



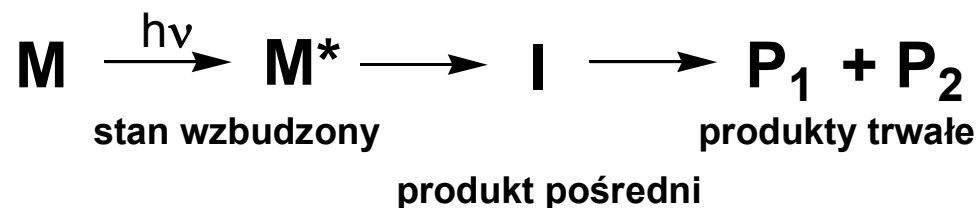
Fotochemia – *zagadnienia*

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.

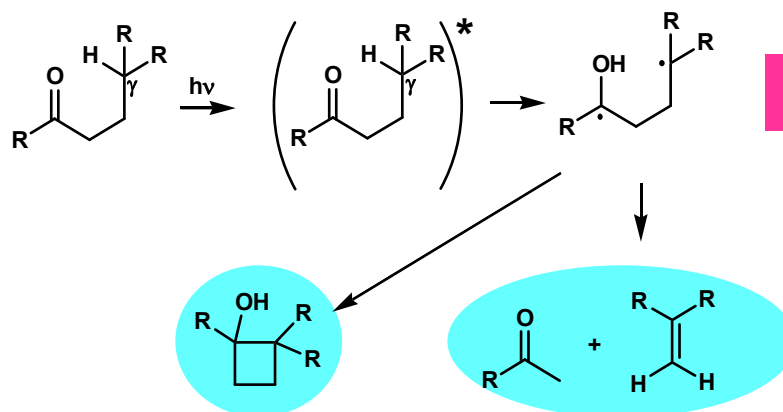


Metody i aparatura w fotochemii

Schemat reakcji fotochemicznej



- izolacja i identyfikacja produktów trwałych (chromatografia, met. spektroskopowe)
- identyfikacja produktów pośrednich (LFP, EPR, „łapacze” wolnych rodników)
- ustalenie reaktywnego stanu wzbudzonego S_1 czy T_1 ? , konf. $n\pi^*$ czy $\pi\pi^*$ (sensyb. i wygaszanie)
- wyznaczenie wydajności kwantowej reakcji fotochemicznej
- badania kinetyczne
- zaproponowanie mechanizmu fotoreakcji



przykład: Norrish typ II



Reakcja fotochemiczna – eksperyment

- ❑ czystość substratu – światło absorbowane wyłącznie przez substrat,
- ❑ reakcja fotochemiczna – w fazie gazowej, stałej oraz ciekłej; najczęściej w roztworze

dobór rozpuszczalnika

	absorpcja (λ)	przenikalność elektryczna (ϵ)
n-heksan	195 nm	1.88
czterochlorek węgla	265 nm	2.23
benzen	280 nm	2.27
eter etylowy	215 nm	4.20
chloroform	245 nm	4.81
aceton	330 nm (rozp. i sensyb.)	20.56
etanol	204 nm	24.50
metanol	205 nm	32.66
acetonitryl	190 nm	35.94
dimetylosulfotlenek	277 nm	46.45
woda	185 nm	78.30

dlugość fali λ przy której $A = 1$ w kuwecie $l = 1\text{cm}$

z C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, 1988, VCH, Weinham

inne wielkości opisujące właściwości rozpuszczalnika – ćwiczenie lab.



Reakcja fotochemiczna – eksperyment

- widmo absorpcji substratu
- reakcja bezpośrednia lub sensybilizowana
- dobór sensybilizatora trypletowego

energie stanu T_1 typowych sensybilizatorów trypletowych

aceton	332 kJ/mol	$E_T \text{ sens} > E_T \text{ substratu}$
benzofenon	287 kJ/mol	
naftalen	253 kJ/mol	
antracen	178 kJ/mol	
blekit metylenowy	138 kJ/mol	

z S. L. Murov, *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1973

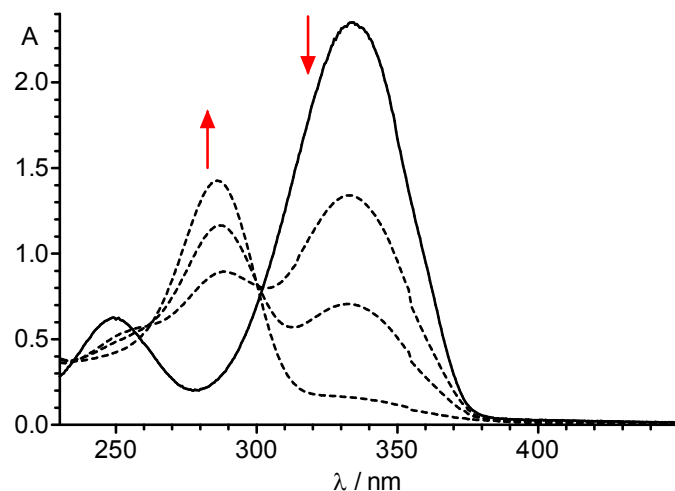
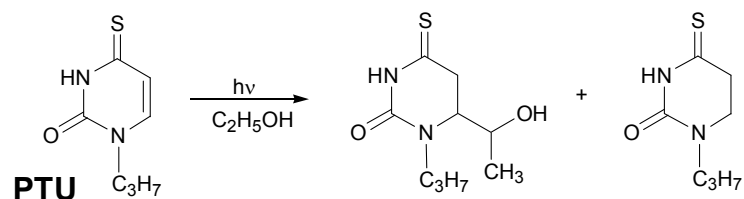
- warunki anaerobowe /aerobowe - tlen wygaszacz T_1 , reaguje z wieloma rodnikami, usuwany przez przepuszczanie azotu lub argonu przed i w trakcie reakcji; niekiedy obecność O_2 pożądana – reakcje **fotoutleniania**
- naświetlanie w skali preparatywnej – izolacja i identyfikacja fotoproduktu; naświetlanie w skali analitycznej – wyznaczanie wydajności kwantowej reakcji fotochemicznej

Reakcja fotochemiczna – eksperyment

metody śledzenia przebiegu reakcji fotochemicznej

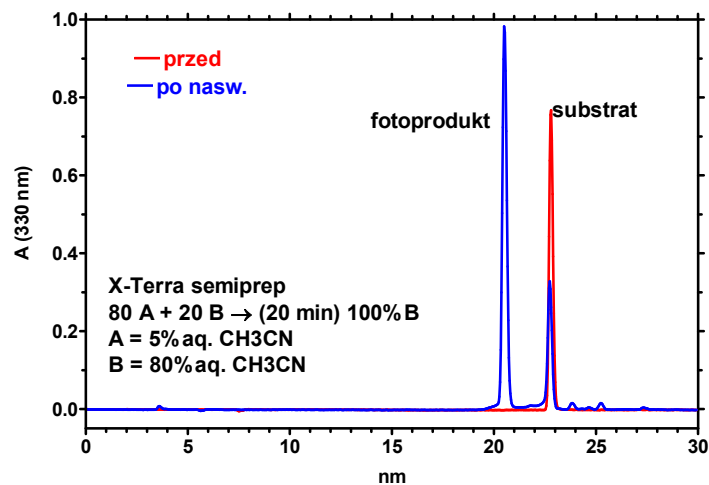
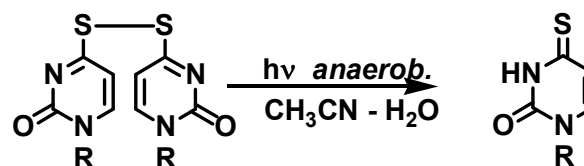
spektroskopowe – UV-VIS, NMR, chromatografia – gazowa, cieczowa, TLC

spektroskopia UV



Widma absorpcji PTU w nasyconym argonem etanolu przed i po naświetlaniu prom. $\lambda = 334$ nm.

HPLC



Chromatogram roztworu disiarczku przed i po naświetlaniu prom. $\lambda > 300$ nm.



➤ dobór źródła światła

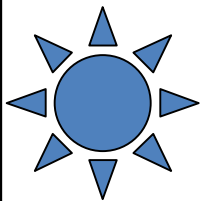
zależny od właściwości absorpcyjnych substratu
w preparatywnej fotochemii

- a) lampy rtęciowe: nisko-, średnio- i wysokociśnieniowe
- b) lampy sodowe
- c) słońce
- d) lasery
- e) LED (Light-Emitting Diode)

lampy Hg niskociśnieniowe – ciśnienie par rtęci $\sim 10^{-5}$ atm emitują linie 185 nm (5% energii lampy) i 254 nm (95%)

lampy Hg średniociśnieniowe - ciśnienie par rtęci ~ 5 atm wiele linii w zakresie 250-600nm

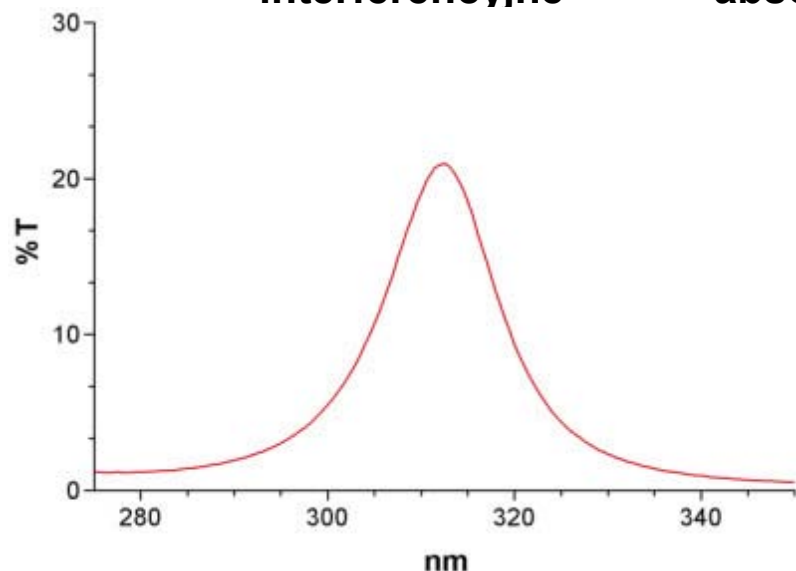
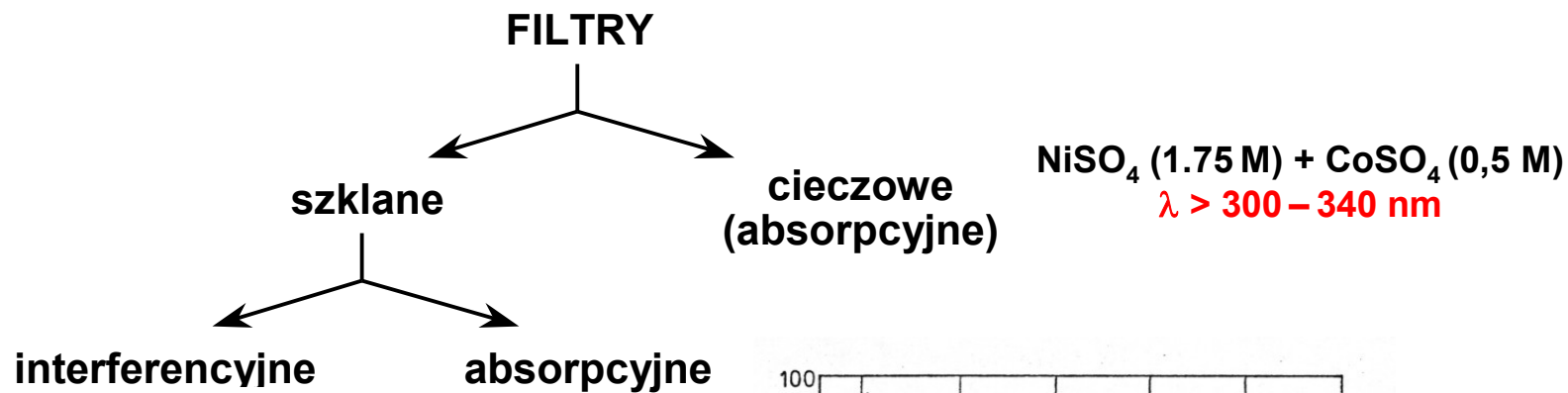
lampy Hg wysokociśnieniowe - ciśnienie par rtęci ~ 100 atm wiele linii w zakresie 360-600nm



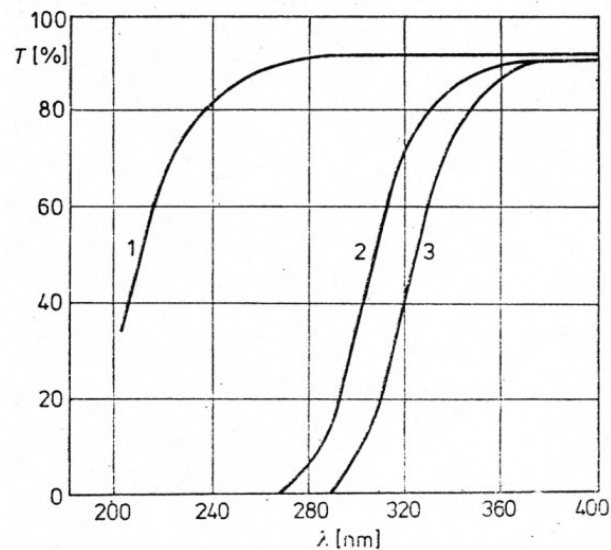
promieniowanie UV szkodliwe; szczególnie niebezpieczne dla skóry i oczu prom. z zakresu $\lambda < 300$ nm – środki ochrony !

naświetlanie w laboratorium w dobrze wentylowanym pomieszczeniu lub pod dygestorium, specjalnie osłony lampy i reaktora, lampy nagrzewają się w trakcie pracy – chłodzenie lampy, zabroniona jakakolwiek manipulacja podczas działania lampy.

Filtry – do monochromatyzacji promieniowania



Widmo transmitancji filtru interferencyjnego
(λ = 313 nm)



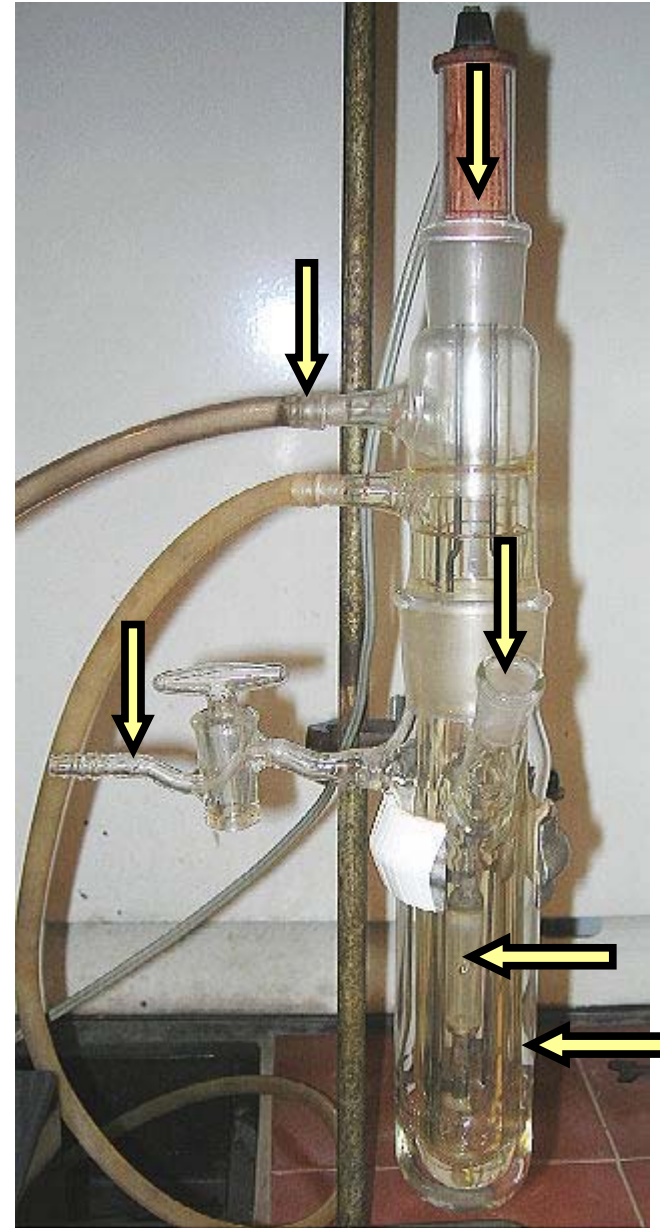
Charakterystyka spektralna filtrów szklanych (l = 0,1 cm)
1 – Vycor, 2 – Pyrex, 3 – szkło ołowiowe

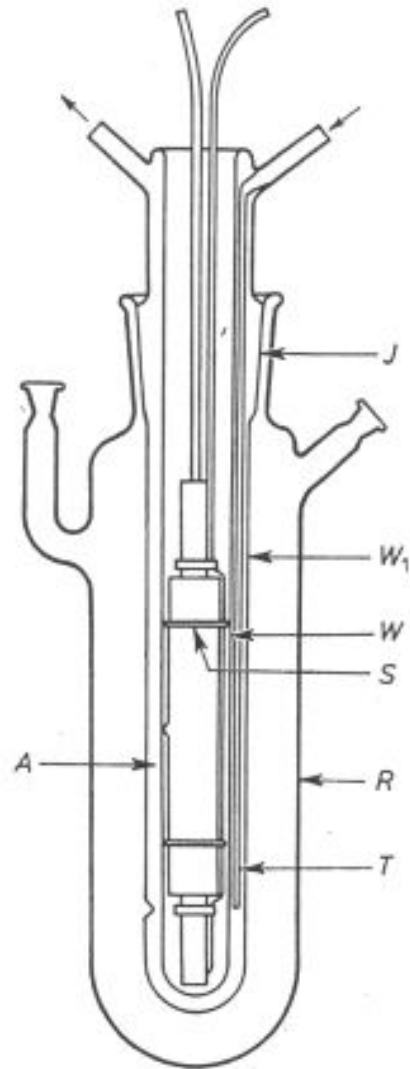
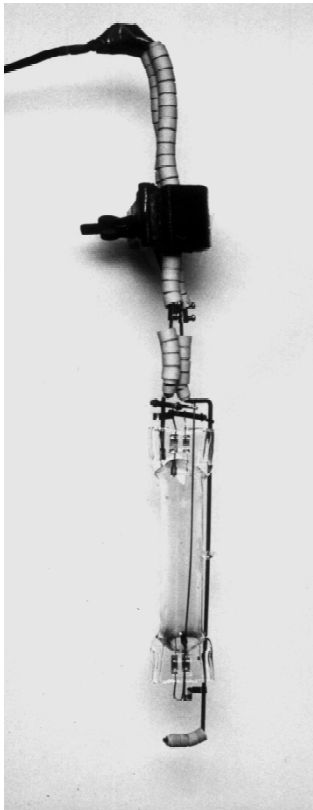
Rys. 9.5, S. Paszyc, Podstawy fotochemii PWN, W-wa 1992

Układy do naświetlań

z wewnętrznym źródłem światła

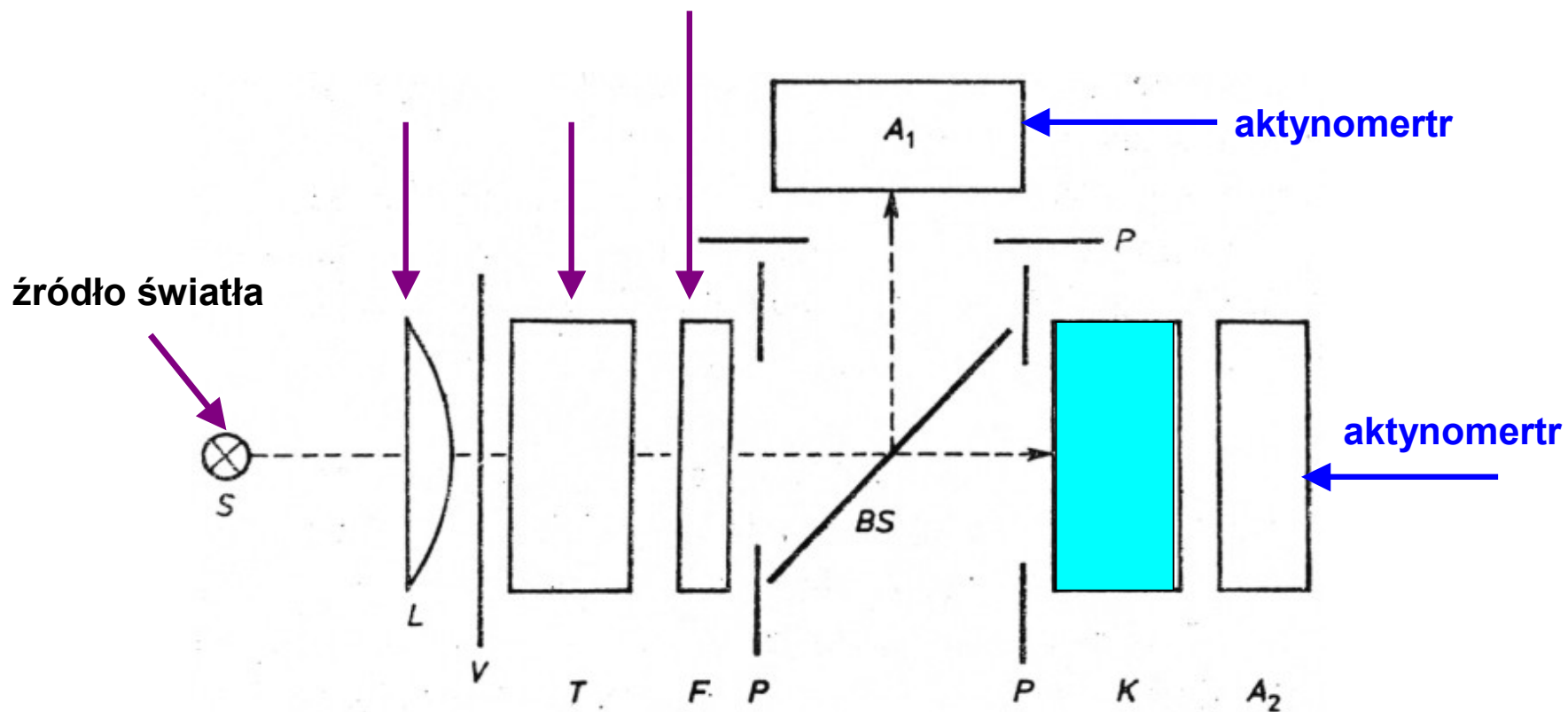
Zestaw do naświetlania
w skali preparatywnej





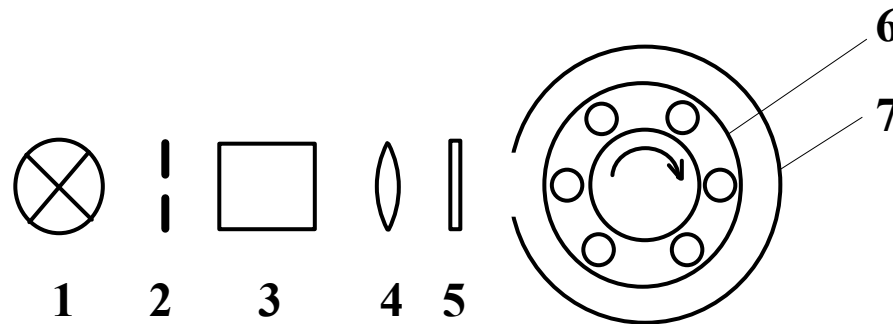
Układy do naświetlań

z zewnętrznym źródłem światła



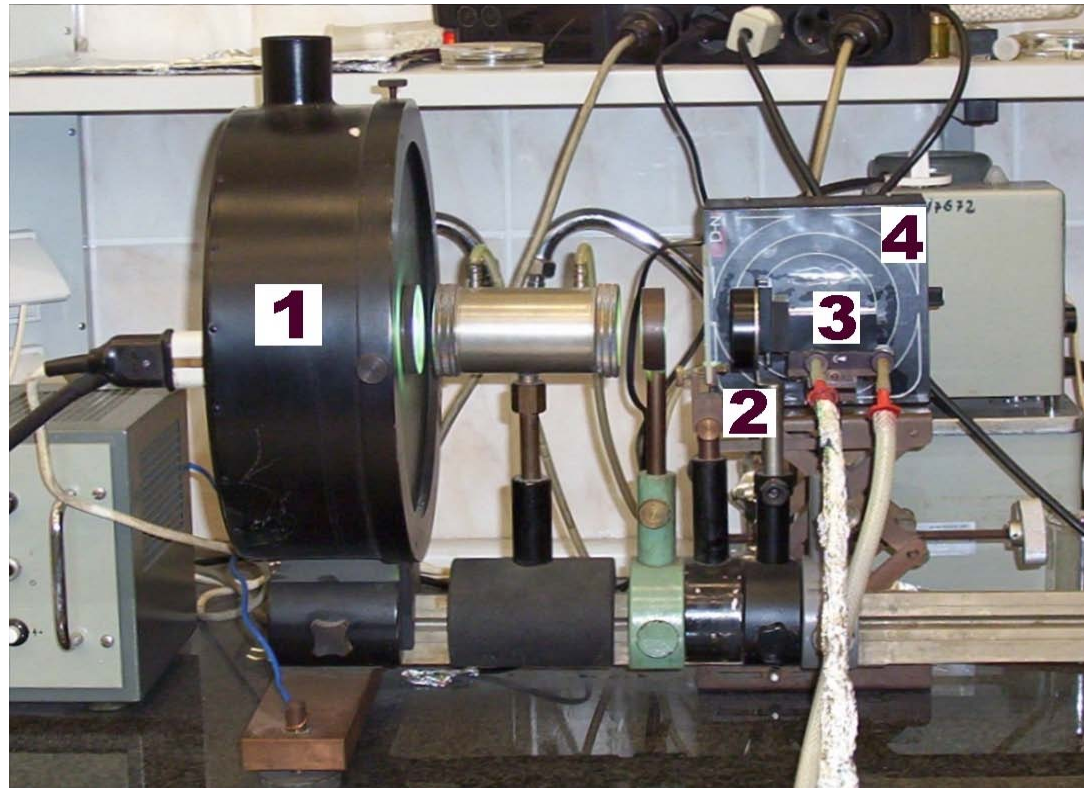
Układ do wyznaczania wydajności kwantowej reakcji fotochemicznej

Układ do naświetlań



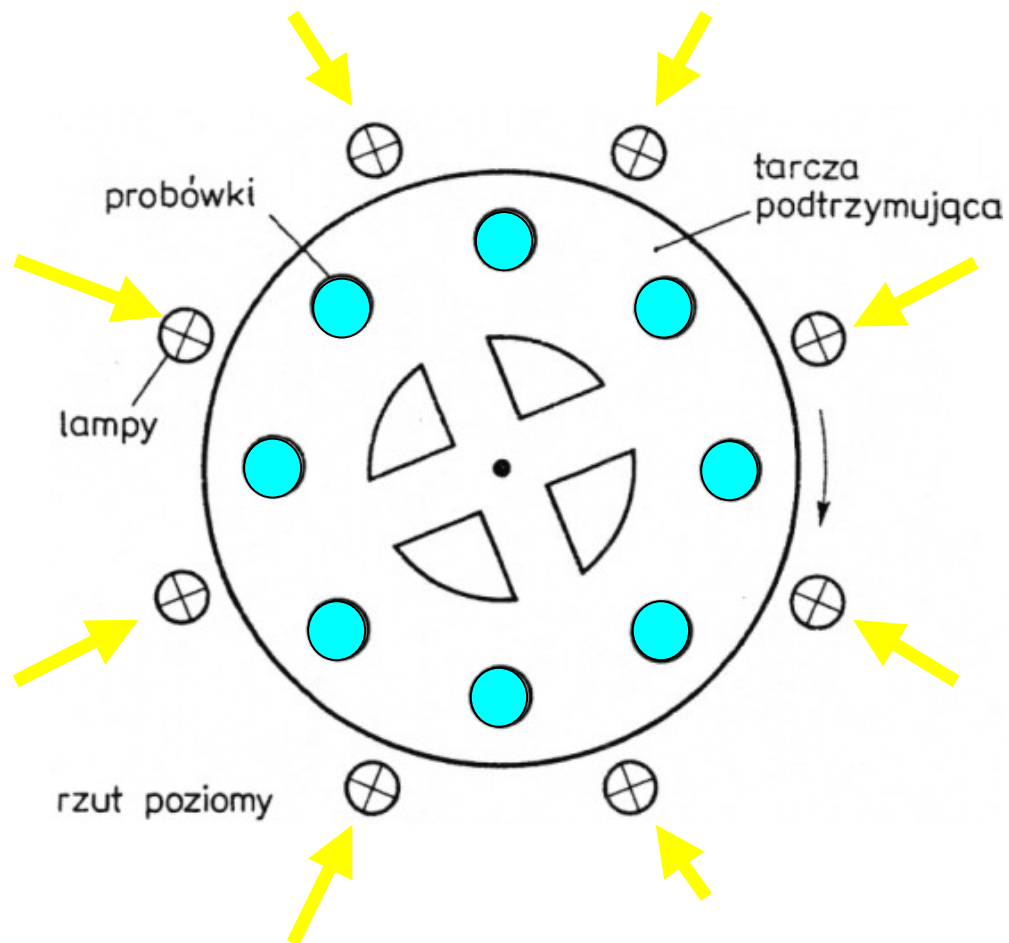
1- excitation source, 2- diaphragm, 3- thermal filter (cell with H₂O),
4- lens, 5- light filter, 6- merry-ground system

Steady-state irradiation systems



Układy do naświetlań

z zewnętrznym źródłem światła



Układ karuzelowy

*rys. 5.4, J.A. Baltrop, J.D.Coyle,
Fotochemia. Podstawy*

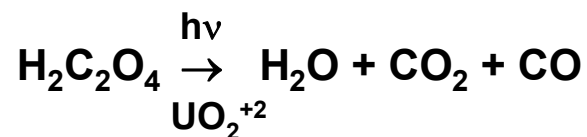


Pomiar natężenia promieniowania

konieczny przy wyznaczaniu wydajności kwantowej reakcji fotochemicznej.

- termoogniwo
- radiometr – bardziej czuły miernik
- **aktynometr chemiczny**

Aktynometry - przykład

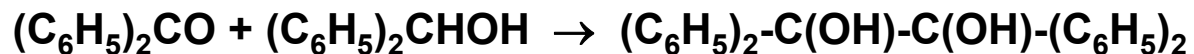


szczawianowo-uranylowy

$$\phi_R = 0.602 \text{ (gdy } \lambda = 254 \text{ nm)}$$

$$\phi_R = 0.561 \text{ (gdy } \lambda = 313 \text{ nm)}$$

benzofenon-benzhydrol

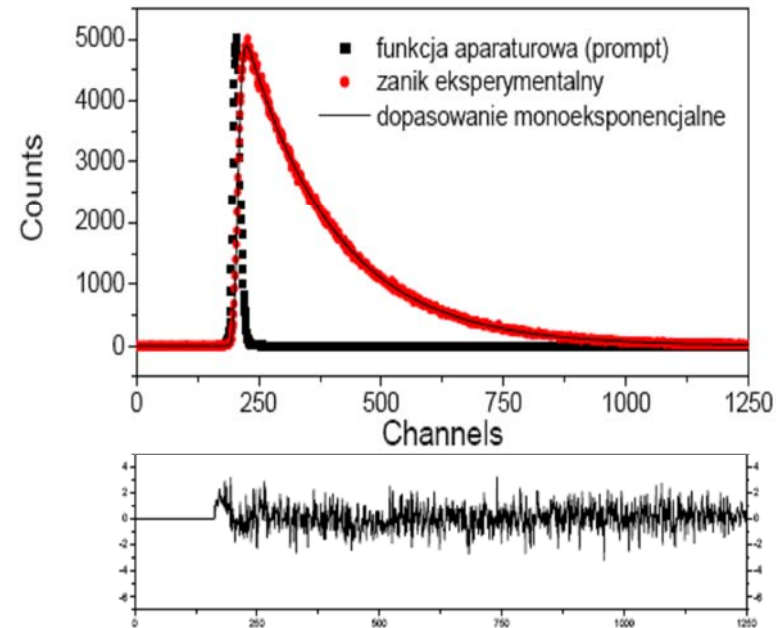
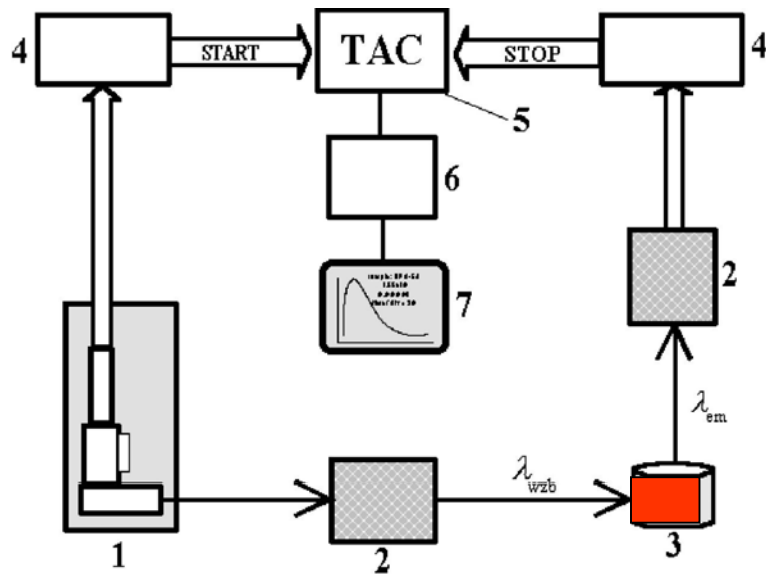


$$\phi_R = 0.68 \text{ ([benzofenon] = 0.1M; [benzhydrol] = 0.1 M w benzenie)}$$

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

Uproszczony schemat układu do pomiaru zaniku fluorescencji metodą skorelowanego w czasie zliczania pojedynczych fotonów (TCSPC – time correlated single-photon counting)

Z. Fiz. Chem. – ćwiczenie pokazowe (opis)



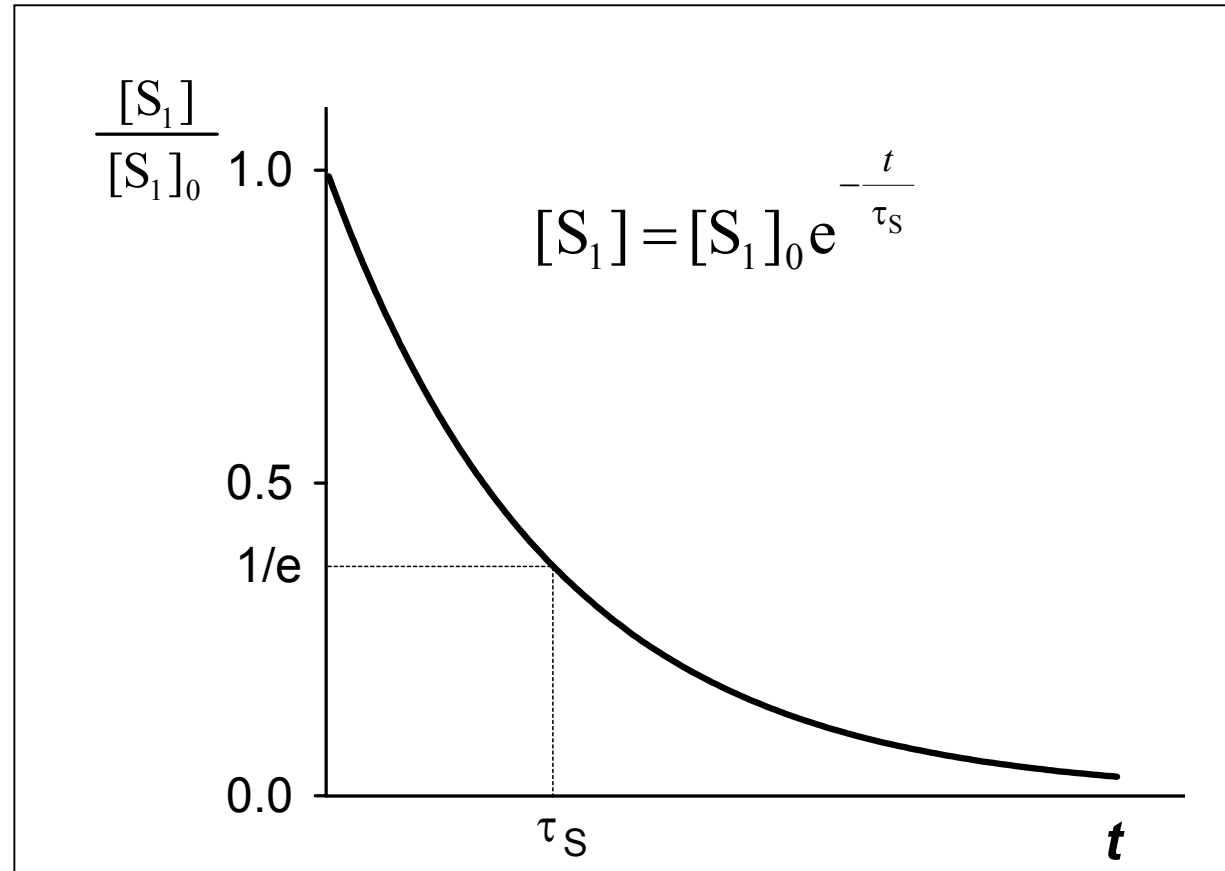
1 - laser 2 - monochromator wzb. i em.

3 – próbka 4 – dyskryminator

5 – przetwornik czas - amplituda

6 – analizator wielokanałowy 7 - komputer

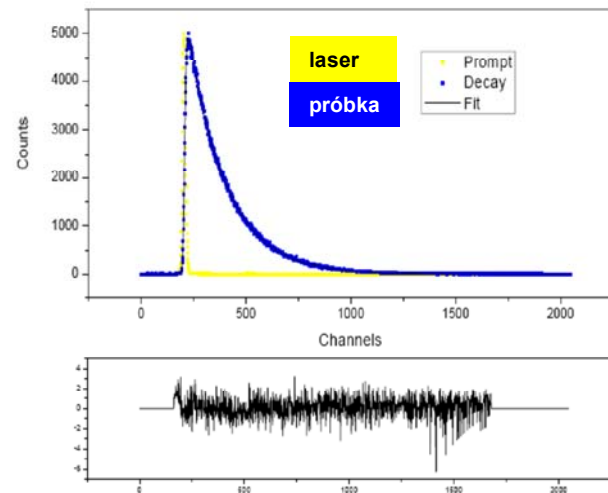
czas od impulsu wzbudzającego do zarejestrowania jednego z fotonów emisji



Fluorescencja – pomiary zależne od czasu (dynamiczne)

krzywe zaniku fluorescencji $I_F(\lambda_{em}) = f(t)$;

przykład:
metoda TCSPC
(skorelowane w czasie zliczanie pojedynczych fotonów)

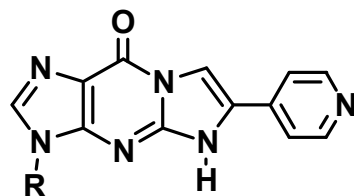


- Zależność I_F przy długości fali wybranej z zakresu spektralnego w którym cząsteczka fluoryzuje (λ_F)
- Cząsteczka wzbudzana prom. o dł. fali wybranej z zakresu absorpcji światła przez cząsteczkę (λ_{wzb})

spektrofluorymetr IBH System 5000⁷⁷
(0.0122ns/ch)

przykład

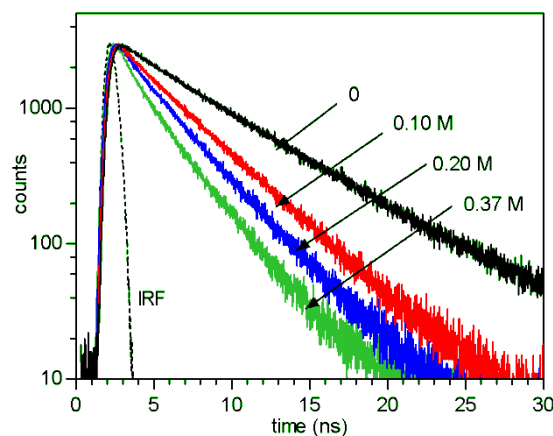
jednowykładniczy zanik fluorescencji



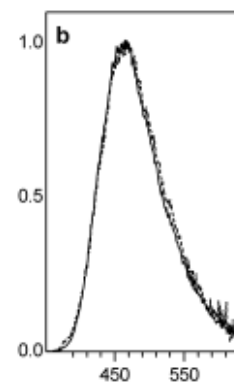
$\text{CH}_3\text{CN} + \text{CH}_3\text{OH}$

TACV-Py

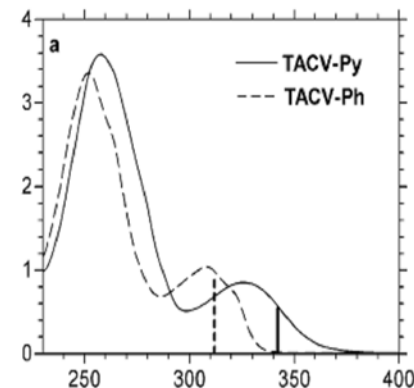
Experimental fluorescence decays of TACV-Py in CH_3CN without (0) and in the presence of CH_3OH and the instrumental response function (dotted line); $\lambda_{\text{exc}} = 295 \text{ nm}$, $\lambda^{\text{F}} = 460 \text{ nm}$.



widmo emisji



widmo absorpcji

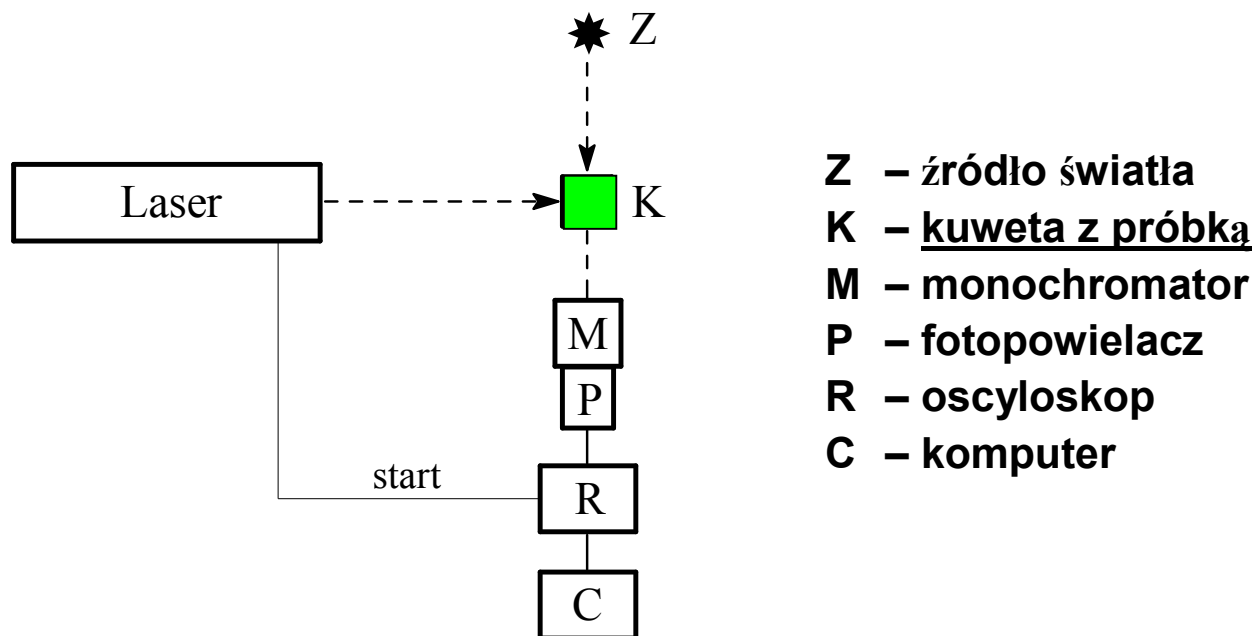


w CH_3CN (krzywa „0”) $\tau = 6.2 \text{ ns}$ (zanik jednowykładniczy)

z pracy G. Wenska et al., *J. Phys. Chem. A* 110(2006) 11025

Fotoliza błyskowa i spektroskopia kinetyczna

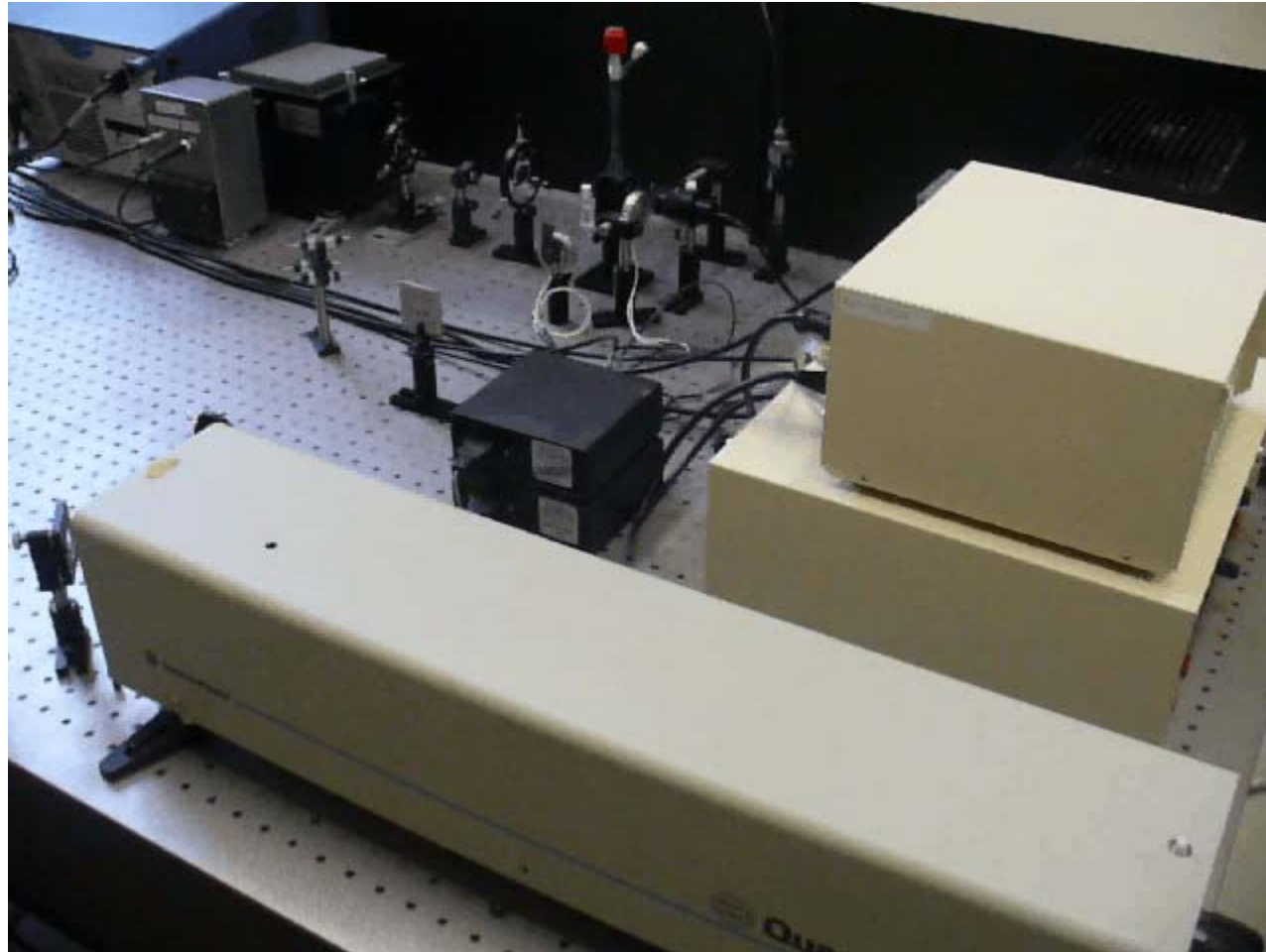
Metoda wykrywania nietrwałych produktów przejściowych
R.G. W. Norrish , G. Porter (Nature, 1949)

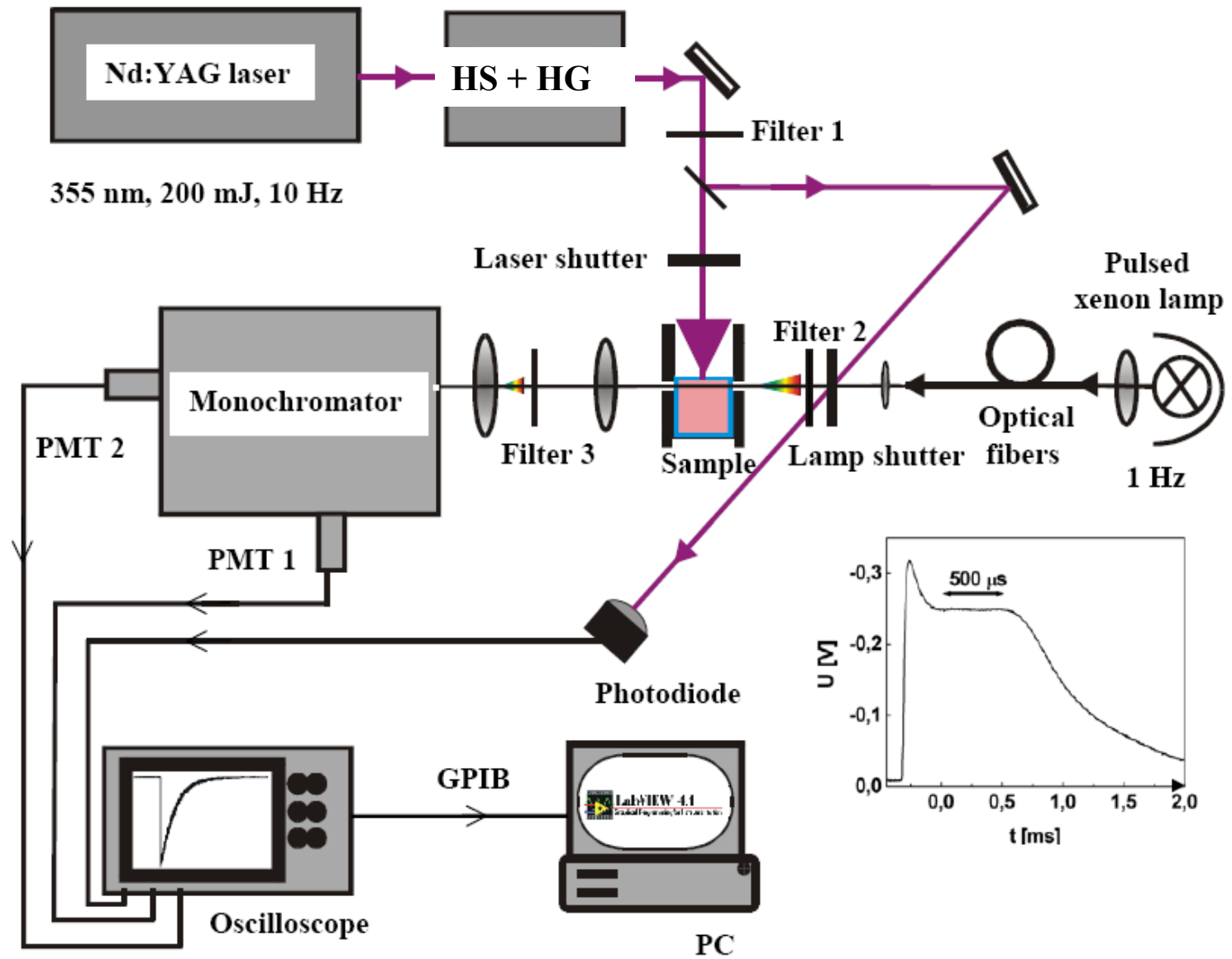


Schemat układu do nanosekundowej fotolizy błyskowej

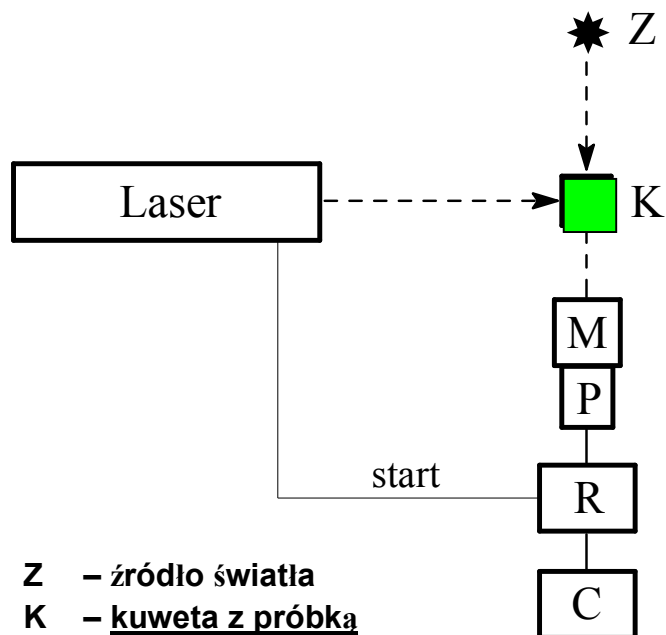
Rys. 6, z B. Marciniak (red), *Kinetyczne metody badania mechanizmów reakcji fotochemicznych*, Wyd. Nauk. UAM 1999

Nanosekundowy układ do badania absorpcji przejściowej





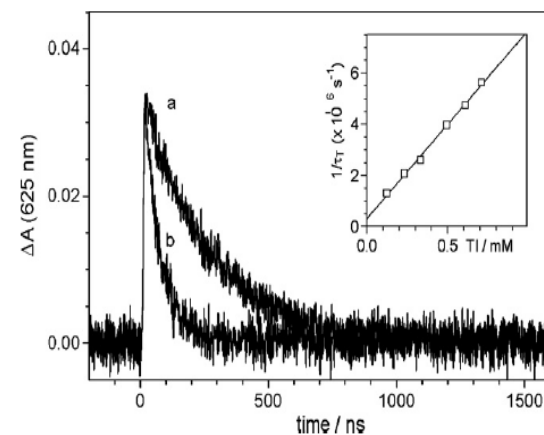
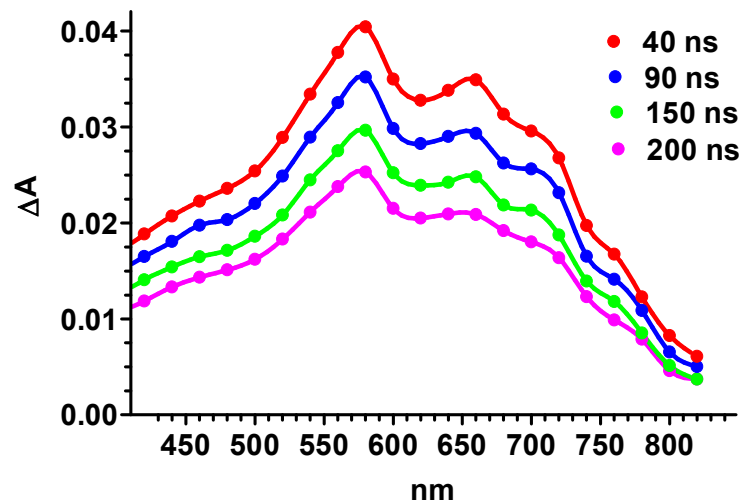
Fotoliza błyskowa i spektroskopia kinetyczna



- Z – źródło światła
- K – kuweta z próbka
- M – monochromator
- P – fotopowielacz
- R – oscyloskop
- C – komputer

Układ do nanosekundowej fotolizy błyskowej

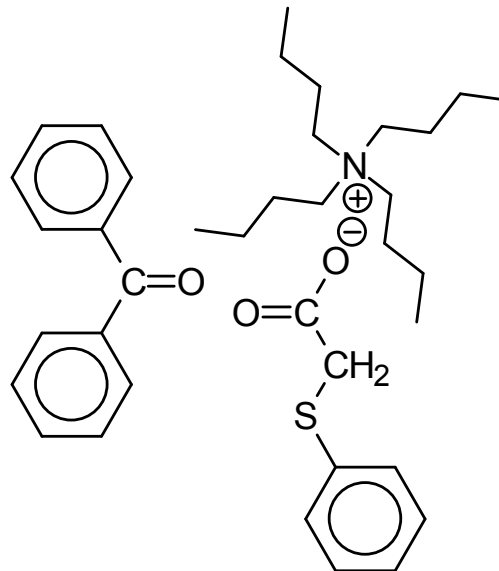
Rys. 6, z B. Marciniak (red), Kinetyczne metody badania mechanizmów reakcji fotochemicznych, Wyd. Nauk. UAM 1999



Stan T_1 tiinozyny – widmo i kinetyka zaniku abs. przy 625 nm

G. Wenska et al., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 206 (2009) 93–101

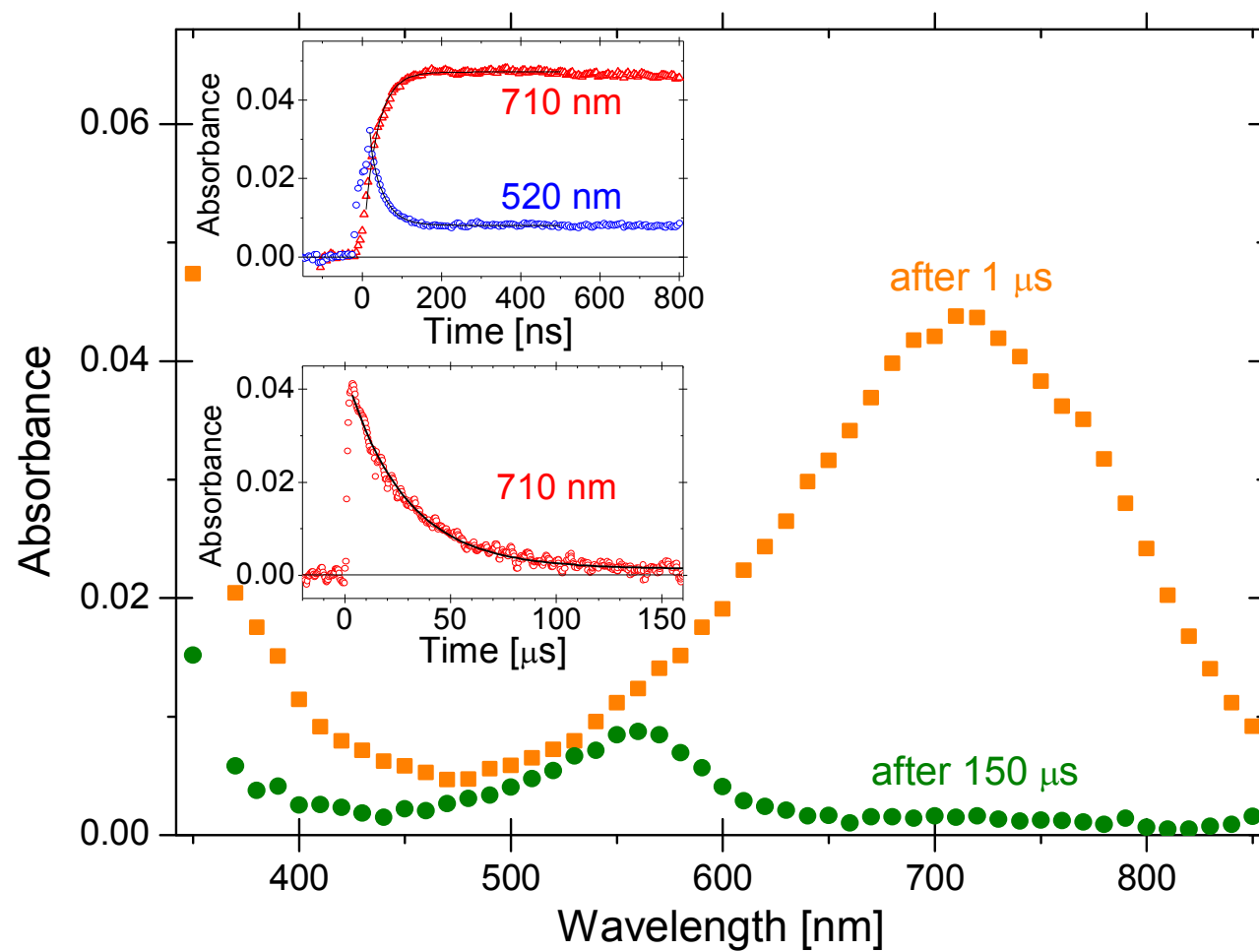
Przykład badanego układu



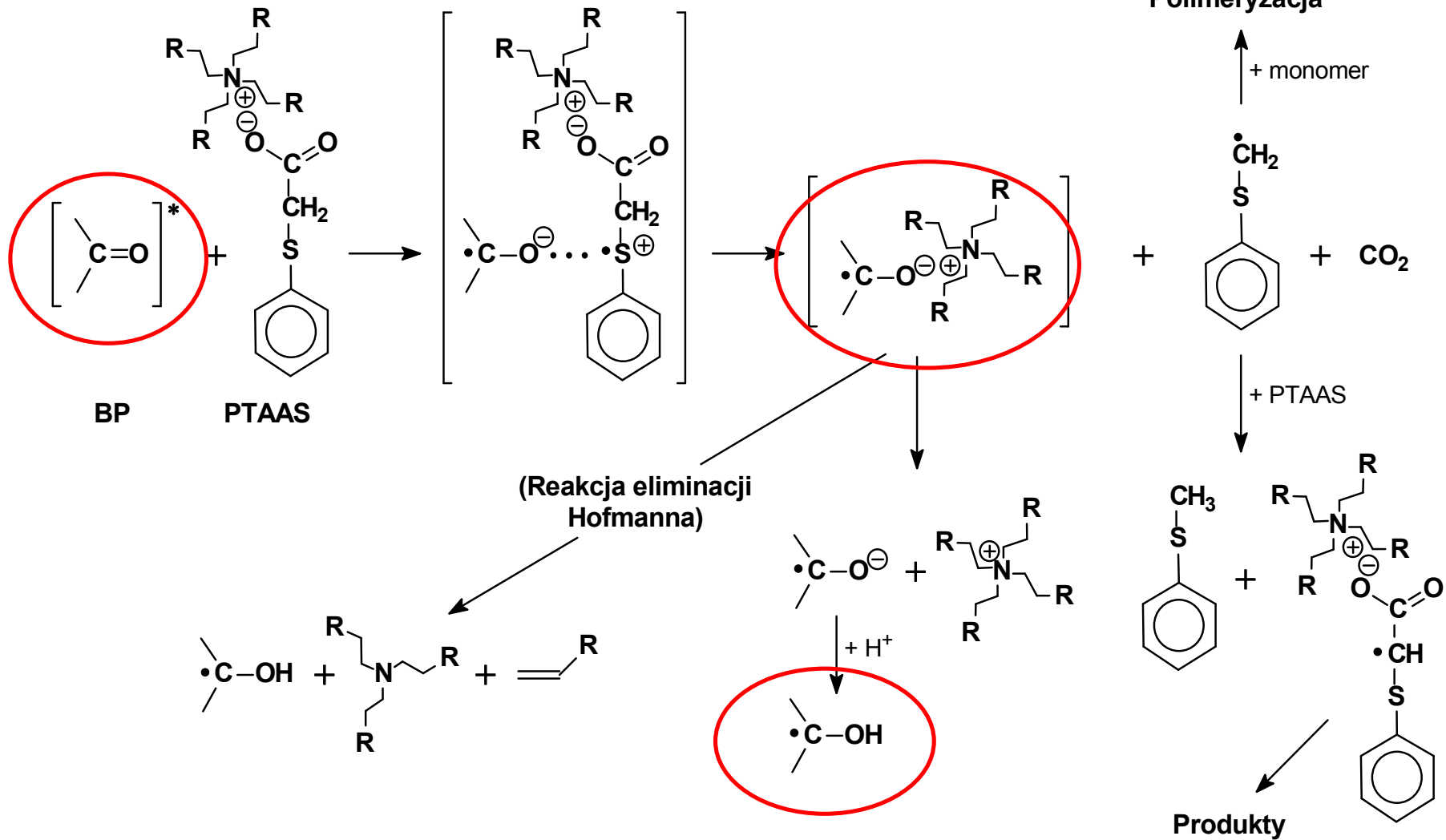
benzofenon + sól amoniowa kwasu (fenylotio)octowego

J. Bartoszewicz, G.L. Hug, M. Pietrzak, H. Kozubek, J. Paczkowski, B. Marciniak, *Macromolecules* 2007, **40**, 8642

Widma absorpcji przejściowej wygaszania stanu trypletowego benzofenonu przez sól amoniową kwasu (fenylotio)octowego

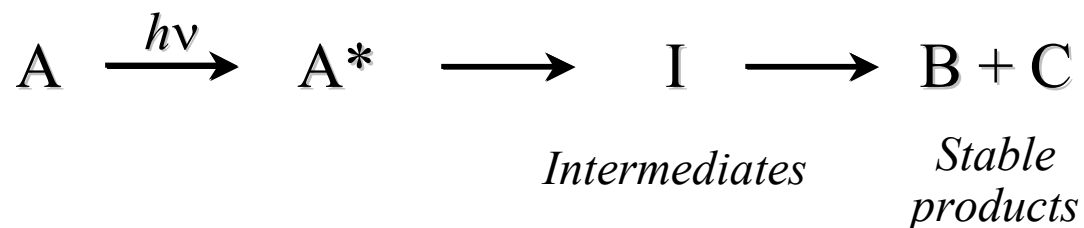


Mechanizm reakcji





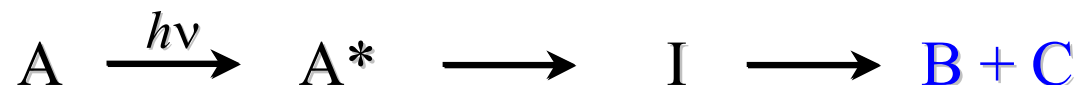
Scheme of photochemical reaction



- analysis of stable products
- identification of short-lived reactive intermediates
- identification of the excited states responsible for photochemical reactions



Analysis of stable products



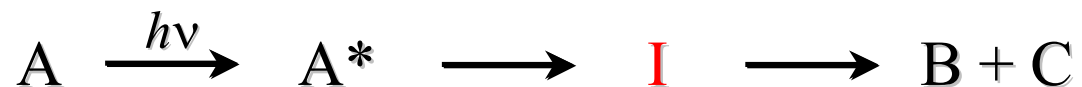
1. Preparative irradiations
2. Product analysis: GC, HPLC, TLC, GCMS, LCMS, spectroscopic methods etc.
3. Separation of products from the reaction mixture:
 - preparative GC, HPLC, TLC,
 - column chromatography
 - other methods
4. Identification of separated products:
spectroscopic methods: IR, NMR, UV-Vis, FI, MS, elemental analysis etc.

Note:

Separated products can be used as reference samples in the quantitative analysis



Identification of short-lived reactive intermediates



1. Spectroscopic methods - flash photolysis

- UV-Vis absorption and emission
- IR
- NMR (CIDNP)
- EPR

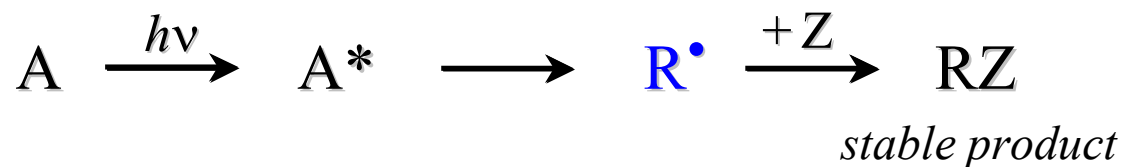
2. Chemical methods

3. Kinetic methods



Identification of short-lived reactive intermediates

2. Chemical methods - chemical trapping



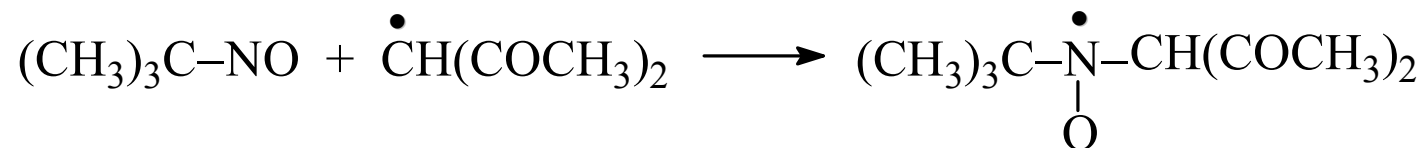
Scavenger (Z) of free radicals:

- does not absorb excitation light
- selectively react with R^\bullet with a large rate
- does not react with A, A^* and RZ
- does not affect the mechanism of RZ formation
- form RZ easy to detect.

Typical scavengers: O_2 , alkenes, RNO, I_2

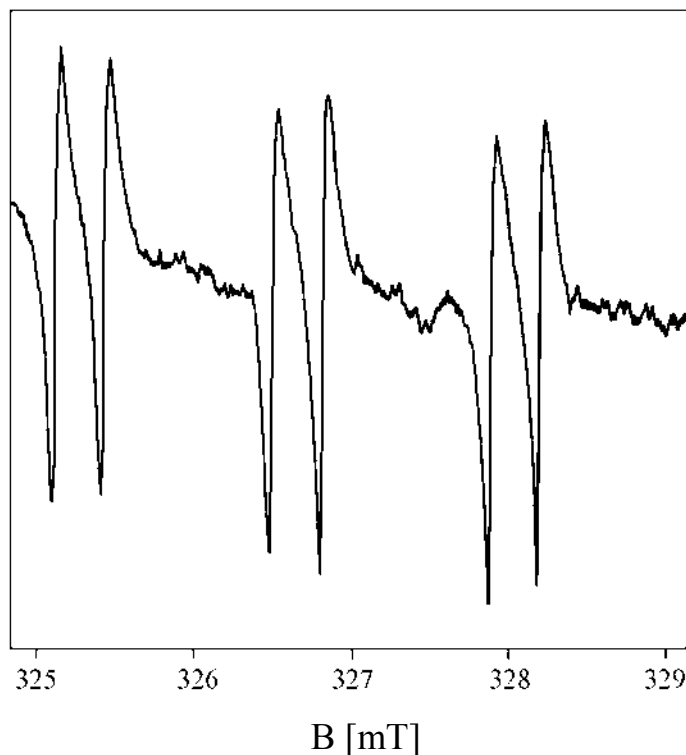
2. Chemical methods – example

Spin trapping of acetylacetonyl radicals (acac[•]):



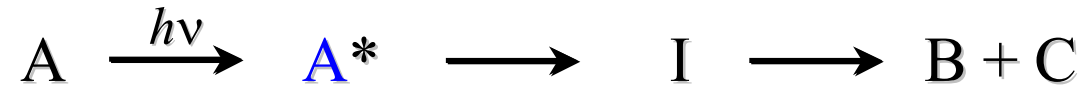
EPR spectrum

(hyperfine splitting constants:
 $a_{\text{N}} = 1.363 \text{ mT}$, $a_{\text{H}} = 0.315 \text{ mT}$)



Y.L. Chow, G. Buono-Core, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1234, (1986)

Role of the Acetylacetonyl Radical in the Sensitized Photoreduction of Bis(acetylacetonato)copper(II)

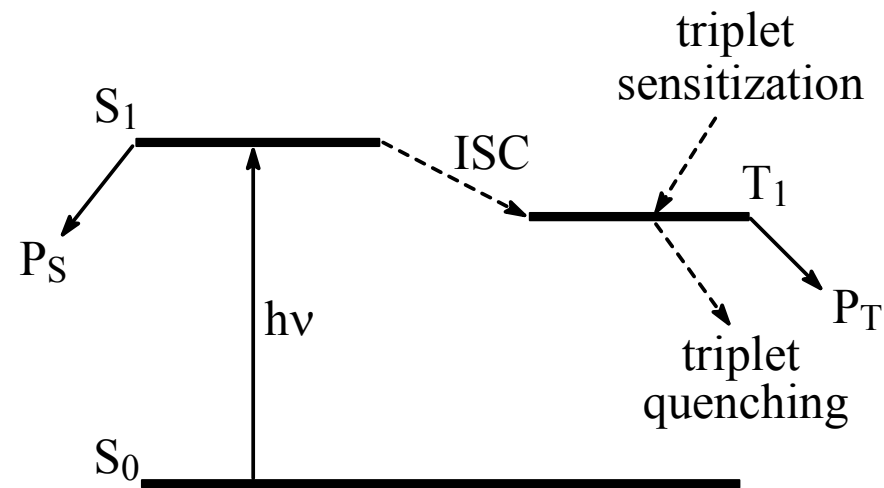


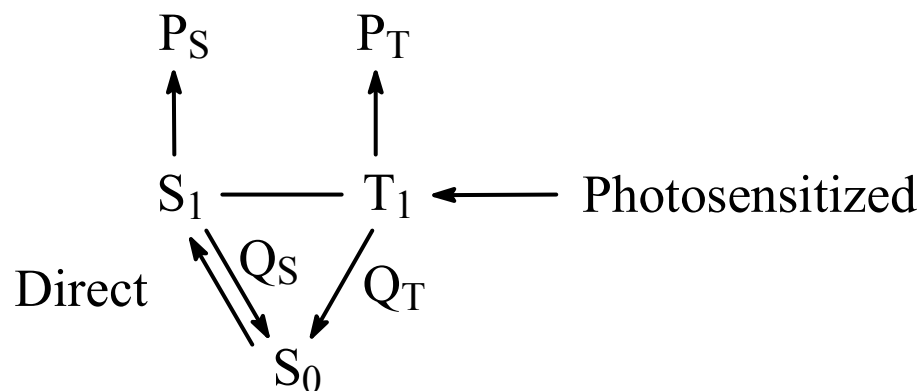
Determination of the reactive state in a photoreaction:

1. Direct methods (A, F, P, EPR)
2. Indirect methods (sensitization and quenching)

If the photoreaction is wavelength- independent, the involvement of upper excited states can be neglected.

Question: S_1 or/and T_1





Experiment (result)	Reactive state (conclusion)
1. Only S_1 quenched, reaction inhibited	None
2. Only T_1 quenched, reaction inhibited	T_1
3. Only T_1 quenched, reaction uninhibited	S_1
4. Only T_1 sensitized, reaction does not occur	S_1
5. Only T_1 sensitized, reaction occurs	T_1 or $S_1 + T_1$

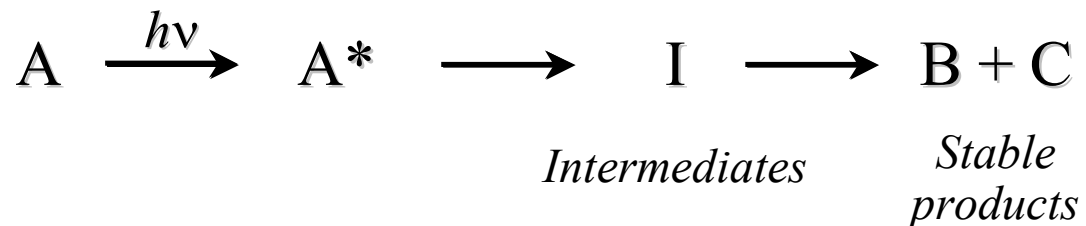


Experimental Methods for Detection of Intermediates and Excited States [Turro]

Reactive intermediate	Direct methods	Indirect methods
S_1	F, A	CIDNP, KINETICS, PRODUCTS
T_1	P, A, EPR	CIDNP, KINETICS, PRODUCTS
R_3C^+	A, F, P	MI, CHEM, PRODUCTS
R_3C^-	A, F, P	MI, CHEM, PRODUCTS
R_3C^\cdot	A, F, EPR	MI, CHEM, PRODUCTS
Biradical	A, F, P, EPR	CIDNP, MI, CHEM, PRODUCTS



Scheme of photochemical reaction



- analysis of stable products
- identification of short-lived reactive intermediates
- identification of the excited states responsible for photochemical reactions