentni spektar. U tim uvjetima dominantan je radikal-kation CBL(3) s maksimumom oko 425 nm i širokom vrpcom u području 700–800 nm, dok analiza DAS spektara (**Slika 8b**) upućuje i na sporije nastajući neutralni radikal lokaliziran na ugljiku na položaju 1. Mjerenja u cikloheksanu (**Slika 9**) pokazuju da fotolizom CBL(3) nastaje neutralni radikal lokaliziran na ugljiku na položaju 1 (maksimum pri oko 350 nm), dok signali radikal-kationa nisu opaženi.²⁴



Slika 8. Nanosekundni vremenski razlučeni apsorpcijski spektri za otopinu CBL(3) u acetonitrilu zasićenu zrakom (a) i odgovarajući DAS spektri (b), $A_{266} = 0,57$, valna duljina pobude 266 nm.²



Slika 9. Nanosekundni vremenski razlučeni apsorpcijski spektri za otopinu CBL(3) u cikloheksanu zasićenu zrakom, $A_{266} = 0,55$, valna duljina pobude 266 nm.²

2.7. Značenje rezultata za materijale koji sadrže karbazolnu jedinicu

U prethodnom poglavlju prikazano je kako nanosekundna LFP karbazola i derivata CBL(2) i CBL(3) omogućuje detaljnu spektroskopsku asignaciju tranzijentnih vrpci i provjeru predloženog mehanizma fotolize. Dobiveni rezultati jasno razlikuju doprinose radikal-kationa i neutralnih radikala te pokazuju kako se ciljanim strukturnim modifikacijama može kontrolirati nastanak radikala lokaliziranih na dušiku ili ugljiku.

Karbazol i njegovi derivati ubrajaju se među ključne gradivne jedinice suvremenih organskih funkcionalnih materijala zahvaljujući povoljnim fotofizičkim svojstvima. Zbog toga se široko primjenjuju kao donorske ili emitterske jedinice u OLED-ima, TADF materijalima i drugim organskim svjetlećim sustavima, ali i u organskim solarnim ćelijama. Uloga radikal-kationa i neutralnih radikala karbazola važna je i u fotoinduciranoj dimerizaciji i fotopolimerizaciji gdje određuju stabilnost i fotokemijsku postojanost materijala.

Razjašnjeni mehanizam fotolize karbazola (**Shema 1**) pri 266 nm pokazuje da radikal-kation može, uz homolitičko cijepanje N–H veze, poslužiti nakon deprotoniranja kao dodatni izvor karbazolil-radikala, pri čemu su mogući i procesi koji vode dimerizaciji. To omogućuje bolje razumijevanje kako promjena otapala, prisutnost kisika ili uvođenje supstituenata (u slučaju CBL(2) i CBL(3)) usmjerava sustav prema određenim intermedijerima i fotoprojektima. Na taj način dobivaju se smjernice kako povećati ili potisnuti određene radikalske vrste ovisno o željenoj fotokemijskoj funkciji.

U širem kontekstu, rezultati ovog rada ilustriraju kako kombinacija vremenski razlučene apsorpcijske spektroskopije i ciljane strukturne modifikacije može poslužiti kao opći pristup za proučavanje i dizajn fotofunkcionalnih aromatskih sustava. Detaljna asignacija tranzijentnih vrpca i objašnjenje mehanizma fotolize karbazola pružaju čvrstu osnovu za ciljano dizajniranje novih karbazolnih materijala namijenjenih optoelektronici i složenijim fotokemijskim primjenama.²

3. ZAKLJUČAK

Nanosekundna LFP karbazola i derivata CBL(2) i CBL(3) omogućila je jasnu spektroskopsku asignaciju tranzijentnih vrpca odgovarajućim intermedijerima koji nastaju pri pobudi na 266 nm. Uočena je nova vrpca oko 360 nm koja je, zajedno sa širokom apsorpcijom u području 650–800 nm, dosljedno pripisana radikal-kationu karbazola, dok su vrpce u području 560–620 nm pripisane karbazolil-radikalima.

Uvođenje derivata CBL(2) i CBL(3) pokazalo je da se nastanak radikala lokaliziranog na dušiku može potisnuti te tako favorizirati nastanak radikala lokaliziranih na ugljiku. Dobiveni tranzijentni spektri pokazali su dobro slaganje s mehanizmom predloženim na temelju fotolize karbazola. Svojstva otapala znatno utječu na relativne udjele i vidljivost pojedinih intermedijera u spektrima, pri čemu polarni acetonitril favorizira radikal-katione, dok nepolarni cikloheksan pogoduje neutralnim radikalima.

Konačno, razjašnjeni mehanizam fotolize karbazola pokazuje da radikal-kation, homolitičko cijepanje N–H veze i procesi koji vode dimerizaciji međusobno konkuriraju u stvaranju neutralnih radikala, a njihovi se doprinosi mogu pratiti i kontrolirati vremenski razlučenom apsorpcijskom spektroskopijom. Ove spoznaje pružaju dobar temelj za buduća istraživanja fotokemije karbazolnih sustava i njihovih radikalskih intermedijera.

4. LITERATURA

1. G. M. Ziarani, R. Moradi, N. Lashgari, H. G. Kruger, Carbazole Dyes, u *Metal-Free Synthetic Organic Dyes*, Elsevier, 2018, str. 109–116.
2. M. Bayda-Smykaj, G. Burdzinski, J. Koput, M. Grzelak, G. L. Hug, B. Marciniak, *J. Phys. Chem. B* **129** (2025) 1614–1625.
3. R. M. Adhikari, R. Mondal, B.K.Shah, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **72** (2007) 4727–4732.
4. B. Wex, B. R. Kaafarani, *J. Mater. Chem. C* **5** (2017) 8622–8653.
5. S.-Y. Kim, Y.-J. Cho, A.-R. Lee, H.-j. Son, W.-S. Han, D. W. Cho, S. O. Kang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (2017) 426–435.
6. M. Ludwiczak, M. Majchrzak, M. Bayda, B. Marciniak, M. Kubicki, B. Marciniak, *J. Organomet. Chem.* **750** (2014) 150–161.
7. J. Li, D. Liu, Y. Li, C.-S. Lee, H.-L. Kwong, S. Lee, *Chem. Mater.* **17** (2005) 1208–1212.
8. P. Ledwon, *Org. Electron.* **75** (2019) 105422.
9. S. R. Salman, Chemical Reactions Studied by Electronic Spectroscopy, u *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Elsevier, 1999, str. 216–222.
10. <https://uml.chemistry.unimelb.edu.au/research-2/technique-descriptions/nanosecond-gated-spectroscopy/laser-flash-photolysis/> (preuzeto 9. veljače 2026.)
11. N. Kitamura, S. Kohtani, R. Nakagaki, *J. Photochem. Photobiol. C* **6** (2005) 168–185.
12. F. Dickinson, Chapter 3: TA Transient Absorption, u *Advanced Spectroscopic Techniques*, 2021, str. 31–39.
13. Q. Zhang, J. Li, K. Shizu, S. Huang, S. Hirata, H. Miyazaki, C. Adachi, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 14706–14709.
14. M. Gantenbein, M. Hellstern, L. Le Pleux, M. Neuburger, M. Mayor, *Chem. Mater.* **27** (2015) 1772–1779.
15. K. Radhakrishna, S. B. Manjunath, D. Devadiga, R. Chetri, A. T. Nagaraja, *ACS Appl. Energy Mater.* **6** (2023) 3635–3664.
16. M. Bashir, A. Bano, A. S. Ijaz, B. A. Chaudhary, *Molecules* **20** (2015) 13496.

17. C. L. Ramírez, A. R. Parise, S.G. Bertolotti, C. M. Previtali, E. M. Arbeloa, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **397** (2020) 112503.
18. M. Martin, E. Bréhéret, F. Tfibel, B. Lacourbas, *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 70.
19. Y.-J. Cho, A.-R. Lee, S.-Y. Kim, M. Cho, W.-S. Han, H. J. Son, D. W. Cho, S. O. Kang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 22921.
20. S. Komamine, M. Fujitsuka, O. Ito, A. Itaya, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **135** (2000) 111.
21. S.-A. Yamamoto, K. Kikuchi, H. Kokubun, *Z. Phys. Chem.* **109** (1978) 47.
22. R. Hiyoshi, H. Hiura, Y. Sakamoto, M. Mizuno, M. Sakai, H. Takahashi, *J. Mol. Struct.* **481** (2003) 661–662.
23. S.-I. Kato, H. Noguchi, A. Kobayashi, T. Yoshihara, S. Tobita, Y. Nakamura, *J. Org. Chem.* **77** (2012) 9120–9133.
24. G. Burdzinski, M. Bayda, G. L. Hug, M. Majchrzak, B. Marciniak, B. Marciniak, *J. Lumin.* **131** (2011) 577.
25. S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug, *Handbook of Photochemistry*, 2nd edition, Revised and expanded edition; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1993.
26. I. H. M. van Stokkum, D. S. Larsen, R. van Grondelle, *BBA* **1657** (2004) 82–104.
27. E. Leyva, M. S. Platz, B. Niu, J. Wirz, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 2293.
28. R. K. Konidena, K. R. J. Thomas, J. W. Park, *ChemPhotoChem* **6** (2022) 202200059.