**Лекція 5**

**ФОТОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ**

Для того, щоб визначити міру збитку, що завдається навколишньому природному середовищу в результаті скидання в нього різноманітних речовин, необхідно знати шляхи їхнього поширення і токсикологічні ефекти. Це неможливо вирішити без уміння визначати ті похідні сполуки, що можуть утворитися в першу чергу в природних умовах.

Серед можливих хімічних процесів перетворення речовин в природному середовищі важливу роль відіграють фотохімічні процеси. Як відомо, світло має двоїсту корпускулярно-хвильову природу: з одного боку має хвильові властивості (інтерференція, дифракція, поляризація), а з іншого боку є потоком часток – фотонів.

Енергія фотона *w* визначається як:

(5.1)

*w* – енергія фотона; *h* – стала Планка; *ν* – частота електромагнітної хвилі.

Сонячна радіація є джерелом енергії, що може викликати хімічні реакції.

Електромагнітне випромінювання взаємодіє з речовинами у широкому діапазоні енергій:

1. *Іонізуюче випромінювання (γ і рентгенівські промені)*. Має достатню енергію, щоб вибити з молекул електрони з утворенням іонів
2. *Інфрачервоне випромінювання* низької енергії при взаємодії з молекулами викликає коливальні і обертальні ефекти
3. *Мікрохвильова радіація* взаємодіє зі спіном ядра, даючи спектр ЯМР (ядерного магнітного резонанса)
4. *Електромагнітне випромінювання в близькій ультрафіолетовій і видимій областях спектра* взаємодіє з електронами молекули*.* Видима область спектра – 240 ÷ 700 нм. Визначенням змін, викликаних взаємодією на цьому рівні, займається ***фотохімія.***

**Три стадії фотохімічного перетворення:**

1. АКТ А**Б**СОРБЦІЇ, що призводить до поглинання випромінювання визначеної довжини хвилі та появи збудженого стану. Поглинання енергії світла повинно відбуватися при тій самій довжині хвилі, на якій енергія фотона відповідає допустимій зміні енергії електрона. Інакше кажучи, різниця енергетичних рівнів між різними орбіталями повинна відповідати допустимій енергії фотона. Таким чином поглинання енергії призводить до збудження електрона і переходу його на орбіталь більш високої енергії



На рівнях , що відповідають значенням енергії світла, частіше за все відбуваються переходи n→π\*; π→π\*;n→σ\*

У таблиці 5.1. зазначені функціональні групи органічних молекул, у яких можливі такі переходи, а також тип і довжина хвилі збудження.

Мірою спроможності речовини поглинати фотони є *молярний коефіцієнт екстинкції ε.* Переходи більш низької енергії відповідають більш високому максимуму поглинання, і навпаки.

Таким чином, *якщо потрібно передбачити, чи може дана речовина поглинати світло, варто розглянути структуру речовини і визначити, чи містить вона яку-небудь з перерахованих функціональних груп.*

Як правило, поглинання в ультрафіолетовій і видимій областях спектра характерно для ненасичених і ароматичних сполук.

Таблиця 5.1.

Деякі звичайні хромофори

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Хромофор | Функціональна група | Електронний перехід | Максимальна довжина хвилі λmax | Молярний коефіцієнт екстинкції εmax |
| ..  -O-  ˙˙ | CH3OH  Метиловий спирт | n→σ\* | 1830 | 500 |
| ..  -S-  ˙˙ | C6H13SH  гексилмеркаптан | n→σ\* | 2240 | 126 |
| ..  -Cl-  ˙˙ | CH3Cl  Хлористий метил | n→σ\* | 1730 | 100 |
| ..  -Br-  ˙˙ | CH3Br  Бромистий метил | n→σ\* | 2040 | 200 |
| ..  -І-  ˙˙ | CH3І  Йодистий метил | n→σ\* | 2580 | 378 |
| ..  -N-  ˙˙ | (CH3)3N  триметиламін | n→σ\* | 2270 | 900 |
| >C = C< | Н2С=СН2  Етилен | π→π\*; | 1710 | 15500 |
| ‒С≡С‒ | HC≡HC  Ацетилен (етин) | π→π\*; | 1730 | 600 |
| >C = O : | (CH3)2CO  ацетон | |  | | --- | | π→π\*; | | *n*→π\*; | | 1890  2790 | 900  15 |

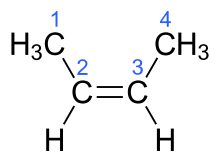
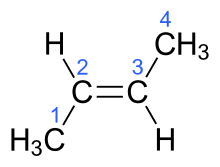
1. ПЕРВИННИЙ ФОТОХІМІЧНИЙ ПРОЦЕС

Включає перетворення електронно-збудженого стану і його перехід у незбуджений стан. Збуджена молекула існує звичайно протягом лише дуже короткого проміжку часу і 1) або повертається на початковий енергетичний рівень, 2) або з нею відбувається хімічне перетворення.

В першому випадку енергія може губитися при зіткненні молекул і виділятися у вигляді тепла. Енергія може також вивільнятися у вигляді електромагнітного випромінювання (флуоресценції або фосфоресценції) при переході на початковий енергетичний рівень.

В другому випадку хімічні зміни відповідають таким електронним переходам:

1. *Іонізація.* Щоб фотон мав змогу вибити електрон з молекули, він повинен мати відповідну енергію; іонізація звичайно відбувається під впливом випромінювання високої енергії – рентгенівських або гамма-променів.
2. *Фрагментація* – розподіл на частини за схемою
3. *Перегрупування*. Прикладом цього типу реакцій може служити перетворення цис-ізомера у транс-ізомер відносно подвійного зв’язку

Цис-ізомер транс-ізомер

1-Бутен 2-бутен

1. *Сенсибілізація* – явище ефективного поглинання енергії випромінювання з наступною передачею її молекулам іншої речовини, яка потім руйнується.

Ефективність будь-якого фотохімічного процесу можна охарактеризувати **квантовим виходом Ф**

Квантовий вихід Ф визначається як відношення

*Nm* – число молекул, що беруть участь у конкретному фотохімічному процесі; *N* – число поглинених квантів

Якщо кожний поглинений фотон викликає хімічне перетворення, то квантовий вихід максимальний і дорівнює 1. Якщо спостерігаються конкуруючі процеси або не кожний квант викликає перетворення, то квантовий вихід менше 1.

1. ВТОРИННІ АБО «ТЕМНОВІ» (ТЕПЛОВІ) РЕАКЦІЇ

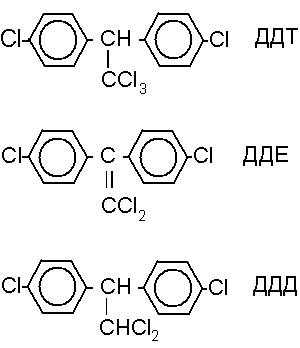
Це різноманітні реакції речовин, що утворилися в результаті первинного фотохімічного процесу.

Дуже інтенсивні дослідження фотохімічних процесів проводяться в лабораторних умовах. Опромінюють розчин досліджуваної речовини і визначають продукти розкладу. Отримані дані використовували для встановлення можливих реакцій розкладу

Прикладом може служити дослідження розкладу ДДТ (диметилдиетилтрихлорметилметан). Тонкий прошарок розчину ДДТ піддавався опроміненню з довжиною хвилі 254 нм. Після 48 годин розклалося 80% речовини. Утворилися ДДД, ДДЕ і кетони.

ДДТ (дуст) – інсектицид, що широко застосовувався для знищення комах в 50-60 роках 20 століття. Навіть зараз його використовують для знищення малярійних комарів. Є небезпечним для деяких видів птахів (особливо хижих) – викликає витончення шкаралупи яєць. Дуже довго зберігається в природних умовах.

ДДТ розкладається на ДДД, ДДЕ і кетони



(Cl-C6H4)2C=O – кетон

Продукти фотохімічної деструкції ДДТ аналогічні продуктам, що утворюються в процесі біологічної руйнації речовини

Основними закономірностями для протікання процесу є такі: *по-перше*, різниця енергетичних рівнів між молекулярними орбіталями повинна відповідати енергії фотона; *по-друге*, електромагнітна енергія повинна бути достатньою для розірвання зв’язків.

Для визначення ***екологічного значення фотохімічної деструкції*** необхідно знати особливості цього процесу:

* *Пряма фотохімічна деструкція не відбудеться, якщо сполука не поглинає випромінювання з довжиною хвилі ≥290 нм.* Це пов’язано з тим, що єдиним джерелом випромінювання у земної поверхні є сонячна радіація, а інтенсивність її різко зменшується у земної поверхні при довжині хвилі 290 нм. Значна частина ультрафіолетового випромынювання не досягає земної поверхні завдяки озоновому шару (фільтруючий ефект). Але ультрафіолетова енергія, що дійшла до поверхні більш ніж достатня для розриву зв’язків в молекулах органічних сполук.
* *Речовина повинна поглинати сонячне випромінювання,* щоб відбулася фотохімічна деструкція. Тому *вона повинна знаходитись на освітленій Сонцем поверхні або в газовій фазі*. Відповідно спроможність речовини переміщуватись в атмосфері або залишатися на освітленій поверхні визначають ступінь її деструкції у фотохімічних процесах. Речовини, що легко проникають усередину ґрунту, недоступні для фотохімічної деструкції. Речовини з більш високим тиском парів випаровуються легше і тому легше піддаються фотохімічній деструкції.
* *Ступінь деструкції речовини у фотохімічних процесах залежить від її властивостей.* Речовина повинна поглинати електромагнітне випромінювання і мати зв’язки, що реагують на випромінювання, і які при відповідних рівнях енергії можуть перебудовуватися або розриватися.