



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.**

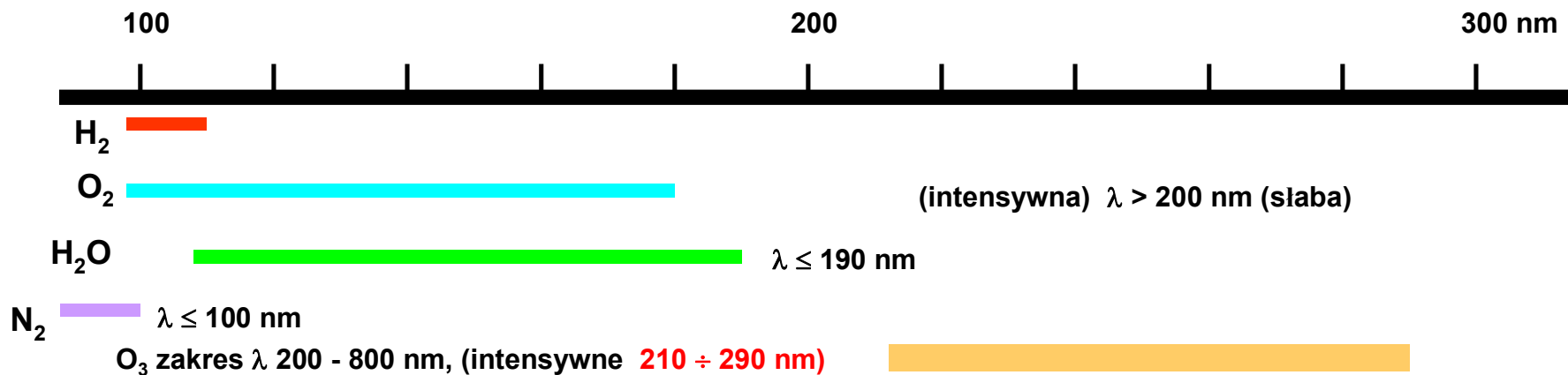
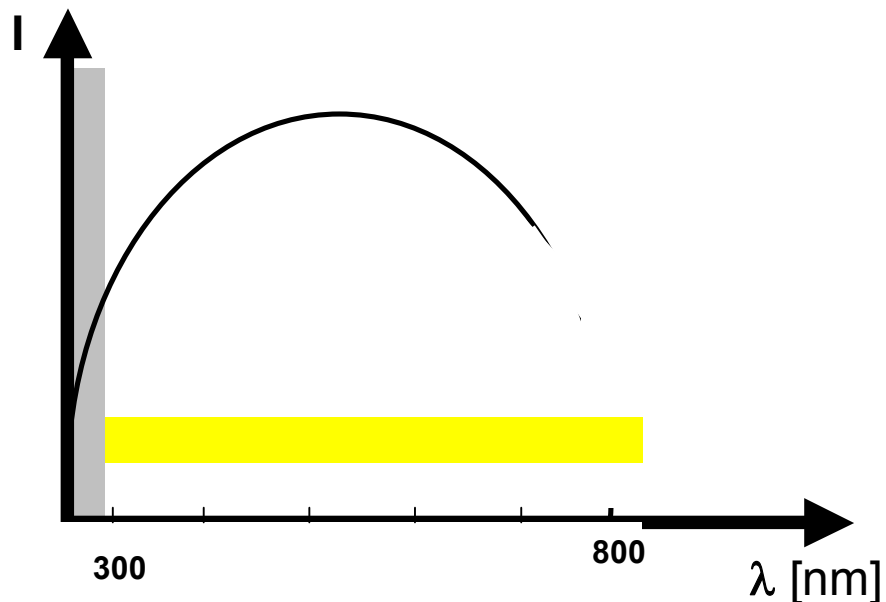


Zastosowanie reakcji fotochemicznych

Reakcje fotochemiczne w atmosferze

Właściwości absorpcyjne składników atmosfery

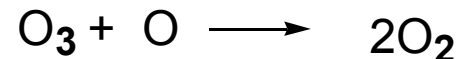
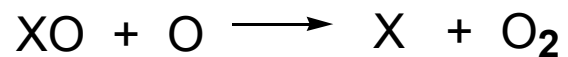
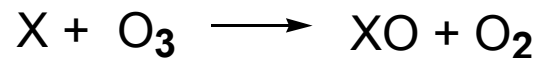
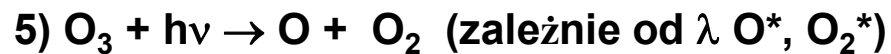
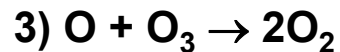
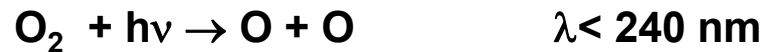
wg. Suppan , *Chemia i światło*, PWN W-wa, 1997; patrz rys. 5.1



dane z : R.P. Wayne, *Chemistry of atmospheres*, Oxford University Press, Oxford, 1991

Reakcje w stratosferze – synteza i rozkład ozonu

Chapman (1930 r.)



do 1964 roku

rzeczywiste stęż. O₃ < stęż O₃ obliczone z cyklu Chapmana

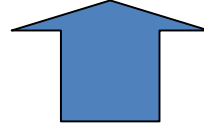


X

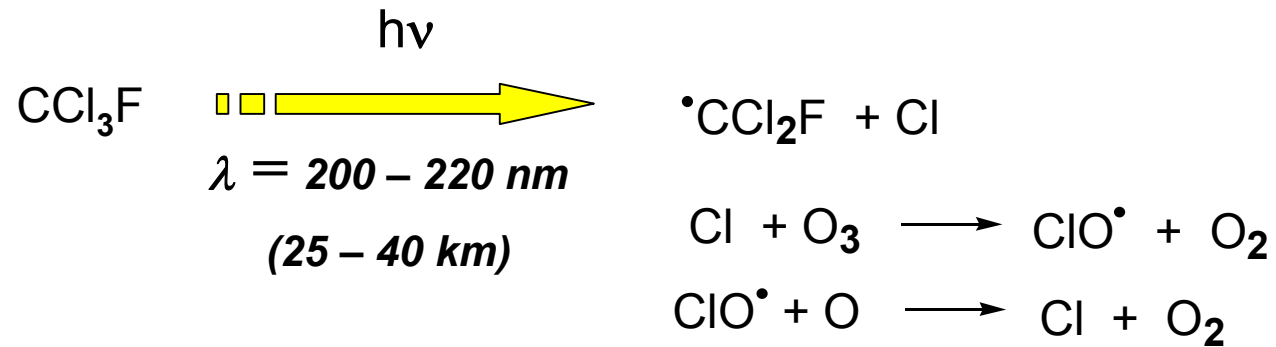
**H, ·OH
Cl, ClO·
NO·, NO₂·**



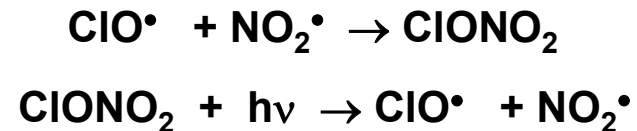
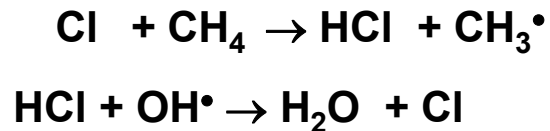
„dziura ozonowa”
wzrost natężenia prom. słonecznego (~ 280 ÷ 315 nm) UV-B



wzrost stężenia X (chlorofluorowęglowodory, freony)



odkrycie nieaktywnych jako katalizatory związków chloru (HCl, ClONO₂)



E. S. Rowland, M.J. Molina, P. J. Crutzen

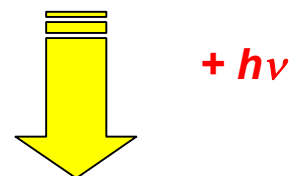


Fotochemia w troposferze ($\lambda > 290 \text{ nm}$)

$\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} + \text{inne} \leftarrow$ 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.
 $\lambda > 290 \text{ nm}$



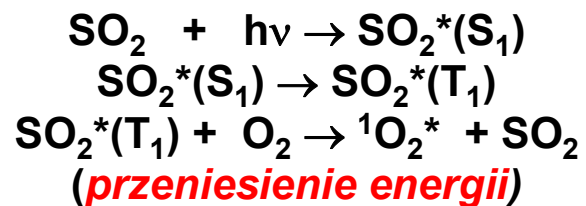
pierwotne (fotodysocjacja) + wtórne procesy fotochemiczne

SO₂

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



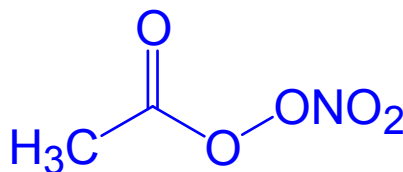
Smog fotochemiczny

„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 = CH₃

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

Tlen singletowy

cząsteczka tlenu w najniższym wzbudzonym stanie elektronowym

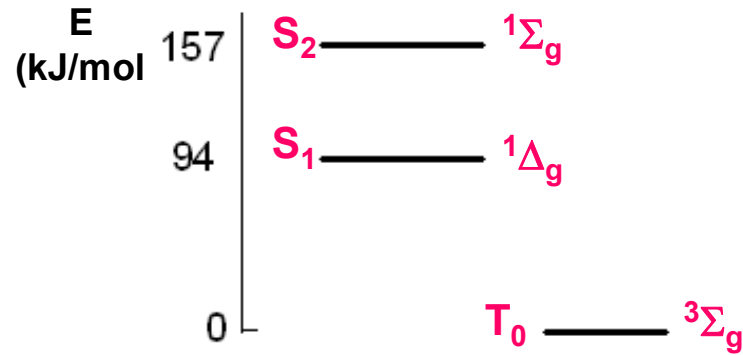
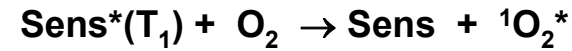


Diagram Jabłońskiego dla O_2
wg P. Suppan, Chemia i światło, PWN, W-wa 1997

Metody otrzymywania

fotchemiczne



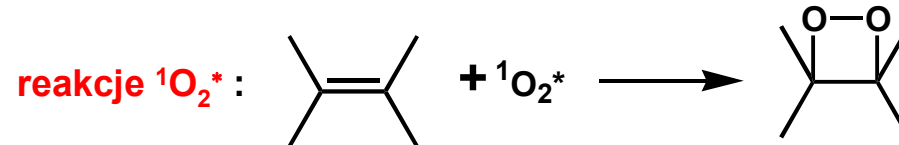
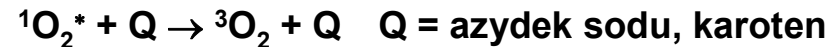
➤ fotoliza ozonu

chemiczne, enzymatyczne

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

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

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





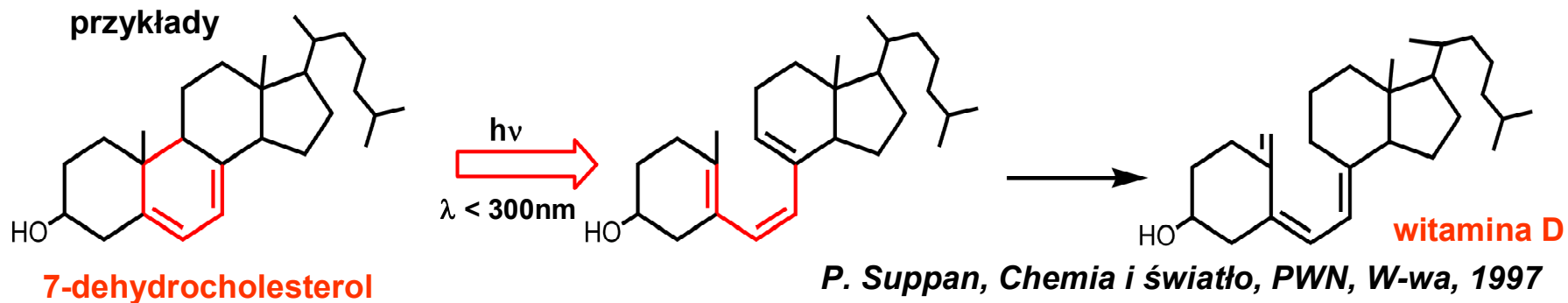
Zastosowanie reakcji fotochemicznych

- Fotochemia stosowana w syntezie chemicznej
- Fotoliza z wykorzystaniem półprzewodników
- Fotopolimeryzacja i fotochemiczna degradacja polimerów
- Fotochemia kwasów nukleinowych i ich komponentów
- Fotochemia aminokwasów
- Reakcje fotochemiczne w procesach oczyszczania i uzdatniania wody

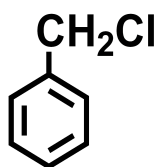
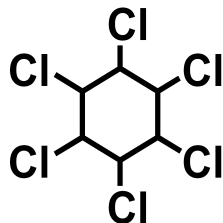
Fotochemia stosowana w syntezie

reakcje fotochemiczne - odmienne niż reakcje chemiczne tych samych cząsteczek w stanie podstawowym

- synteza „**fine chemicals**” - produkcja farmaceutyków, śr. kosmetycznych i zapachowych
- skala syntezy - pośrednia pomiędzy skalą laboratoryjną (skala gramowa) a wielkotonażowymi procesami przemysłowymi.



fotoaddycja



fotosubstytucja

chlorowanie polimerów

Fotoliza z wykorzystaniem półprzewodników

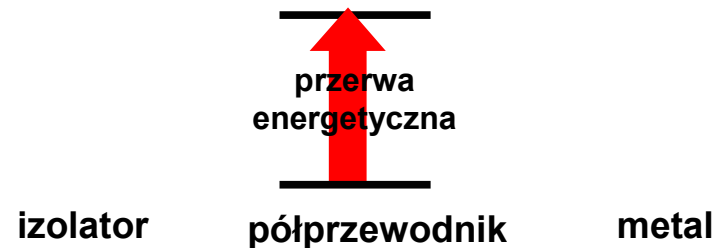
- związki organiczne + półprzewodnik nieorganiczny + $h\nu$
- rola półprzewodnika: a) absorbuje promieniowanie, b) po absorpcji staje się aktywny, c) odtwarza się po zakończeniu cyklu.
- półprzewodniki (np.: TiO_2 , ZnO) + H_2O → zawiesina (układ jest heterogeniczny)

Budowa półprzewodników teoria pasmowa ciał stałych

w ciele stałym oddziaływanie:

zapełnionych orb. wiążących i niewiż. atomów / cząsteczek → pasmo walencyjne (VB)
orbitali antywiązących - pasmo przewodnictwa (CB)

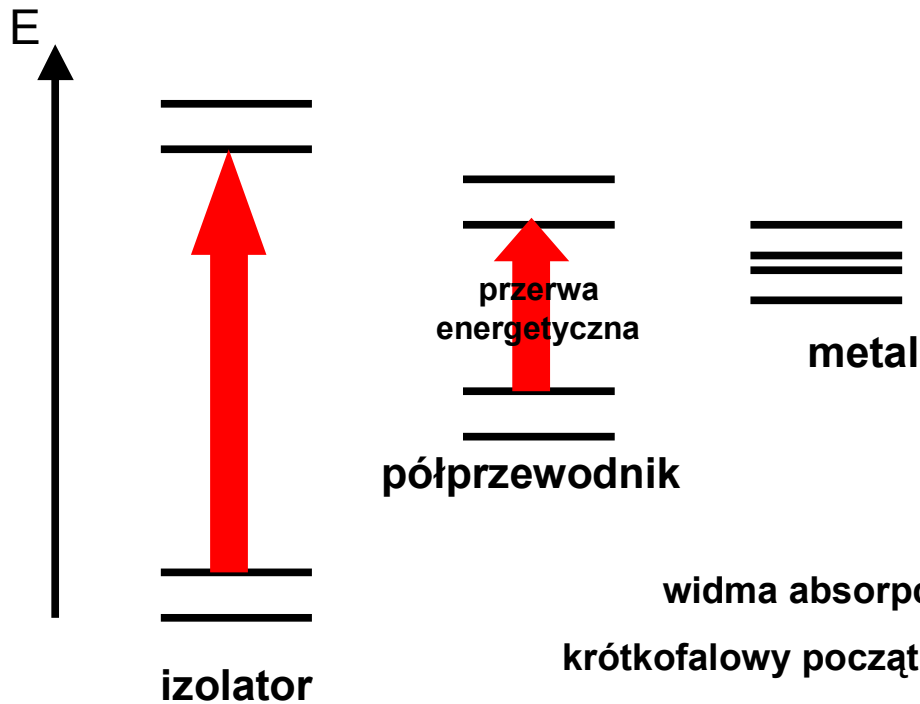
P. Suppan, Chemia i światło, tł. J. Prochorow, PWN, Warszawa, 1997



Poziomy energii w ciele stałym

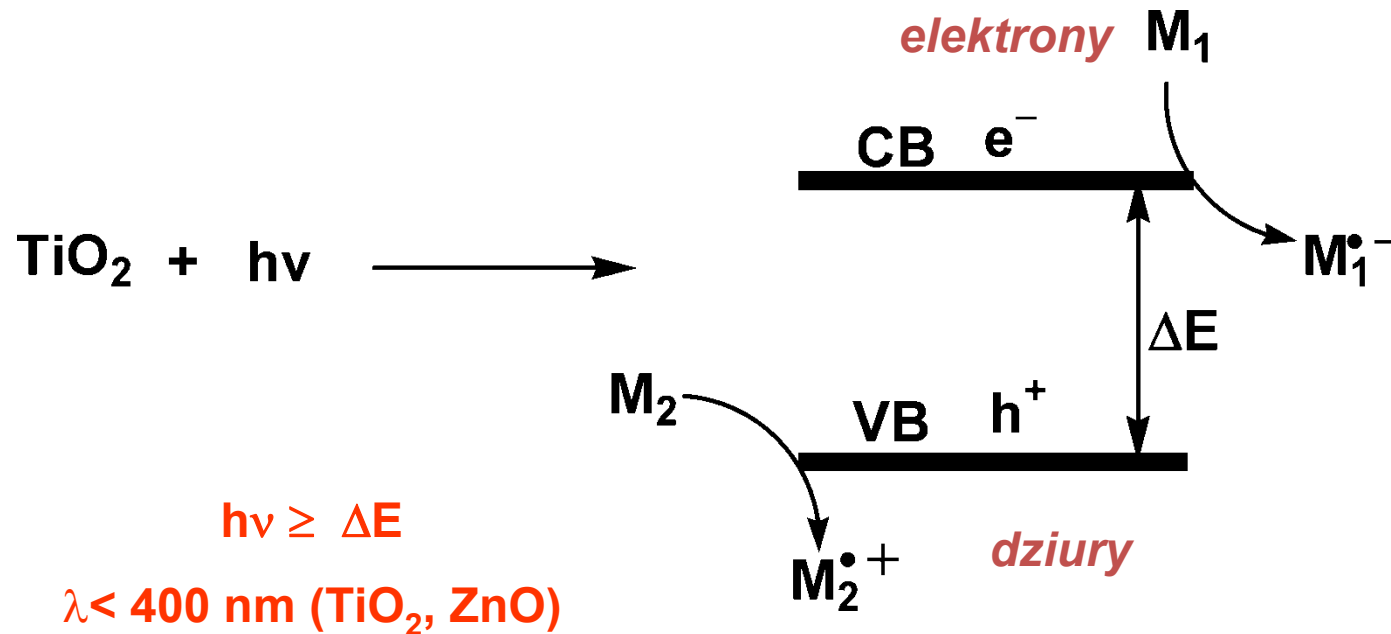
w ciele stałym – oddziaływanie wypełnionych orbitali wiążących i niewiążących atomów lub cząsteczek → pasmo walencyjne (VB)

oddziaływanie orbitali antywiążących - pasmo przewodnictwa (CB)



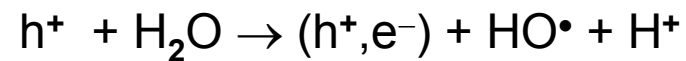
widma absorpcji półprzewodników – zakres UV VIS;
krótkofalowy początek widma = wartość przerwy energetycznej
[E(CB) - E(VB)]

półprzewodnik + $h\nu$

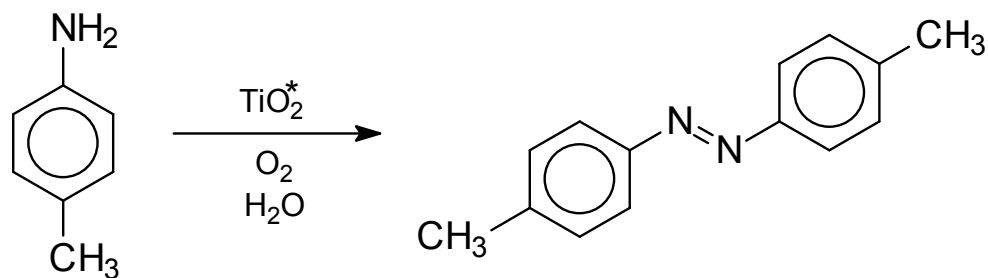
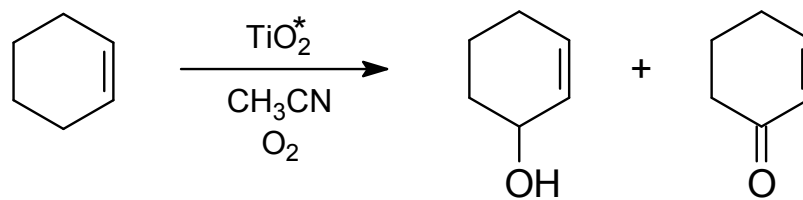
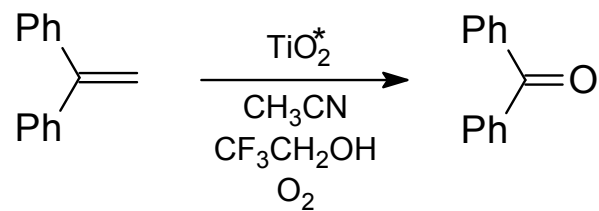


Patrz: P. Suppan, Chemia i światło, PWN, W-wa

w wodzie powstają reaktywne rodniki



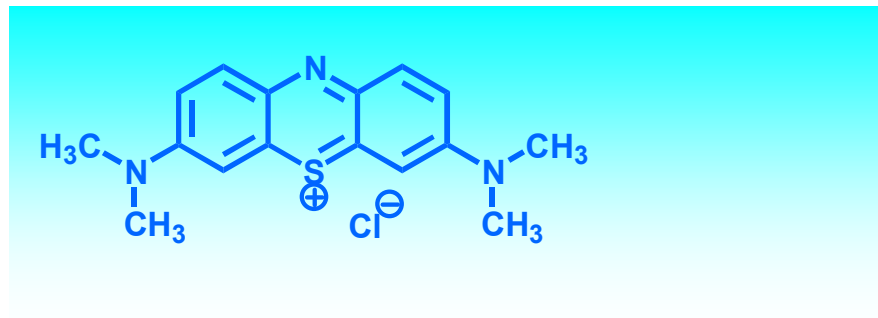
P. Suppan, Chemia i światło, PWN, W-wa 1997 str. 159



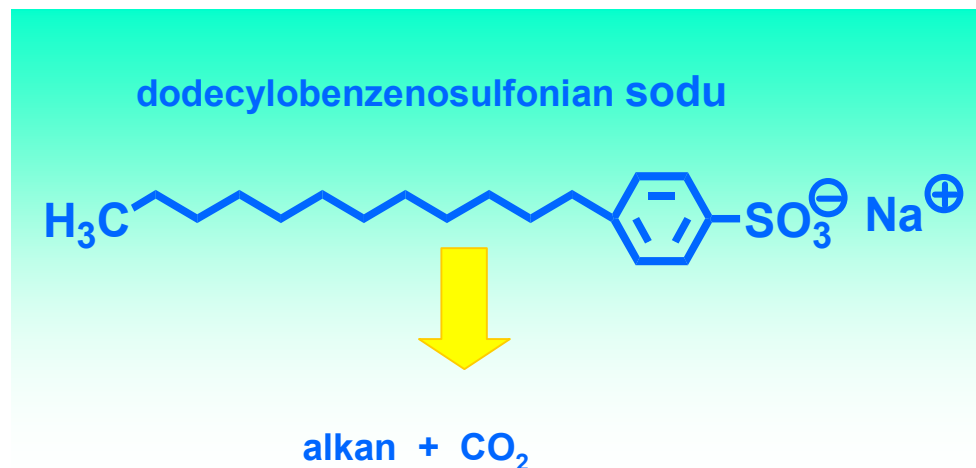
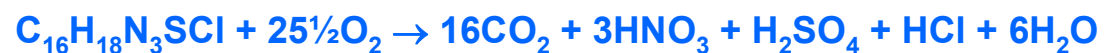
Rys. 4.69. P. Suppan, *Chemia i światło*, PWN, W-wa, 1997

półprzewodnik (np.: TiO_2) + $h\nu$

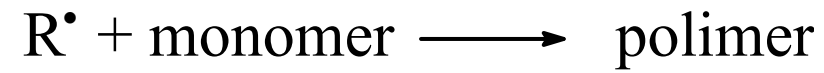
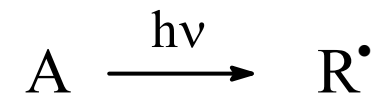
degradacja związków organicznych - przykłady



- ✓ kwasy organiczne
- ✓ alkohole
- ✓ chlorowcopochodne węglowodorów
- ✓ fenole
- ✓ barwniki,
- ✓ pestycydy
- ✓ związki powierzchniowo czynne



Fotoinicjacja polimeryzacji

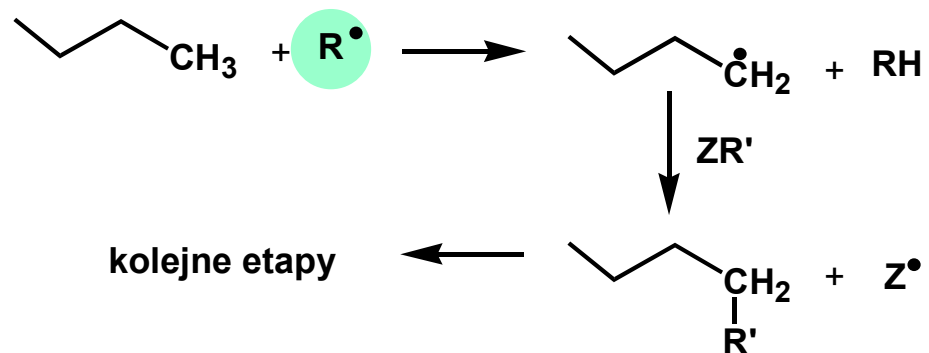


Fotopolimeryzacja

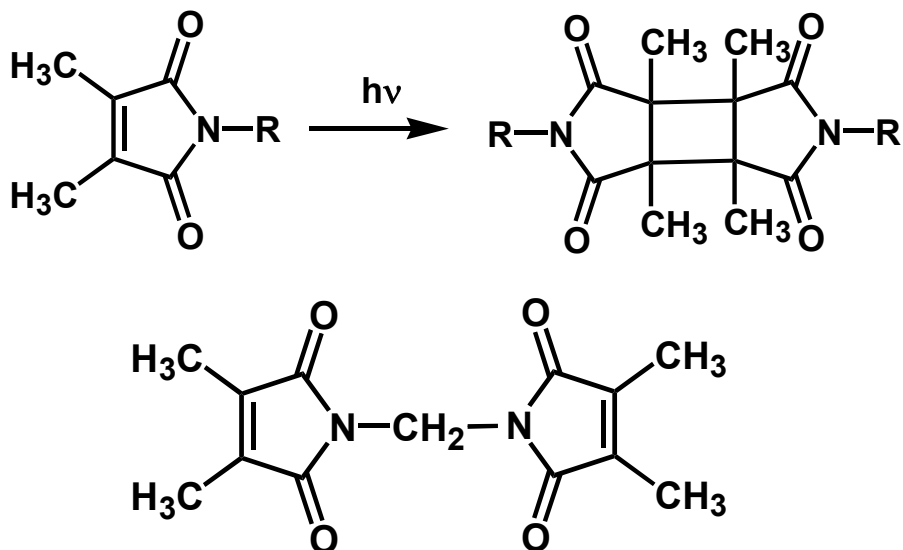
fotoinicjacja

fotoinicjator polimeryzacji

polimeryzacja rodnikowa



fotopolimeryzacja oparta na reakcji kondensacji

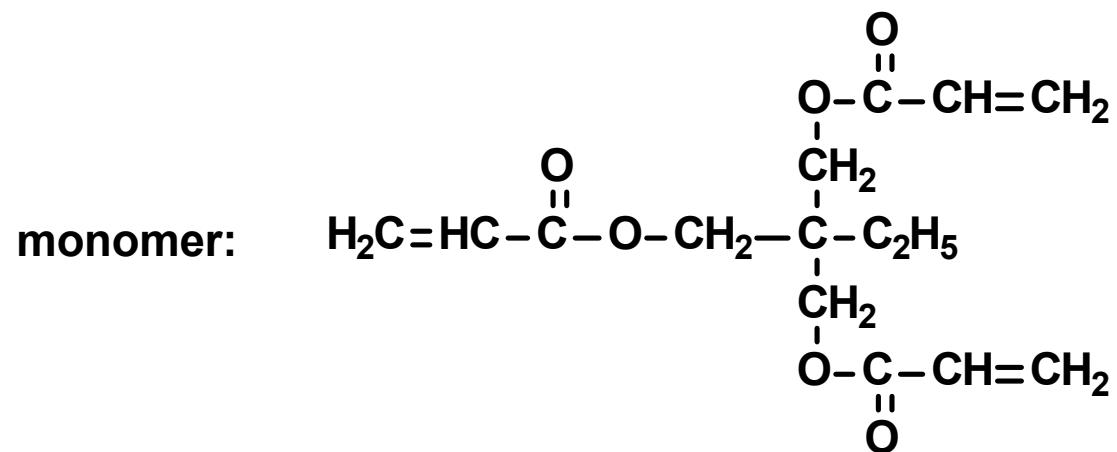
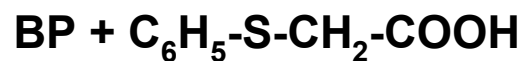




Badane układy



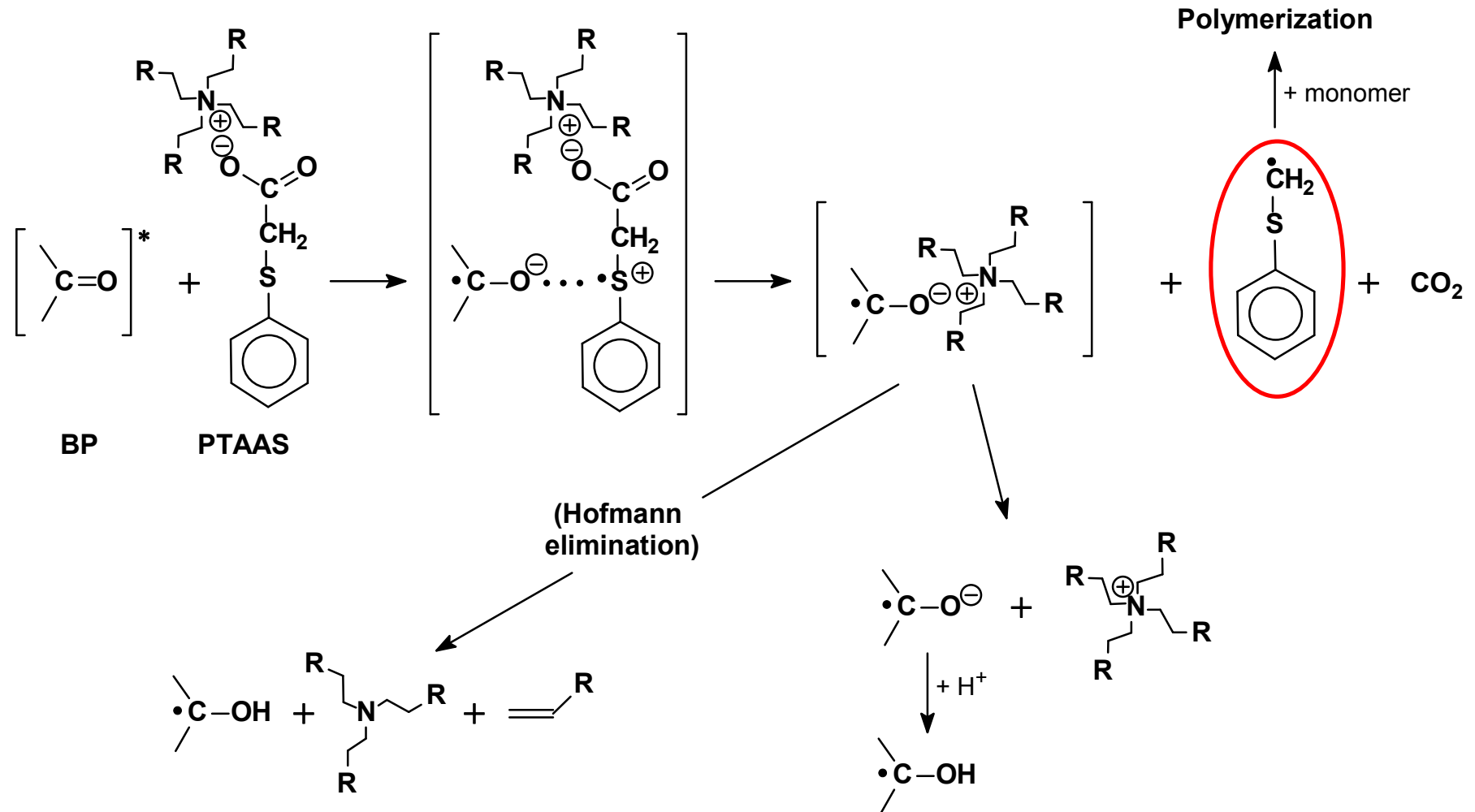
(R = n-butyl, n-propyl, etyl, metyl)

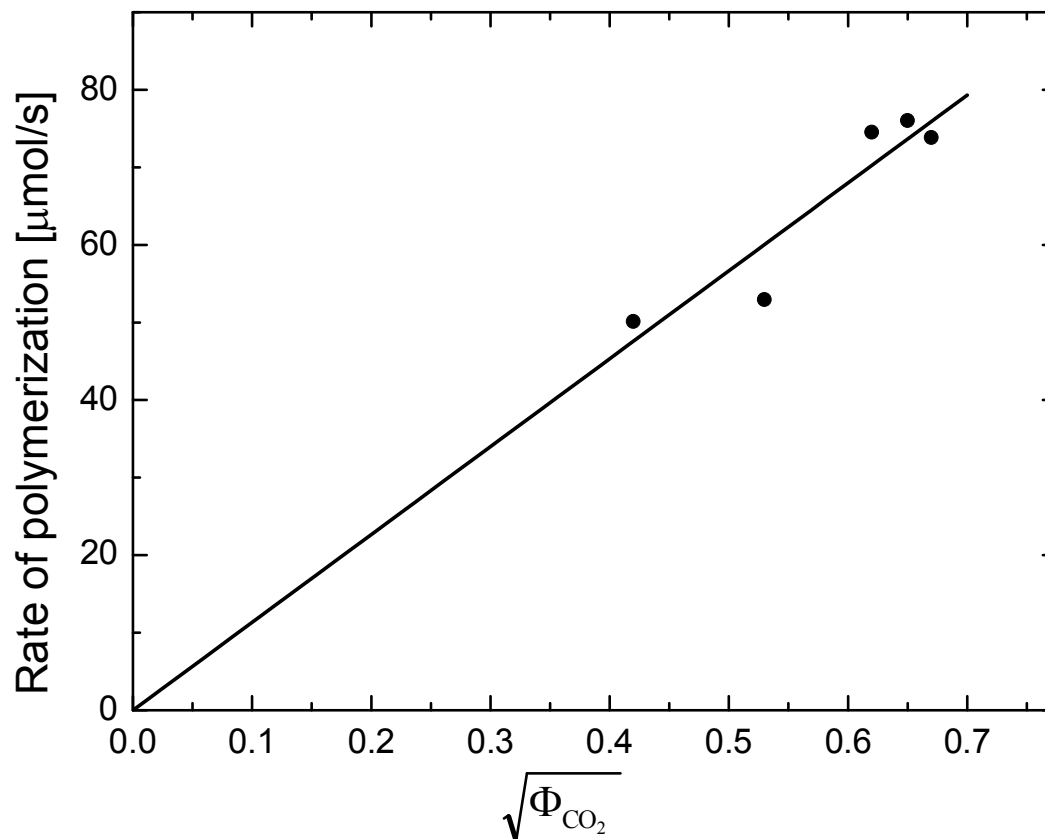


2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol triacrylate (TMPTA)

Rozpuszczalnik: CH_3CN

Schemat reakcji

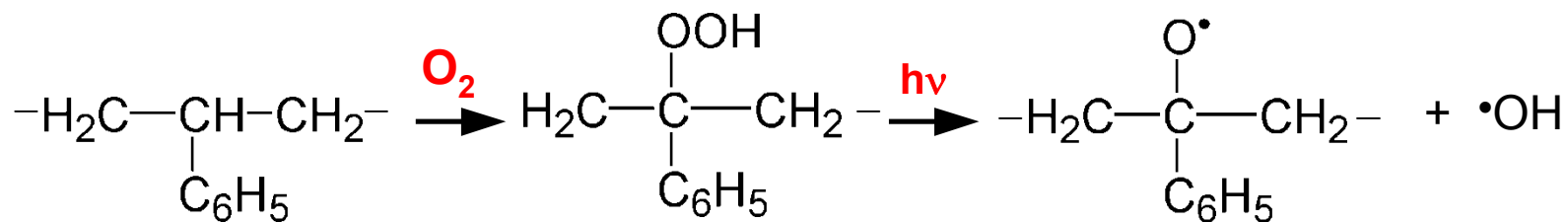




$$R_p = k_p [M] \sqrt{\frac{\Phi_{R\cdot} I_A}{k_t}}$$

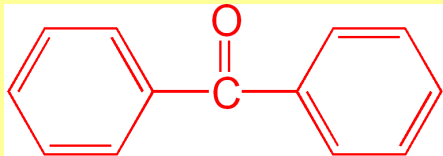
Wykres zależności szybkości polimeryzacji (R_p) od pierwiastka kwadratowego wydajności kwantowej tworzenia CO_2 [Macromolecules, **40**, 8642-8648 (2007)]

Fotodegradacja polimerów



polistyren

*w kopolimerze styren –
benzofenon szybsza
fotodegradacja polimeru*



benzofenon

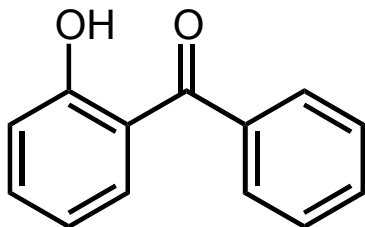
Fotostabilizacja polimerów

Fotostabilizatory:

- filtry wewnętrzne - absorbują silnie w zakresie > 300 nm, ulegają odwracalnej reakcji fotochem.
- zmiatacze wolnych rodników

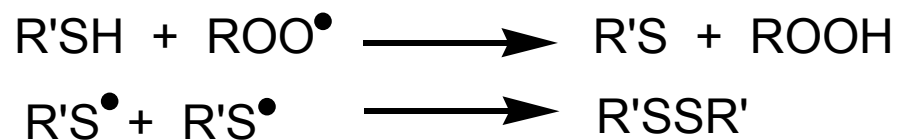
efekt synergiczny

filtry wewnętrzne



hydroksybenzofenon

zmiatacze wolnych rodników



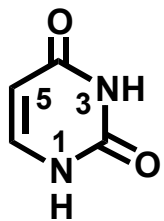
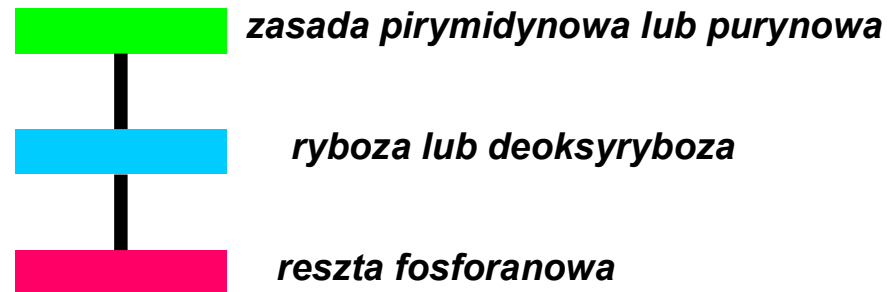
tiole

Fotochemia kwasów nukleinowych i ich komponentów

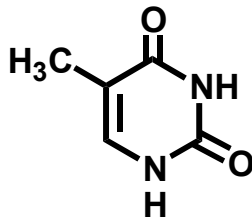
struktura kwasów nukleinowych

➤ biopolimery zbudowane z nukleotydów

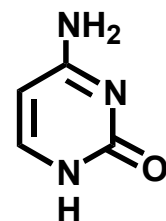
➤ funkcja kwasów nukleinowych



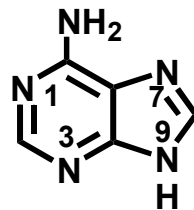
uracyl



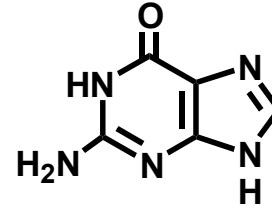
tymina



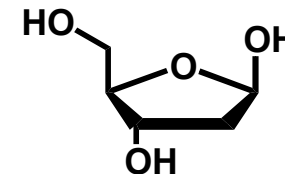
cytozyna



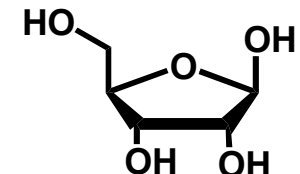
adenina



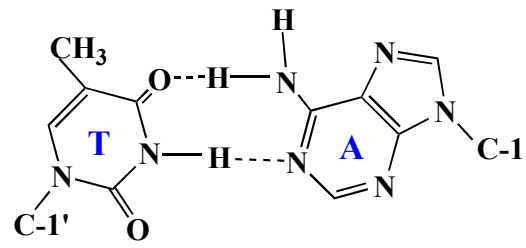
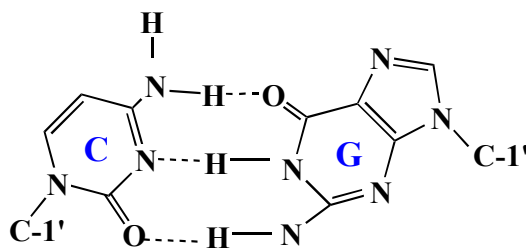
guanina



2'-deoksyryboza



ryboza



parowanie zasad typu Watsona-Cricka



Efekty działania światła

- ◆ działanie światła na komórki – efekty biol. mutagenne i letalne
- ◆ przyczyny efektów biol. – r. fotochemiczne w NA (dominujące)

badania reakcji fotochemicznych w NA

cel: identyfikacja fotoproduktów odpowiedzialnych za efekty biologiczne towarzyszące działaniu światła

obiekty badań:

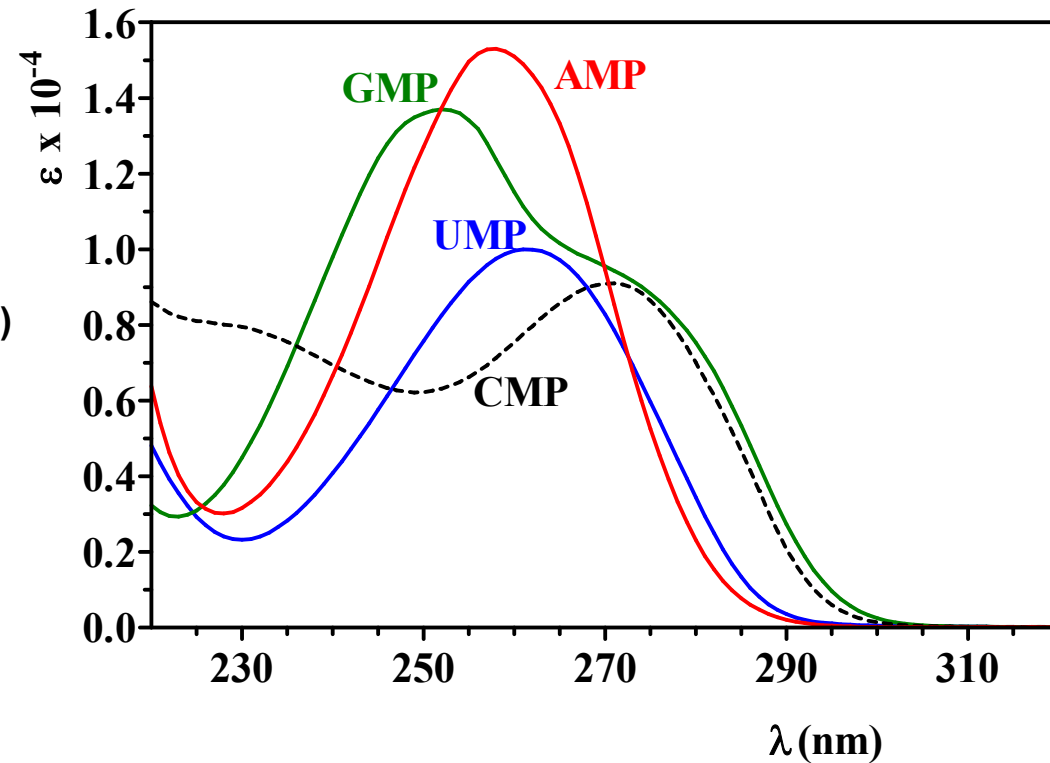
zasady, nukleozydy, nukleotydy
obecnie - polinukleotydy i cząsteczki NA

najważniejsze reakcje fotochemiczne:

dimeryzacja zasad pirymidynowych
fotohydratacja zasad pirymidynowych
tworzenie wiązań kowalencyjnych pomiędzy łańcuchami NA oraz NA-białko
fotoutlenianie (głównie puryny)
rozerwanie łańcuchów polinukleotydowych

Właściwości absorpcyjne

Widmo absorpcji 5'-fosforanów
rybonukleotydów, roztwór wodny (pH 7)



Właściwości emisyjne



J. Peon, A. H. Zewail, Chem. Phys. Lett. 348 (2001) 255-262

	Ado	Guo	Thd	Cyd
$\lambda_{\text{max}}^{\text{F}}$ [nm]	310	346	327	324
ϕ_{F}	0.5×10^{-4}	---	1.0×10^{-4}	0.7×10^{-4}
τ_{S} (fs)*	290	460	540	720

* z pomiarów absorpcji przejściowej

Właściwości stanów wzbudzonych zasad, nukleozydów, nukleotydów i polinukleotydów

Położenie maksimum, wydajność kwantowa oraz czasy życia fluorescencji w 300 K

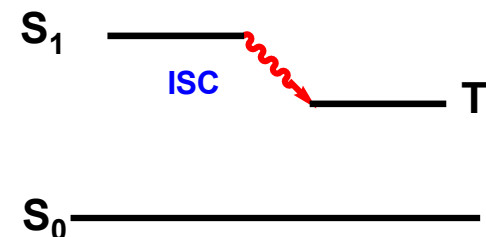
związek	$\lambda_{\text{max}}^{\text{F}}$ [nm] ([cm ⁻¹])	ϕ^{F}	E(S ₁) [cm ⁻¹] ^a	$\tau(\text{S}_1)$ (ps)
 Gua	335 (29 850)	3.9×10^{-4}	33 400	3.2
Guo	340 (29 400)	1×10^{-4}	33 750	< 100
poly G	342 (29 240)	4.7×10^{-4}	---	---
 Ura	315 (31 750)	0.3×10^{-4}	35 700	5.2
Urd	317(31 500)	0.3×10^{-4}	35 100	< 100
poly U	322 (31 050) 380 (26 300)	0.4×10^{-4}	---	---
Thy	330 (30 300)	1×10^{-4}	34 500	3.5
Thd	330 (30 300)	0.9×10^{-4}	34 000	< 100
poly T	328 (30 500) 400 (25 000)	---	---	---

H. Morrison (Ed.), „Bioorganic Photochemistry”, Wiley, New York, 1990, vol. 1, 32-35.

Właściwości stanów wzbudzonych zasad, nukleozydów, nukleotydów i polinukleotydów

Czasy życia stanu trypletowego oraz wydajność kwantowa ISC
komponentów kwasów nukleinowych w 300 K

związek	$\tau(T_1)$ (μs)	ϕ_{ISC}
AMP	8	4×10^{-4}
GMP	5	4.6×10^{-4}
Ura	0.35	2.3×10^{-2}
UMP	1	1.1×10^{-2}
Thy	0.6	0.6×10^{-2}
TMP	0.5	8.0×10^{-3}

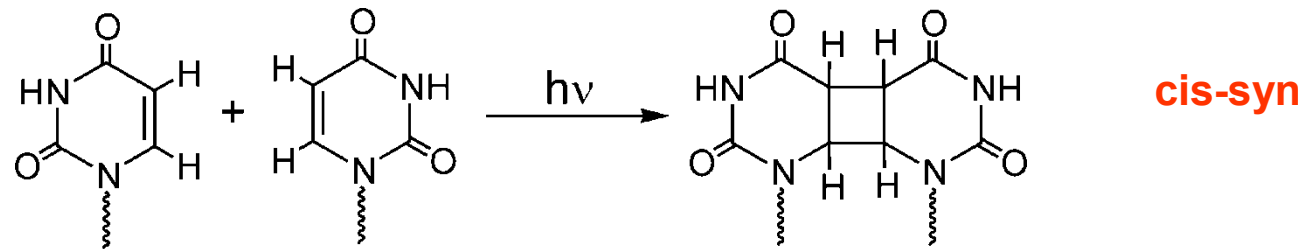


H. Morrison (Ed.), „Bioorganic Photochemistry”, Wiley, New York, 1990, vol. 1, 32-35.

główna droga dezaktywacji stanu singletowego - IC

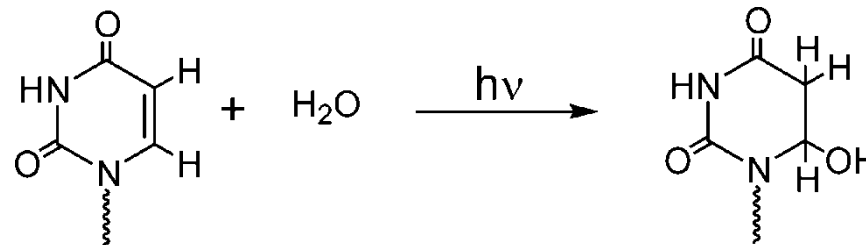
Fotochemia zasad, nukleozydów i nukleotydów
promieniowanie $\lambda < 300$ nm

● **fotodimeryzacja pirymidyn**



w układach monomerycznych izomery cis-syn, trans-syn, cis-anti, trans-anti

● **fotoaddycja wody do pirymidyn (fotohydratacja)**

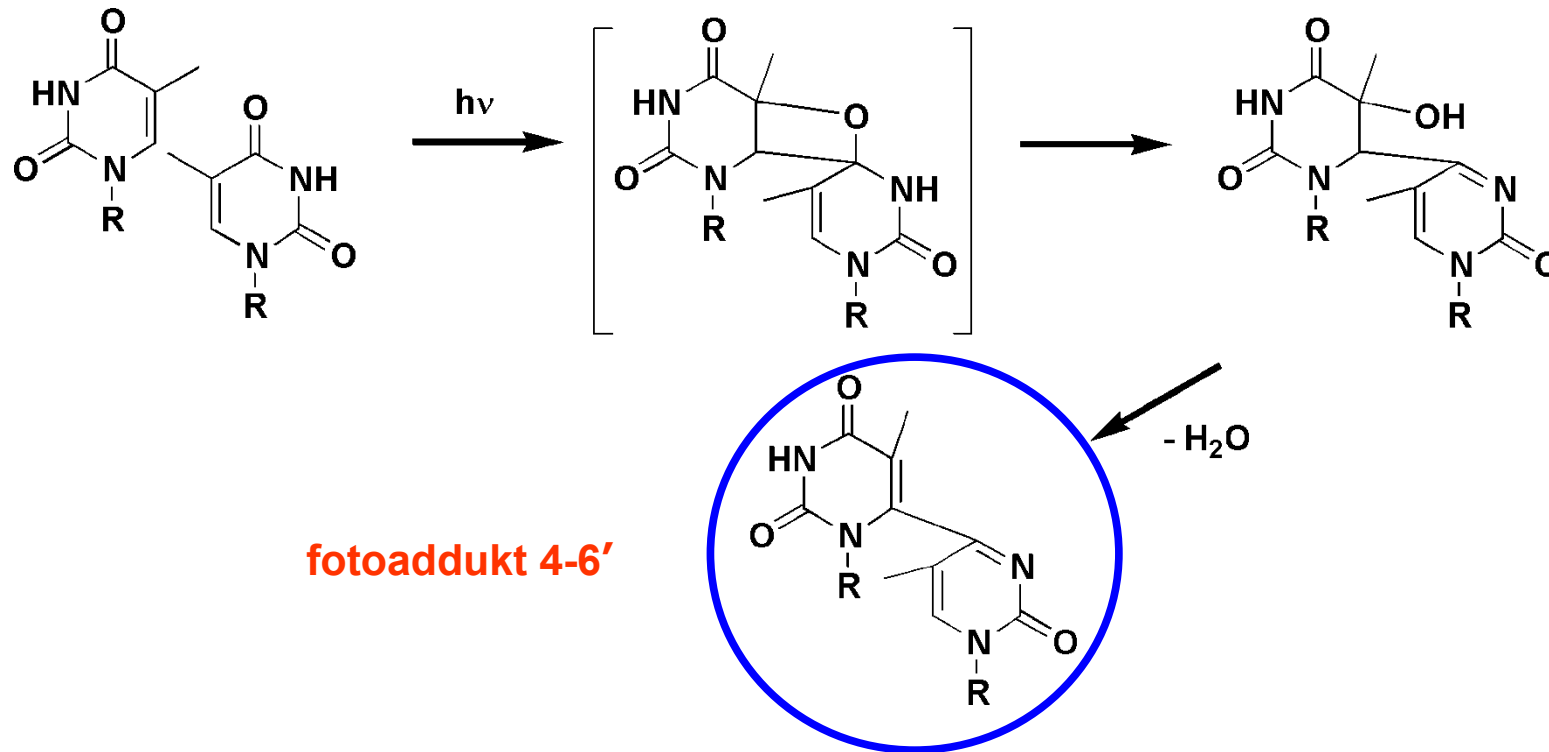


UV-C < 280 nm

UV-B 280 – 320 nm

UV-A 320 – 400 nm

● fotoaddycja C=O + C=C → fotoaddukty pirymidyn



R = reszta cukrowa lub fosforano-cukrowa, H, grupa alkilowa

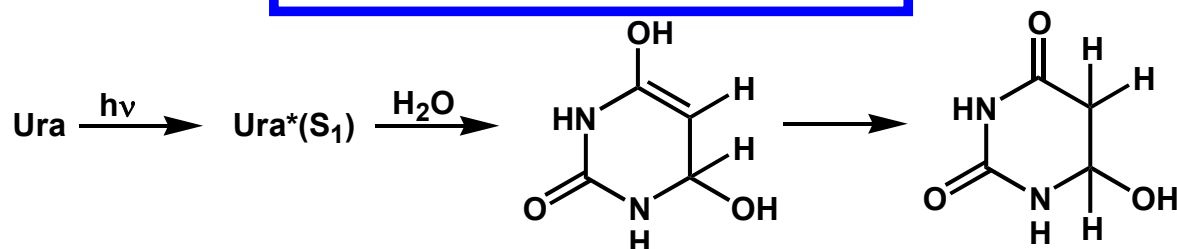
Fotodimeryzacja – mechanizm

monomery pirymidynowe ($c < 10^{-3} \text{ M}$) T_1 stanem fotoreaktywnym

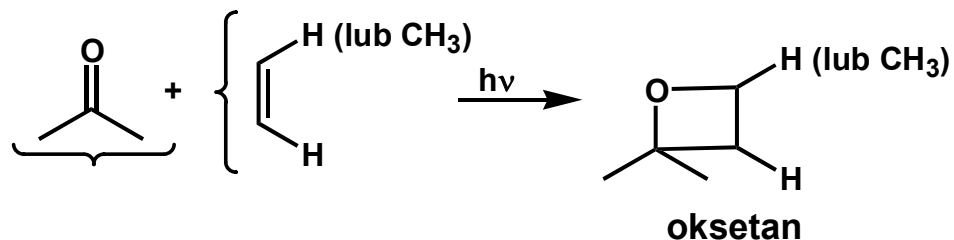


monomery pirymidynowe ($c > 10^{-3} \text{ M}$), dinukleotydy i kwasy nukleinowe, $\text{Pir}\dots\text{Pir} (S_0) \rightarrow (\text{Pir}\dots\text{Pir})^* (S_1) \rightarrow \text{fotodimery}$

Fotohydratacja – mechanizm



Fotoaddycja – mechanizm



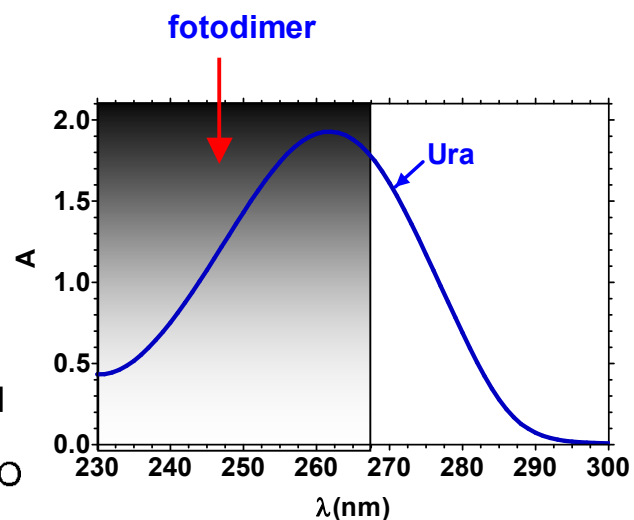
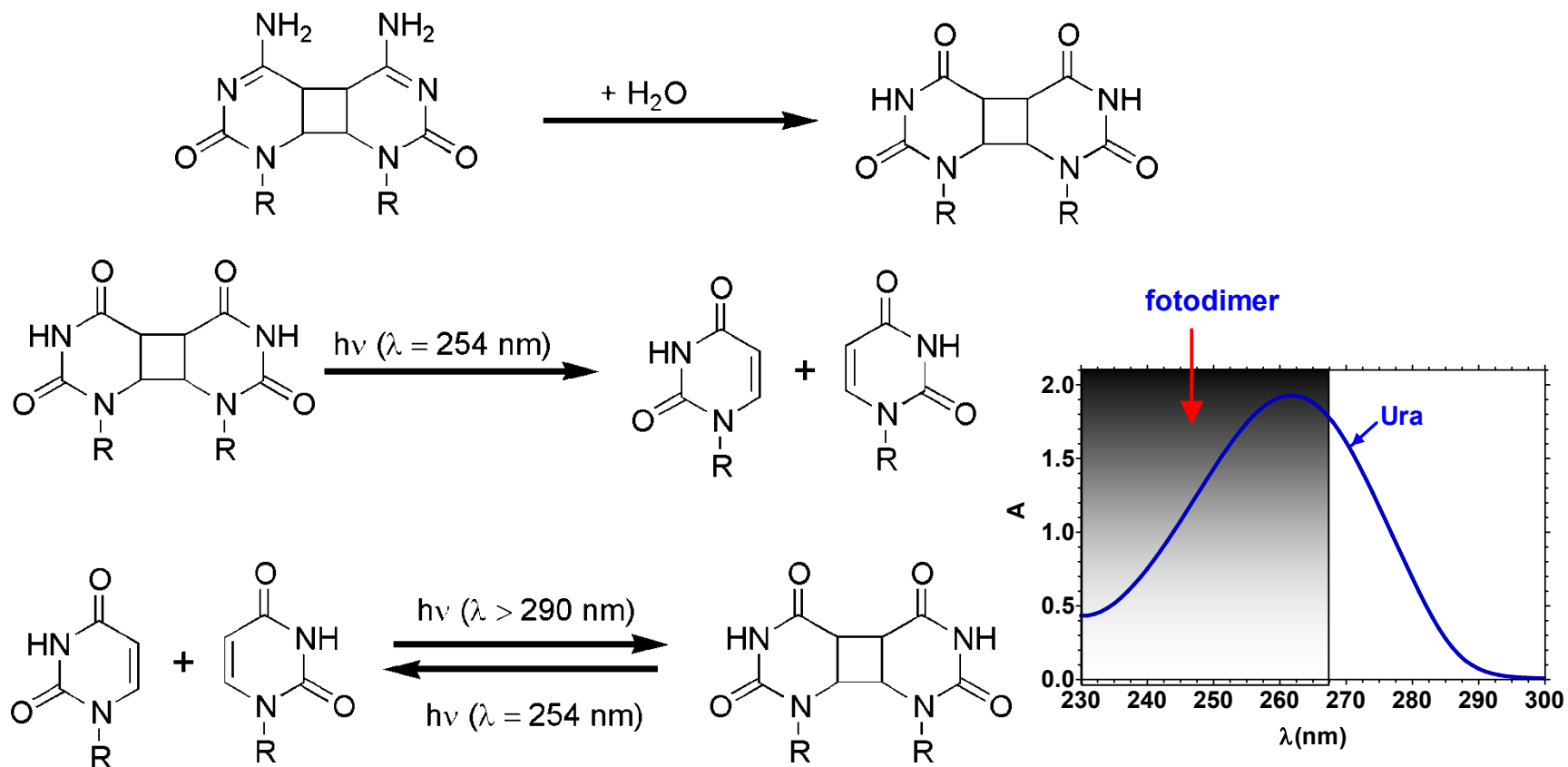
L. Celewicz, Reakcje fotochemiczne pochodnych zasad pirymidynowych, Wyd. UAM, 1999

Właściwości fotoproduktów

Fotodimery

stabilne (wyjątek fotodimery cytozyny)

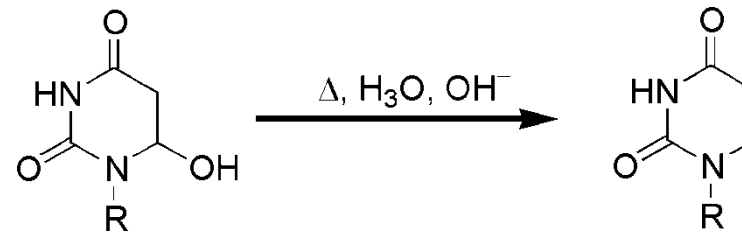
fotchemiczne rozszczepienie cyklobutanu



Widmo absorpcji fotodimeru tyminy: patrz rys. 10.1 S. Paszyc, Podstawy fotochemii, PWN W-wa 1992 r.

Właściwości fotoproduktów

Fotohydraty – z cytozyny, uracylu i ich pochodnych (nukleozydów i nukleotydów); nietrwałe po ogrzaniu i w środowisku kwasowym i zasadowym; absorbują w zakresie krótkofalowym



Fotoaddukty (4-6') – ze wszystkich pirymidyn; stabilne; absorbują w zakresie > 300 nm i emitują fluorescencję



Reakcje fotosensybilizowane $\lambda > 300 \text{ nm}$

Fotosensybilizatory,

- substancje występujące naturalnie w komórce (endogenne, np.: 4-tiourydyna, bilirubina, ryboflawina)
- leki, węglowodory aromatyczne, barwniki (egzogenne)

Mechanizm fotosensybilizacji – w fotochemii DNA, RNA

- generowanie stanu wzbudzonego lub jonorodnika składników NA
- wytwarzanie reaktywne cząstek (najczęściej $^1\text{O}_2^*$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, HO^\bullet), które reagują z DNA, RNA
- reakcje z DNA, RNA

Typy reakcji fotosensybilizowanych ($\lambda > 300 \text{ nm}$)

- tworzenie cyklobutanowych fotodimerów pirymidyn
- utlenianie reszt guaninowych (efekt fotodynamiczny)
- rozerwanie łańcuchów polinukleotydowych
- fotosieciowanie (*photocrosslinking*)

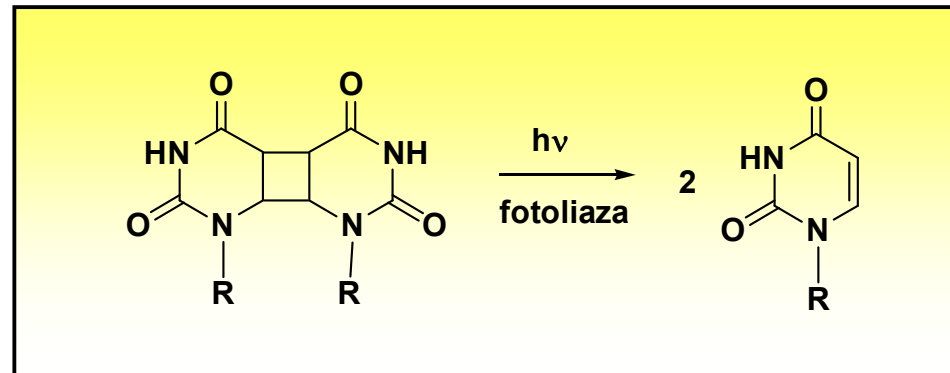
Naprawa uszkodzeń kwasów nukleinowych

a) naprawa przez wycinanie

b) fotoreaktywacja – zachodzi tylko w obecności światła (300 nm – 500 nm)

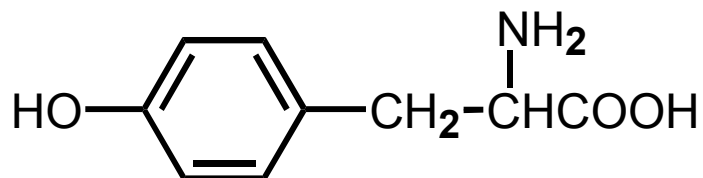
fotoreaktywacja – usuwanie fotodimerów; enzym + $h\nu$

fotoliza – z E.coli – kompleks białka zawierający m.in.: dinukleotyd flawinowo-adeninowy (chromofor)



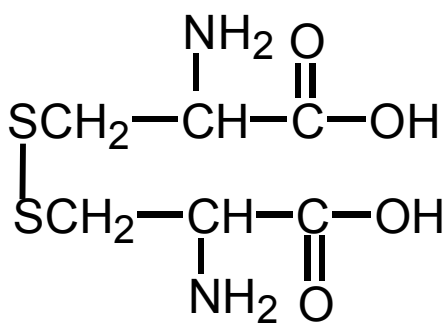
Fotochemia aminokwasów

Przykłady aminokwasów, które absorbują światło słoneczne ($\lambda \geq 290$ nm)

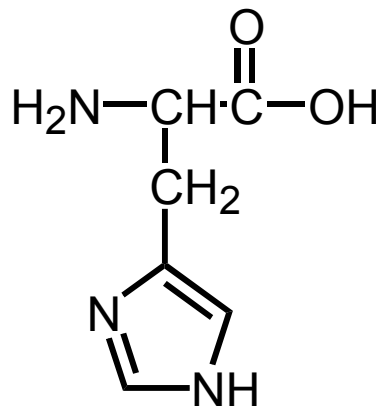


tyrozyna

$$\epsilon_{290\text{nm}} = 113 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$



cystyna



histydyna



tryptofan

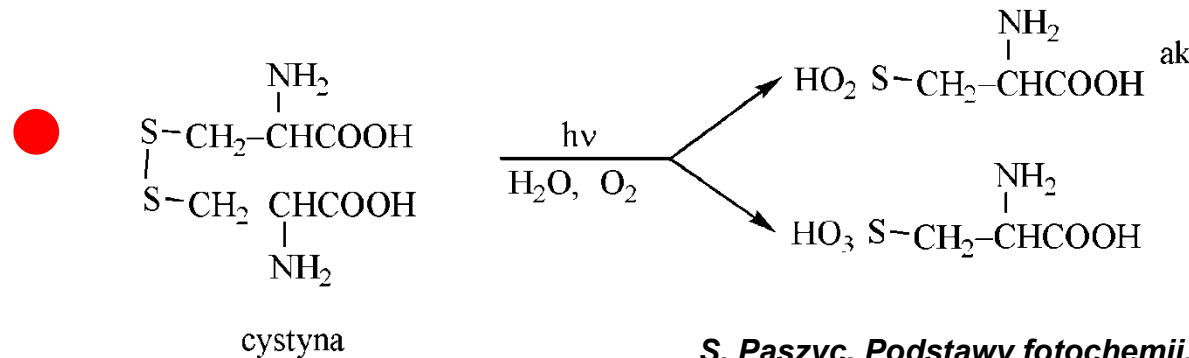
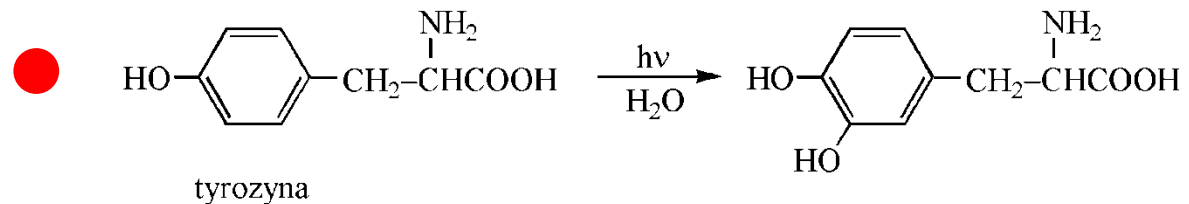
$$\epsilon_{290\text{nm}} = 3935 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

Bezpośrednia fotoliza aminokwasów i peptydów (w wodzie pH 7, powietrze, temp. pokojowa)

- tryptofan (Trp) wzbudzenie laserowe $\lambda < 305$ nm - fotojonizacja



w białkach – e_{aq} reaguje z resztami innych aminokwasów (np.: z cystyną, histydyną)

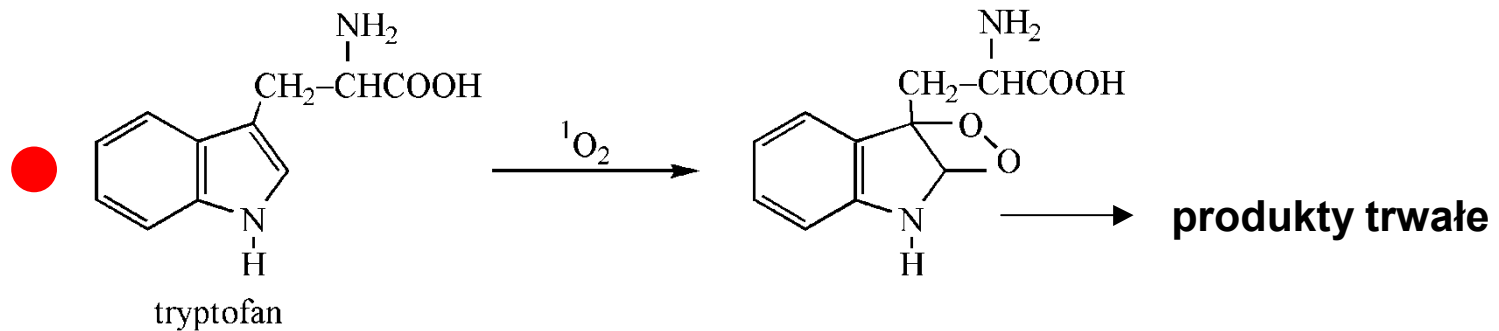
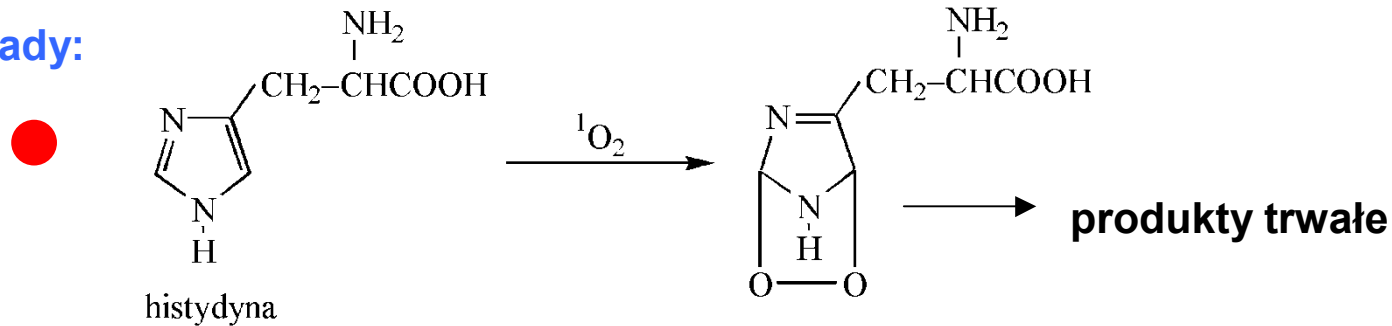


S. Paszyc, *Podstawy fotochemii*, PWN, Warszawa

Fotosensybilizowane reakcje aminokwasów – reakcje fotoutleniania

sensybilizator + prom. z zakresu widzialnego → fotoutlenianie reszt aminokwasów

przykłady:



efekt fotodynamiczny



Fotochemia w medycynie

Fotomedycyna – terapeutyczne działanie światła
(patrz *Suppan, Chemia i światło, PWN-W-wa, 1997*)

- naprawa odwarstwionej siatkówki
- leczenie żółtaczki fizjologicznej
- PUVA (pochodne psolarenu + UVA)
- PDT (porfiryny + prom. długofalowe)

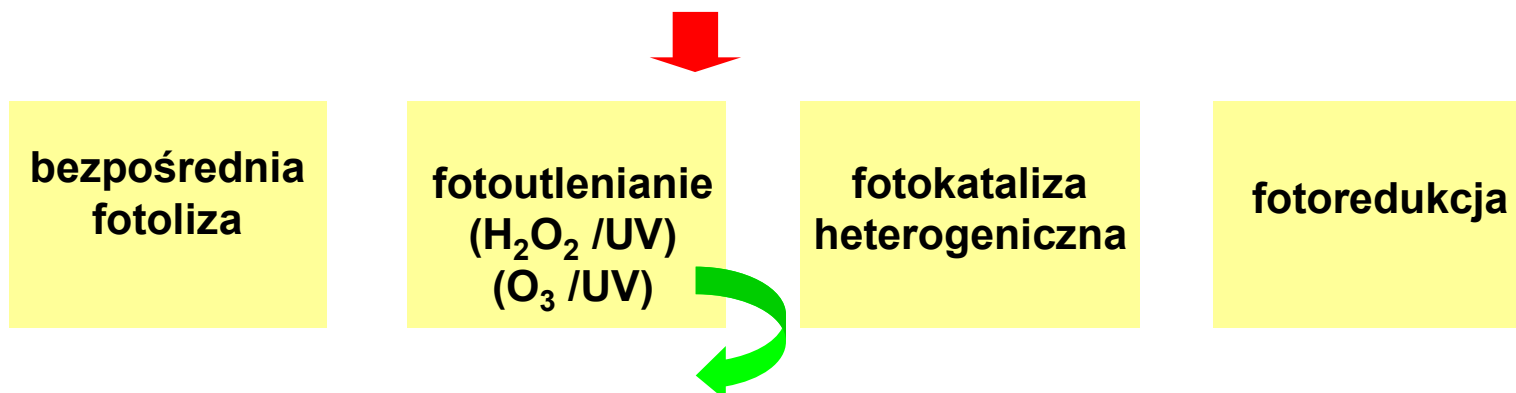
Zastosowanie reakcji fotochemicznych w procesach oczyszczania i uzdatniania wody

degradacja zanieczyszczeń wody:

- procesy biologiczne
- procesy chemiczne (głównie utlenianie)

Reakcje fotochemiczne

- bardzo selektywne
- prowadzą do degradacji wielu związków chemicznych (organicznych)-
rozkład do strukturalnie prostych produktów
- procesy fotochemiczne



AOP – advanced oxidation processes



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.