



## Fotochemia – *zagadnienia*

1. Spektroskopia UV/VIS – widma absorpcji i prawa absorpcji.
  2. Stany elektronowo wzbudzone cząsteczek.
  3. Wewnątrzcząsteczkowe i międzycząsteczkowe procesy fizycznej dezaktywacji stanów elektronowo wzbudzonych: fluorescencja i fosforescencja, wygaszanie stanów wzbudzonych.
  4. Mechanizm przeniesienia energii wzbudzenia i przeniesienia elektronu.
  5. **Reakcje fotochemiczne – typy reakcji, wydajność kwantowa reakcji fotochemicznej.**
  6. Aparatura i metody stosowane w nowoczesnych badaniach fotochemicznych i fotofizycznych.
  7. Mechanizmy wybranych reakcji fotochemicznych.
  8. Zastosowanie procesów fotochemicznych.
-



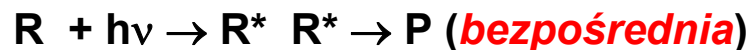
Fotochemia



- ✓ pierwotne – uczestniczą cząsteczki (atomy) w elektronowych stanach wzbudzonych
- ✓ wtórne – uczestniczą reaktywne indywidua powstałe w procesach pierwotnych



- bezpośrednie – cząsteczka, która absorbuje promieniowanie ulega reakcji
- sensybilizowane – jeden składnik układu absorbuje promieniowanie, inny składnik ulega przemianie chemicznej



## Grotthus-Draper

Tylko promieniowanie zaabsorbowane powoduje przemianę fotochemiczną

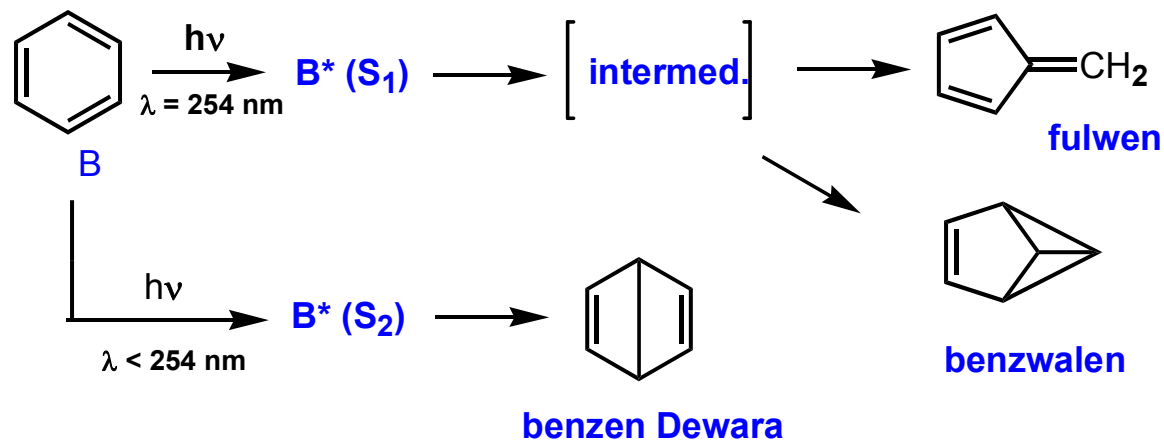
## Kasha

Fotochemicznie aktywne stany  $S_1$  i  $T_1$

## Einstein-Stark

Jeden zabsorbowany kwant  $\Rightarrow$  wzbudzenie jednej cząsteczki

Przykład – reakcje ze stanu singletowego

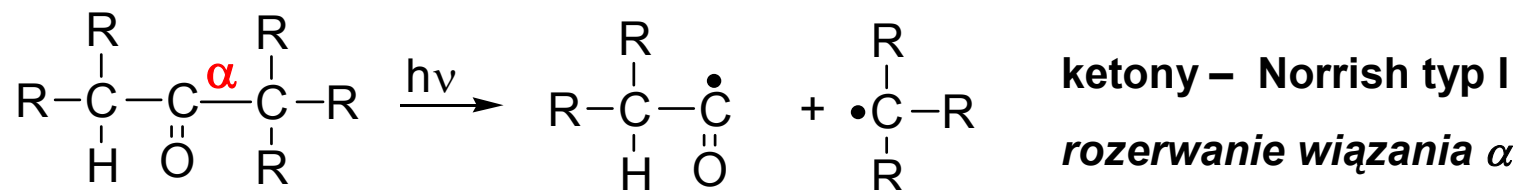
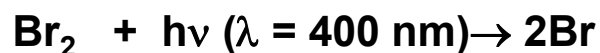


S. Paszyc, *Podstawy fotochemii*, PWN, W-wa, 1992

N.J. Turro et al., *Modern molecular photochemistry of organic molecules*, University Science Books, 2010

## Przykłady najważniejszych typów reakcji fotochemicznych związków organicznych

### 1. Fotodysocjacja (faza gazowa, ciepla)

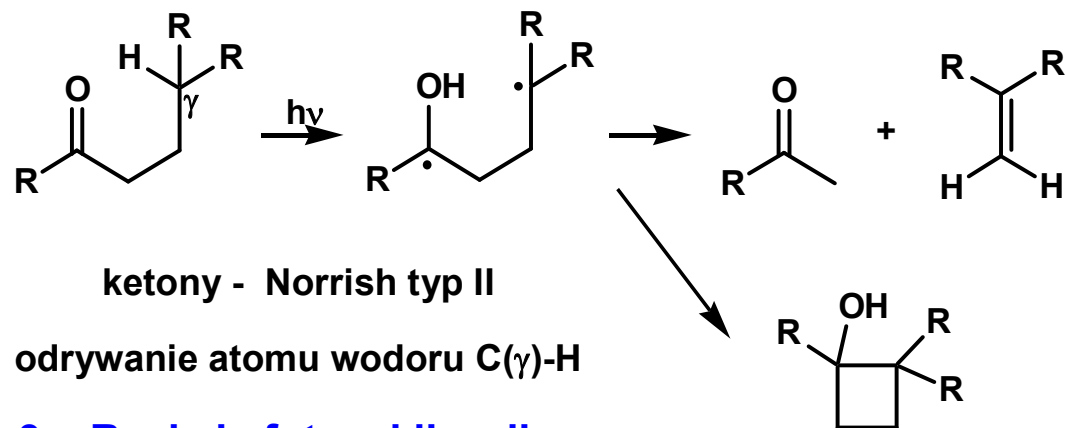


**rodnik**

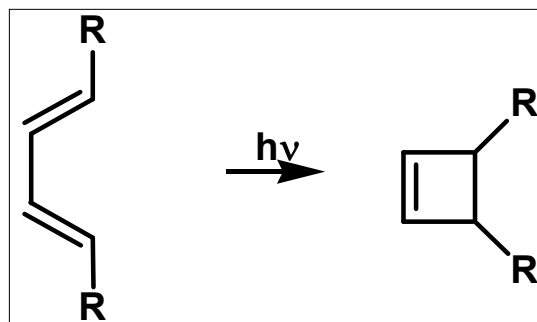
„indywiduum molekularne zawierające niesparowany elektron”

*Kompendium terminologii chemicznej, Z. Stasicka, O. Achmatowicz (red),  
Zamkor, Kraków 2005*

## 2. Reakcja odrywania atomu wodoru

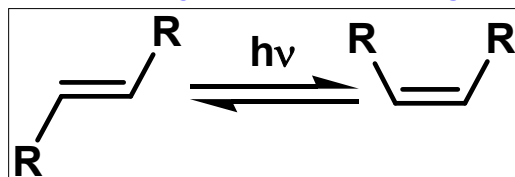


## 3. Reakcja fotocyklizacji



2 wiązania  $\pi \rightarrow \pi + \delta$

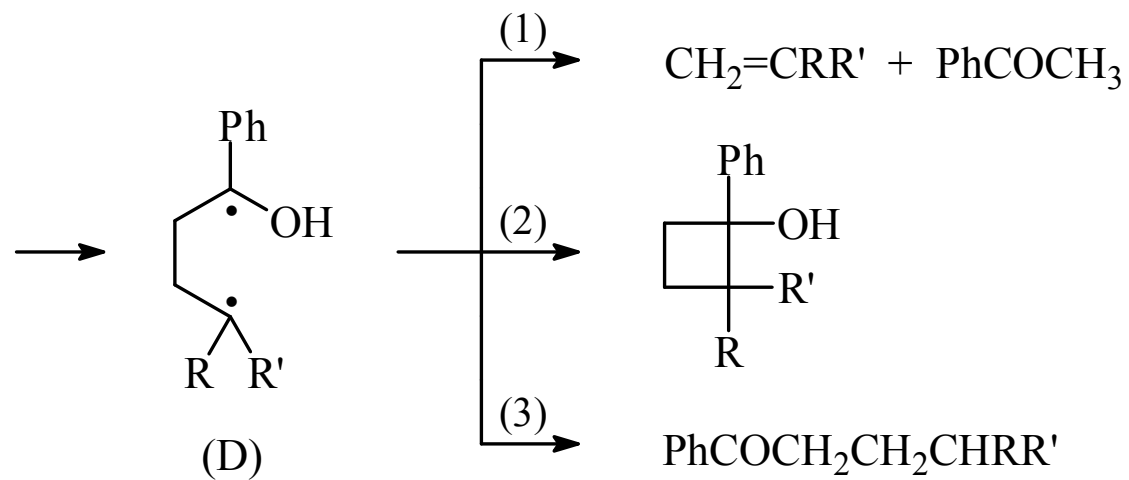
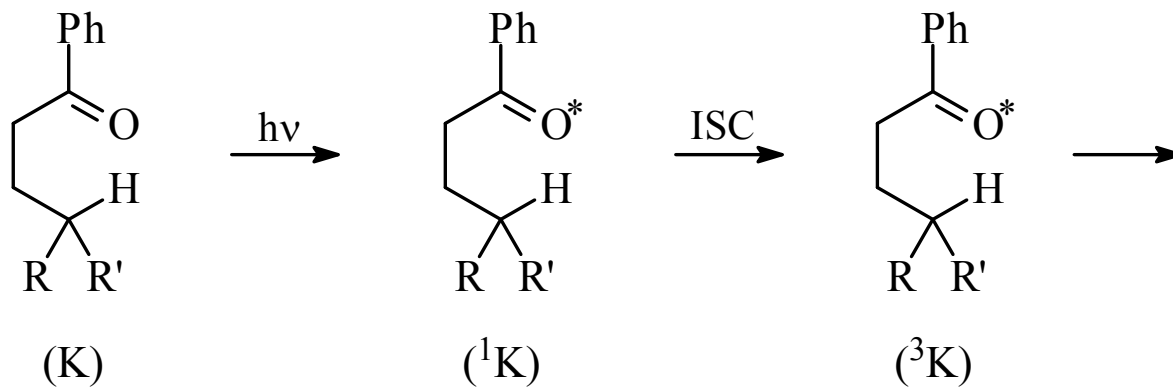
## 4. Reakcja fotoizomeryzacji



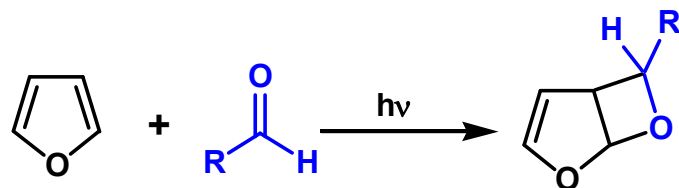
*trans*  $\rightarrow$  *cis*

*Z*  $\rightarrow$  *E*

## Reakcja Norrisha typu II

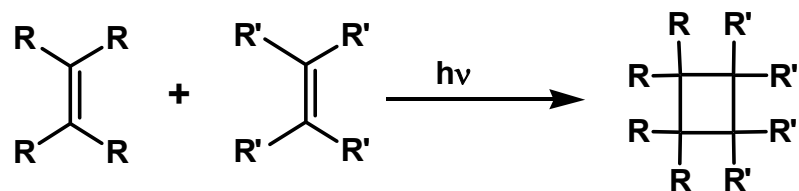


## 5. Fotocykloaddycja



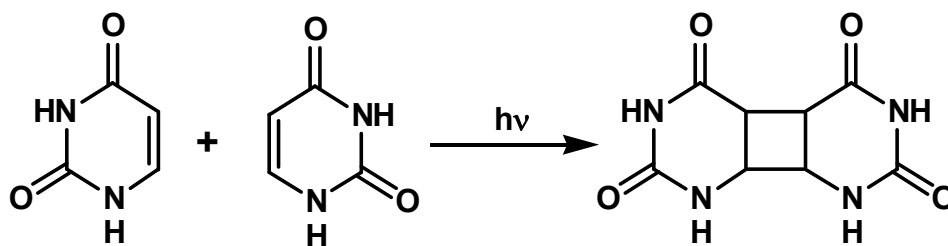
*Paterno Büchi*

alken      związek karbonylowy      oksetan



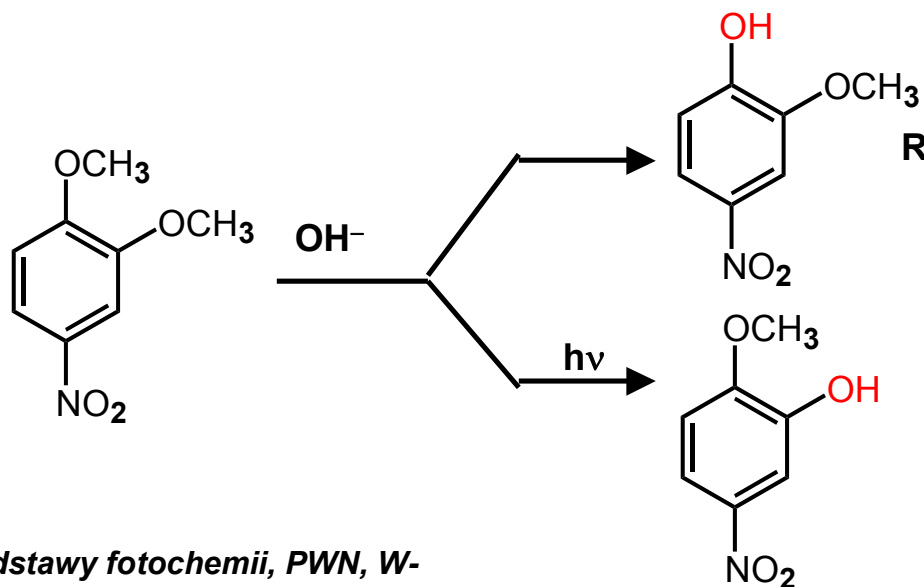
$\pi + \pi \rightarrow 2\sigma$

alken      alken      cyklobutan



enon      enon      cyklobutan (fotodimer)

## 6. Fotosubstytucja

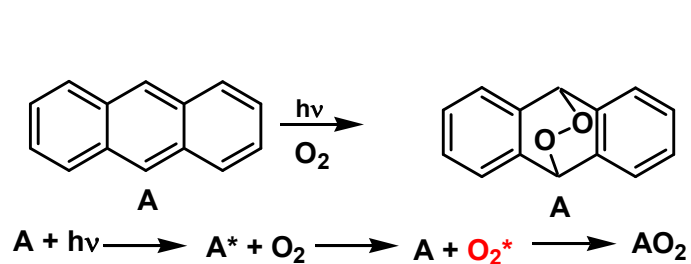


Reakcja termiczna – orientacja *para*

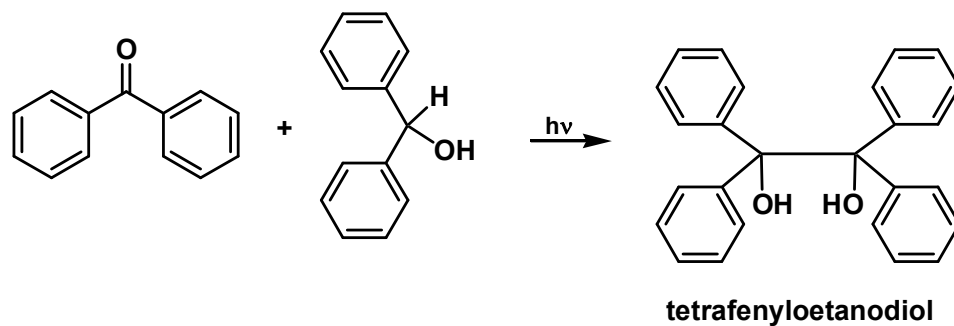
Reakcja fotochemiczna – orientacja *meta*

S. Paszyc, *Podstawy fotochemii*, PWN, W-wa, 1992, str. 144

## 7. Fotoutlenianie



## 8. Fotoredukcja





## Wydajność kwantowa reakcji fotochemicznej



$$\phi_R \ll 1$$

$$\phi_R > 1$$

### Różniczkowa wydajność kwantowa

$$\phi_R = (-d[R] / dt) / I_A$$

$$\phi_R = (d[P] / dt) / I_A$$

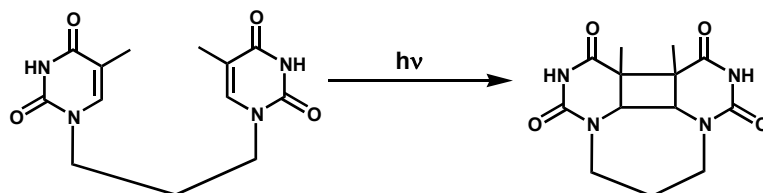
### Całkowa wydajność kwantowa

$$\phi_R = \frac{[R_0] - [R_t]}{\int_0^t I_A \times t}$$

$$\phi_R = \frac{[P]}{\int_0^t I_A \times t}$$

$[R]_0$  i  $[R]_t$  - stężenia substratu przed i po naświetlaniu;  $[P]$  - stężenie produktu;  
 $t$  - czas naświetlania;  $I_A$  - natężenie prom. zaabsorbowanego [ $\text{einstein} \times \text{dm}^{-3} \times \text{jedn. czasu}^{-1}$ ]

wyd. kwantowa a wyd. chemiczna



wyd. kwantowa  $\phi_R = 0.04$  ( $\phi_R = \phi_P$ )  
 wyd. chem = 100%

K. Golankiewicz, L. Strękowski, *Mol. Photochem.* 4 (1972) 189



## Schemat kinetyczny reakcji $A \xrightarrow{h\nu} B$





**Przybliżenie stanu stacjonarnego:**

$$I_a = (k_f + k_{IC} + k_{ISC} + k_r + k_q[Q]) [A(S_1)] = [A(S_1)]/\tau_S$$

**Wydajność kwantowa fluorescencji:**

$$\Phi_f = k_f [A(S_1)] / I_a$$

$$\Phi_f = k_f \tau_S \quad \Phi_{IC} = k_{IC} \tau_S \quad \Phi_{ISC} = k_{ISC} \tau_S$$

**Wydajność kwantowa reakcji ze stanu  $S_1$ :**

$$\Phi_R = k_r [A(S_1)] / I_a$$

$$\Phi_A = \Phi_B = k_r \tau_S$$



### Wydajność kwantowa fosforescencji:

$$\Phi_p = k_p [A(T_1)] / I_a$$

$$\Phi_p = \Phi_{ISC} k_p \tau_T$$

### Wydajność kwantowa reakcji ze stanu $T_1$ :

$$\Phi'_R = k'_r [A(T_1)] / I_a$$

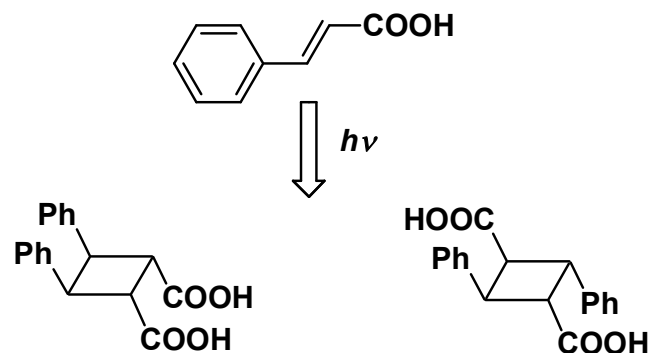
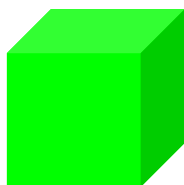
$$\Phi'_A = \Phi'_B = \Phi_{ISC} k'_r \tau_T$$

## Reakcje fotochemiczne w fazie stałej

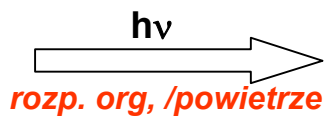
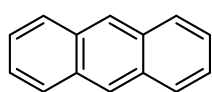
- szkliwa
  - polimery
  - kryształy
- ↓ *uporządkowanie*

*w fazie stałej – można zaniedbać dyfuzję w czasie życia stanów wzbudzonych cząsteczek*

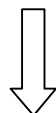
przykłady



Suppan, *Chemia i światło*,  
PWN, W-wa 1997 str. 171



fotodimer + nadtlenek



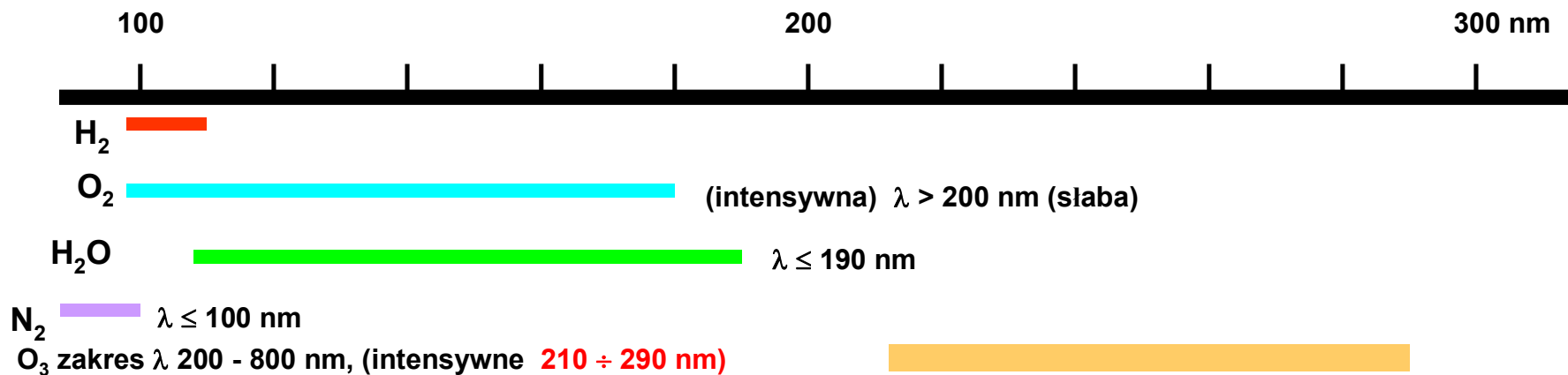
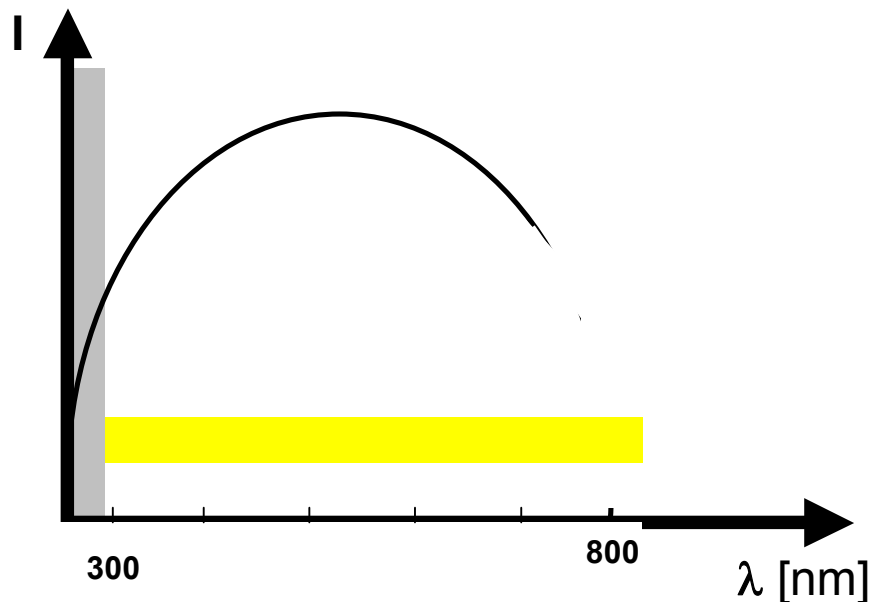
*SiO<sub>2</sub> /powietrze*

nadtlenek

# Reakcje fotochemiczne w atmosferze

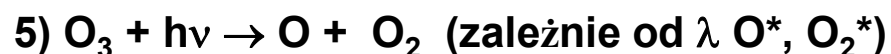
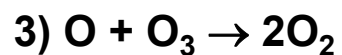
## Właściwości absorpcyjne składników atmosfery

wg. Suppan, *Chemia i światło*,  
PWN W-wa, 1997; patrz rys. 5.1



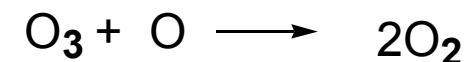
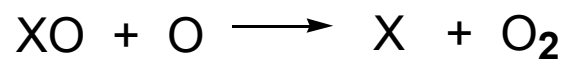
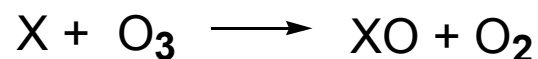
## Reakcje w stratosferze – synteza i rozkład ozonu

Chapman (1930 r.)



do 1964 roku

*rzeczywiste stęż. O<sub>3</sub> < stęż O<sub>3</sub> obliczone z cyklu  
Chapmana*

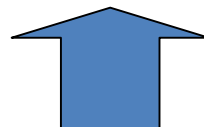


**X**

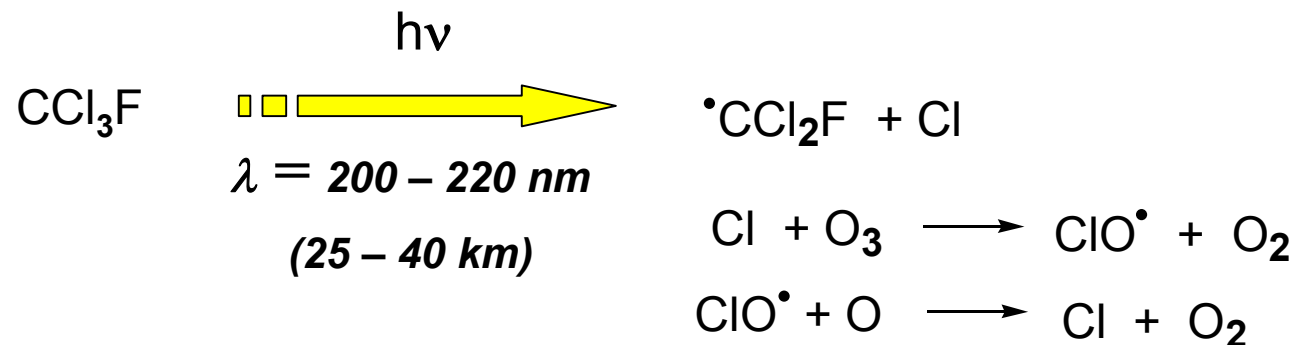
**H, ·OH  
Cl, ClO·  
NO·, NO<sub>2</sub>·**



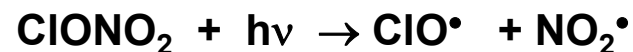
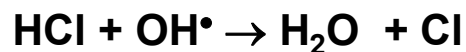
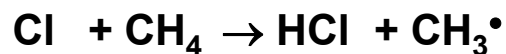
„dziura ozonowa”  
wzrost natężenia prom. słonecznego ( $\sim 280 \div 315 \text{ nm}$ ) UV-B



wzrost stężenia X (chlorofluorowęglowodory, freony)



*odkrycie nieaktywnych jako katalizatory związków chloru (HCl, ClONO<sub>2</sub>)*





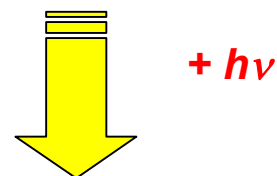


## Fotochemia w troposferze ( $\lambda > 290 \text{ nm}$ )

$\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} + \text{inne} \leftarrow$  czysta” troposfera

tlenki azotu, związki węgla (aromatyczne, alifatyczne, terpeny)  
związki siarki ( $\text{SO}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{CS}_2$ )  $\leftarrow$  zanieczyszczona troposfera

absorbują prom.  
 $\lambda > 290 \text{ nm}$

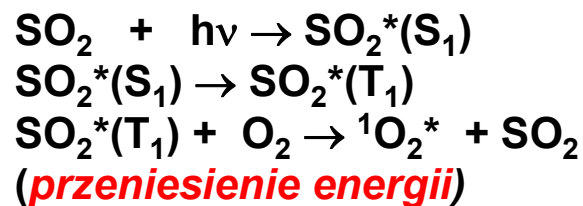


pierwotne (fotodysocjacja) + wtórne procesy fotochemiczne

**SO<sub>2</sub>**

Abs: 240 – 330 nm ( $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ )  
340 – 400 nm ( $\text{S}_0 \rightarrow \text{T}_1$  mało intensywne)

Sensybilizator tlenu singletowego:



**organiczne azotyny - RONO**

Abs: 200 ÷ 400 nm (zależnie od R)



**(fotodysocjacja)**

S. Paszyc, Podstawy fotochemii, PWN, W-wa



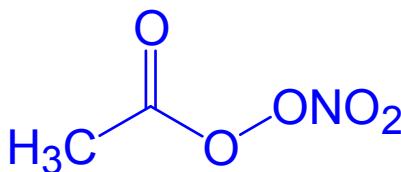
## Smog fotochemiczny

„Produkt reakcji fotochemicznych wywołanych przez promieniowanie słoneczne w zanieczyszczonej atmosferze ziemskiej”

„Glosariusz terminów fotochemicznych”, PTChem, Wrocław 1992

najważniejsze produkty

ozon, ditlenek azotu, azotan peroksyacetylowy (PAN), aerozole



PAN

R = CH<sub>3</sub>

S. Paszyc, Podstawy fotochemii, PWN, W-wa

## Tlen singletowy

cząsteczka tlenu w najniższym wzbudzonym stanie elektronowym

$^1\text{O}_2^*$  (P. Suppan, *Chemia i światło*, PWN, 1997)

### Metody otrzymywania

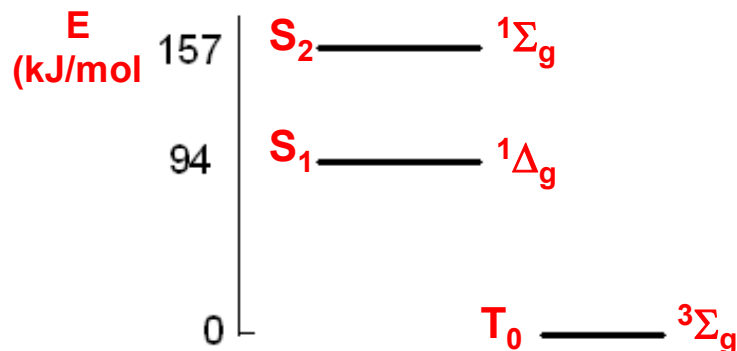
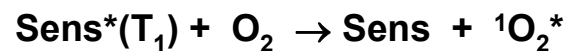


Diagram Jabłońskiego dla O<sub>2</sub>  
wg P. Suppan, *Chemia i światło*, PWN, W-wa 1997

### fotochemiczne



➤ fotoliza ozonu

### chemiczne, enzymatyczne

➤ niektóre reakcje chem. (termiczny rozkład nadtlenków) i enzymatyczne

czas życia  $^1\text{O}_2^*$  : kilka minut – mikrosekund (zależnie od środowiska)

procesy dezaktywacji  $^1\text{O}_2^*$  :  $^1\text{O}_2^* (^1\Delta_g) \rightarrow ^3\text{O}_2 + h\nu$        $\lambda = 1268 \text{ nm}$  (faza gazowa)

$^1\text{O}_2^* + \text{Q} \rightarrow ^3\text{O}_2 + \text{Q}$     Q = azydek sodu, karoten

reakcje  $^1\text{O}_2^*$  :

