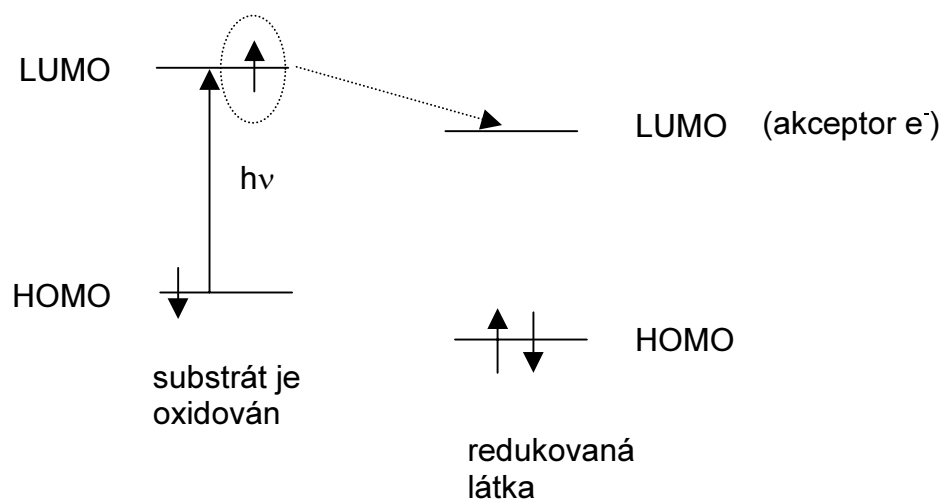
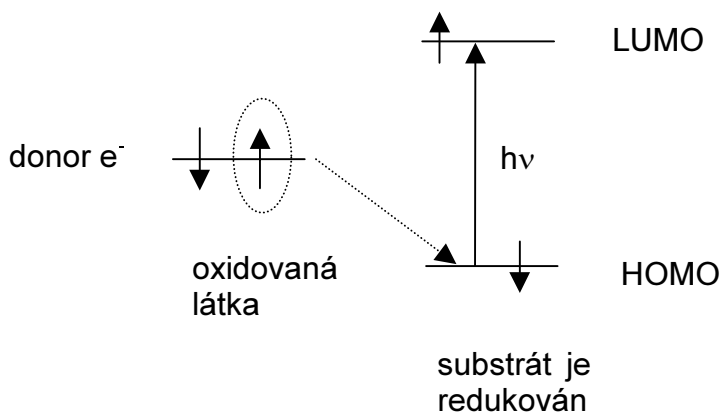


Fotochemické redox reakce

Jedná se o fotooxidace či fotoredukce, kdy molekula v excitovaném stavu může svého reakčního partnera oxidovat nebo redukovat. Schematicky lze oba procesy znázornit pomocí tzv. hraničních orbitalů (obrázek F.7, F.8), kde zkratka **HOMO** značí nejvyšší obsazený molekulový orbital (např. u ethylenu je to orbital π) a **LUMO** značí nejnižší neobsazený molekulový orbital (u ethylenu je to π^* orbital).



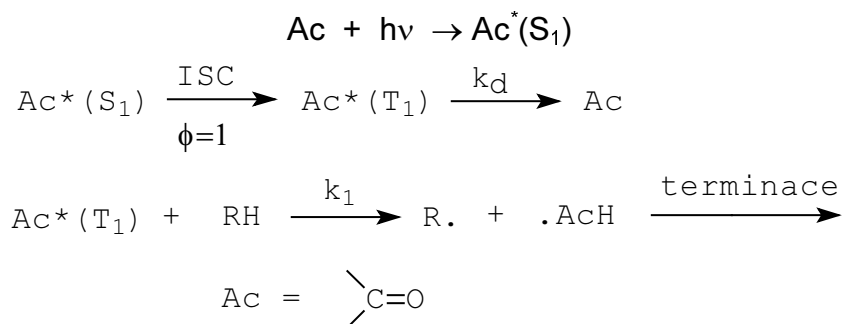
Obrázek F.7 Fotoredukce (molekula v excitovaném stavu poskytne elektron)



Obrázek F.8 Fotooxidace (molekula v excitovaném stavu přijme elektron)

Fotoredukce

Například všechny karbonylové sloučeniny v excitovaném stavu velmi dobře abstrahují vodík jiným sloučeninám:

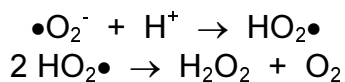
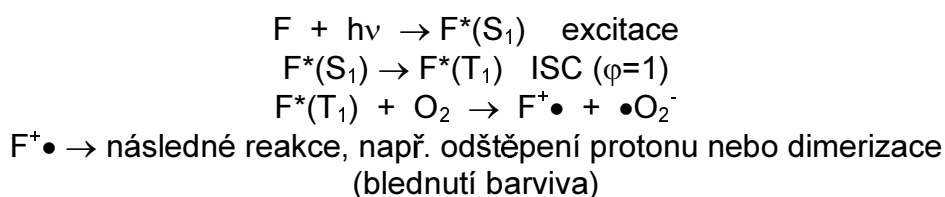
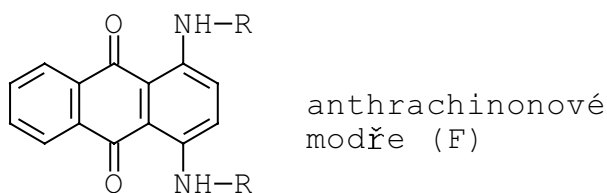


Provedení těchto reakcí samozřejmě předpokládá inertní atmosféru.

Fotooxidace

Fotooxidace organických sloučenin molekulárním kyslíkem může probíhat jak substitučním tak i adičním mechanismem.

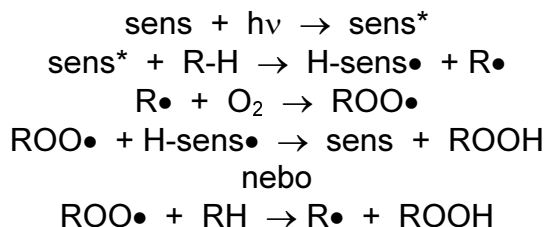
První skupinou jsou **nesenzibilizované fotooxidace**, kdy molekula substrátu v excitovaném stavu reaguje s kyslíkem. Nejznámějším příkladem je fotooxidace barviv antrachinonového typu, kdy molekula barviva v tripletovém stavu velmi rychlou reakcí předá elektron kyslíku:



Většina fotooxidací je však **senzibilizována**. Zde se rozlišují dva druhy senzibilizace.

Chemická senzibilizace

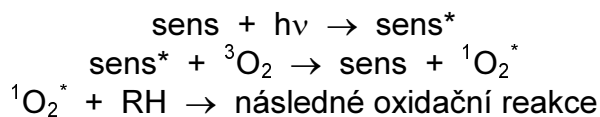
Primárním chemickým krokem je reakce senzibilizátoru v excitovaném stavu s molekulou (RH):



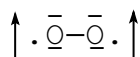
Nejznámějším senzibilizátorem tohoto typu je benzofenon, kdy se provádí fotooxidace sekundárních alkoholů.

Fyzikální senzibilizace

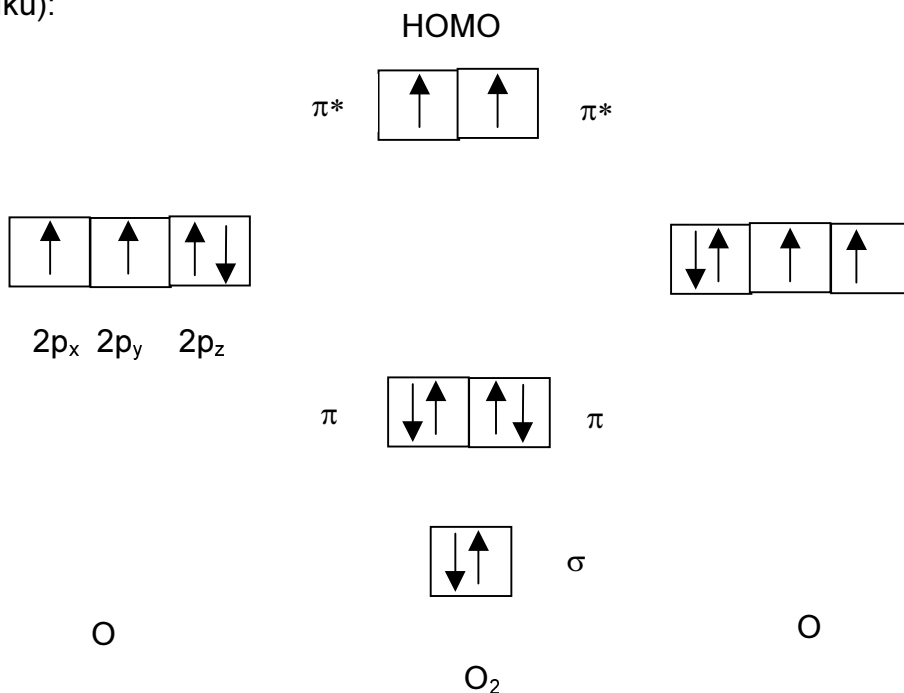
Primárním krokem je vznik aktivovaného kyslíku - **singletového kyslíku**:



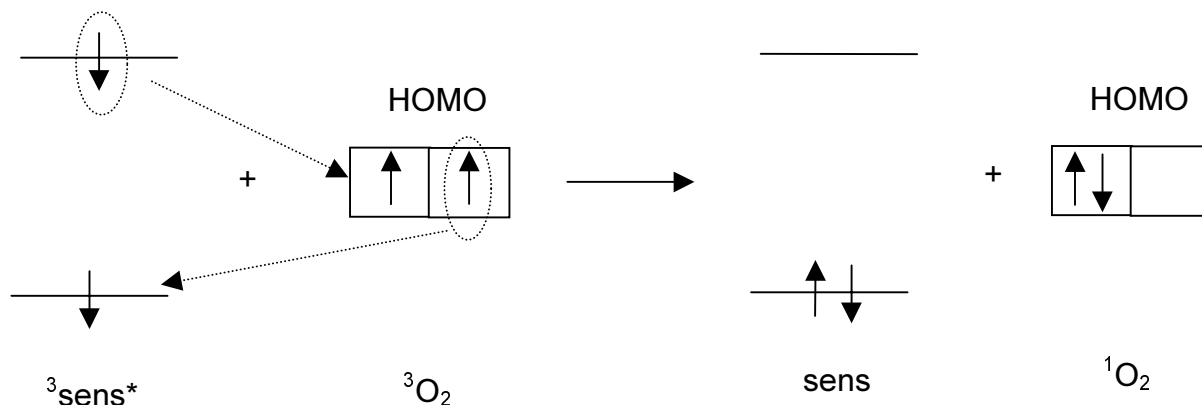
Molekula kyslíku v základním stavu má chování biradikálu:



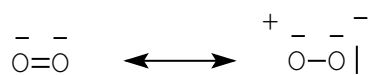
jejíž MO jsou obsazeny následovně (je znázorněn i vznik MO z AO atomárního kyslíku):



V základním stavu je molekula kyslíku ve stavu tripletovém a do singletového stavu se může dostat přijetím energie, nikoliv však formou přímé excitace (absorpcí fotonu), ale některou z forem výměny elektronu se senzibilizátorem, např.:

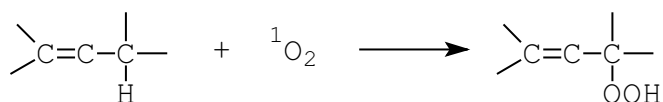


V tomto singletovém stavu s dobou života 10^{-5} s se chová molekula kyslíku jako olefin či elektrofil, což lze vyjádřit krajními mezomerními strukturami:

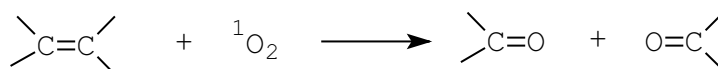


V roztocích jsou typické tři základní reakce:

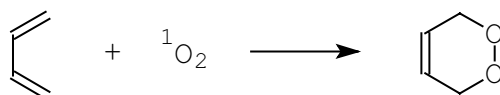
a) vznik hydroperoxidů



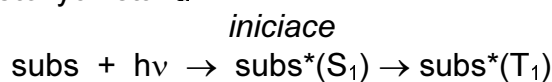
b) vznik ketonů

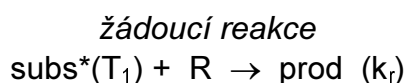
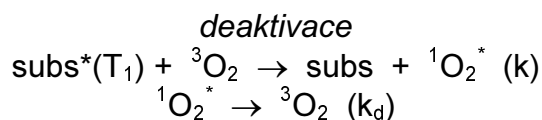


c) vznik cyklických peroxidů



Při fotoreakcích jiných než fotooxidačních působí kyslík obvykle nepříznivě. Kyslík je totiž dobrý zhášec tripletových stavů:





nebo mohou běžet i vedlejší oxidační reakce. Koncentrace kyslíku v rozpouštědlech je řádově 10^{-3} (nepolární rozpouštědlo) až 10^{-2} (voda) mol.l^{-1} . Reakce subs^* s kyslíkem je velmi rychlá (kontrolovaná difuzí), kdy k je řádově $10^9 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Znamená to, že součin $k \cdot [{}^3\text{O}_2]$ je řádu $10^6 - 10^7 \text{ s}^{-1}$. Uvědomíme-li si, že rychlost žádoucí reakce je $k_r \cdot [R]$, pak aby tato reakce převládla, musí být $k_r \cdot [R] > k \cdot [{}^3\text{O}_2]$. Víme-li, že fotoreakce se obvykle uskutečňují ve zředěných roztocích, kdy koncentrace R bude řádu $10^{-5} - 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, pak to znamená, že i stopy kyslíku v reakčním systému mohou žádoucí reakci zcela inhibovat.

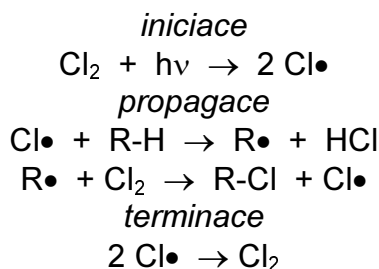
Průmyslové fotochemické syntézy

Použití fotochemie v průmyslu je zatím dosti omezené a to z velmi prostého důvodu. U neřetězových fotochemických reakcí, kde kvantové výtěžky mohou být maximálně jedna, je limitujícím faktorem zdroj záření. Např. 400 W výbojka emituje za sekundu přibližně 10^{-7} molů fotonů (mol fotonů = 1 einstein). Proto průmyslově lze v těchto případech ($\varphi \leq 1$) vyrábět pouze kilogramová množství. V České republice se takto pouze vyrábí vitamíny řady D a kyselina lysergová.

Dalším omezujícím technologickým faktorem je skutečnost, že se fotochemické reakce obvykle uskutečňují ve zředěných roztocích. Důvod je ten, aby záření nebylo absorbováno roztokem ve velmi tenkém filmu. Zde si musíme uvědomit, že fotochemické děje jsou velmi rychlé, takže vzniklé produkty fotoreakce by nestačily z tenkého filmu odejít (ať už difuzí či mícháním), takže by byla vysoká pravděpodobnost nežádoucích následných reakcí. Práce ve zředěných roztocích pak v závěru technologie znamená recyklovat velká množství rozpouštědel. Velkotonážně se fotochemické reakce v průmyslu využívají takřka výhradně tehdy, jestliže se jedná o radikálové řetězové reakce.

1/ Fotochlorace

Probíhá následujícím sledem reakcí:

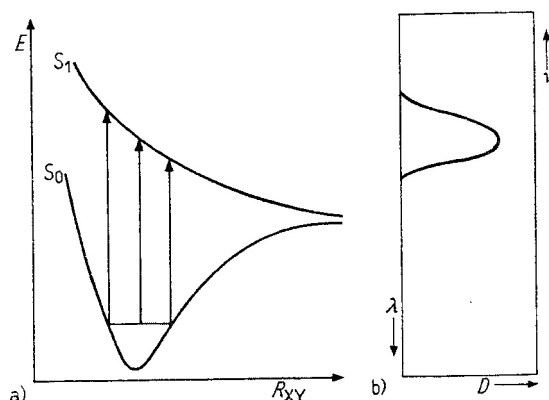


Vzhledem k nízkým energiím vazeb molekul halogenů X-X a vzhledem k jejich absorpčním vlastnostem (tabulka F.3) probíhá disociace molekul halogenů již viditelným světlem.

Tabulka F.3 Spektrální vlastnosti halogenů

X_2	E_D Kcal/mol	λ_{max} nm	Počátek absorpčního kontinua nm
Cl_2	58	330	478,5
Br_2	46	420	510,0
J_2	36	520	498,9

Ozářením molekuly chlóru v oblasti absorpčního pásu pod 400 nm (vlnové délky kratší než je počátek absorpčního kontinua) disociuje molekula na jeden excitovaný atom a jeden atom v základním stavu, přestože na samotnou excitaci do S_1 stavu stačí energie menší (vlnové délky delší - chlór je žlutozelený plyn). Absorpce fotonu vede v každém případě k disociaci molekuly chloru:

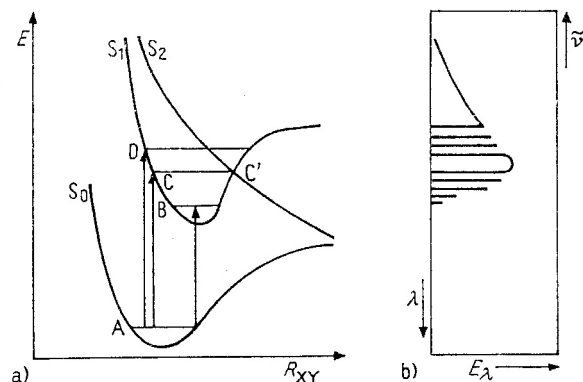


Kvantové výtěžky fotochlorace jsou řádu $10^3 - 10^4$. Pozor, již malá množství kyslíku působí inhibičně (viz pojednání o kyslíku).

Tímto způsobem lze chlorovat nasycené uhlovodíky a alkylované aromáty na postranním řetězci a to za normální teploty (např. termická chlorace se uskutečňuje při $200 - 700^\circ C$ a tlaku vyšším 10^5 Pa).

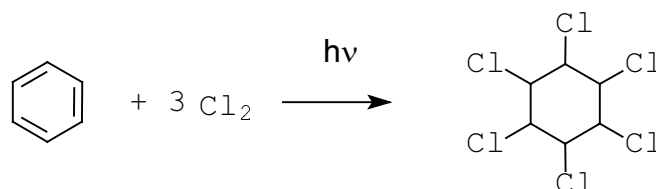
Chlorace je reakce exotermická ($\Delta H_r = -100$ kJ/mol). A právě exotermičnost celého procesu je příčinou vysoké propagace a tím pádem i vysokých kvantových výtěžků.

Opakem k tomu je fotobromace, která běží podobným schématem rovnic, ale s tím rozdílem, že bromace je reakce endotermická a tím pádem jsou kvantové výtěžky menší než jedna. Navíc ne každá absorpce fotonu vede k disociaci molekuly bromu (musíme se dostat do bodu C'):



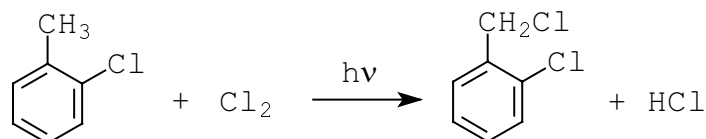
Dále je potřeba si u fotobromací uvědomit fakt, že např. při fotobromaci toluenu vzniká produkt, benzylbromid, který je doslova napumpován energií, takže při jeho rektifikaci (čištění) může zahřevem dojít k nekontrolovatelnému rozkladu, až k výbuchu.

Příkladem fotochlorace je např. výroba γ -hexachlorcyklohexanu (gammexan) z benzenu:



Gammexan byl široce používaným insekticidem, dnes je z ekologických důvodů zavržený. Fotochemicky se hlavně vyráběl v USA.

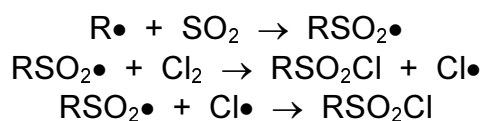
V České republice se např. fotochlorací vyrábí (vyráběl) *o*-chlor-benzylchlorid, kdy se fotochloruje *o*-chlortoluen do prvního stupně. Čištění od ostatních derivátů (vyšších) se provádí rektifikací:



Výše uvedená sloučenina byla účinnou složkou fungicidu a insekticidu do barev na dřevo či mořidel na dřevo. Dnes opět zakázána z důvodu možné tvorby polychlorovaných uhlovodíků při nedokonalém pálení dřeva.

2/ Sulfochlorace

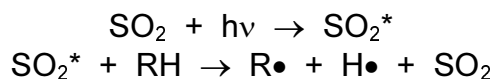
U sulfochlorací jsou první dvě reakce stejné jako u fotochlorací s tím, že vzniklé radikály R• dále reagují takto:



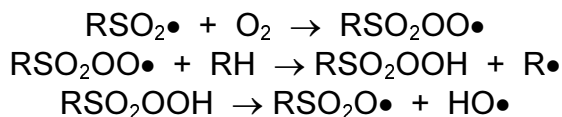
Kvantové výtěžky jsou až 40000. Kyslík opět působí jako silný inhibitor.

3/ Sulfooxidace

Zde se působením světla tvoří alkyldradikály R•:



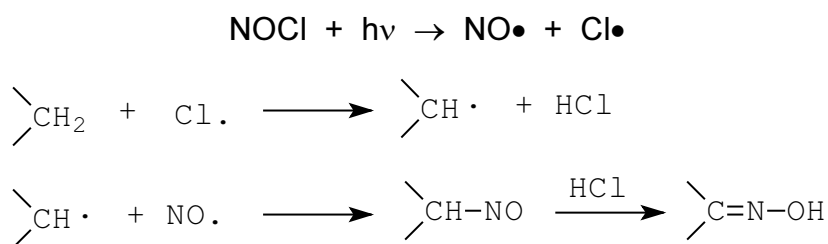
kteřé reagují s SO_2 na $\text{RSO}_2\cdot$ a dále pak na sulfoperoxykyseliny:



Rozkladem sulfoperoxykyseliny vznikají dva radikály, takže se propagace dále rozvětjuje, což má za následek, že u sulfooxidací často stačí na počátku na reakční směs pouze „bliknout“ a pak už rychlost reakce pouze řídit rychlostí dodávání kyslíku a SO_2 .

4/ Nitrosace

Na rozdíl od předcházejících příkladů probíhá sice radikálovým mechanismem, ale neřetězovým:



Proto jsou např. při výrobě cyklohexanonoximu potřeba velká množství energie. Kvantový výtěžek je blízký jedné. Absorpční hrana NOCl je cca. 500 nm. Takto se oxim vyrábí v Japonsku, přičemž jako zdroj záření používají 10 kW rtuťové výbojky.

2. FOTOREAKTORY

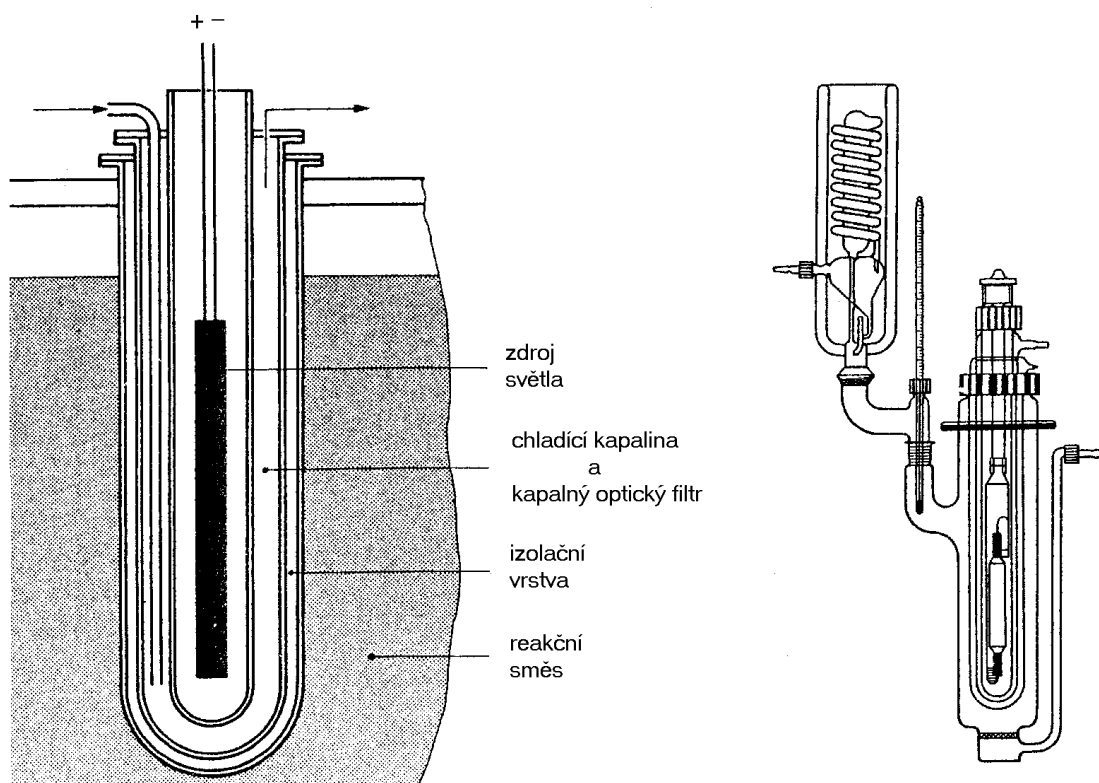
2.1. Typy fotoreaktorů

Fotoreaktory jsou zařízení, ve kterých se uskutečňují fotochemické reakce. Obecně se dá říci, že ať už se jedná o reaktor vsádkový či průtočný, musí být vybaven výkonným zdrojem záření, opatřen dobrým mícháním a zařízení na přívod plynů do reakční směsi, protože plyn je často reakční komponentou nebo ochrannou atmosférou (inertem např. N_2 se odstraňuje často nežádoucí kyslík). Reaktor musí být také vybaven chlazením a to ze dvou důvodů. Jednak vlastní reakce může být exotermická, ale hlavně zdroj záření je obvykle také výkonným tepelným zdrojem, který je nutno chladit. Ať už proto, aby se reakční směs zbytečně nezahřívala, ale i proto, že ani zdroj záření se kvůli své funkčnosti nesmí přehřát.

Vsádkové fotoreaktory

Vsádkové reaktory s ponorným prstem

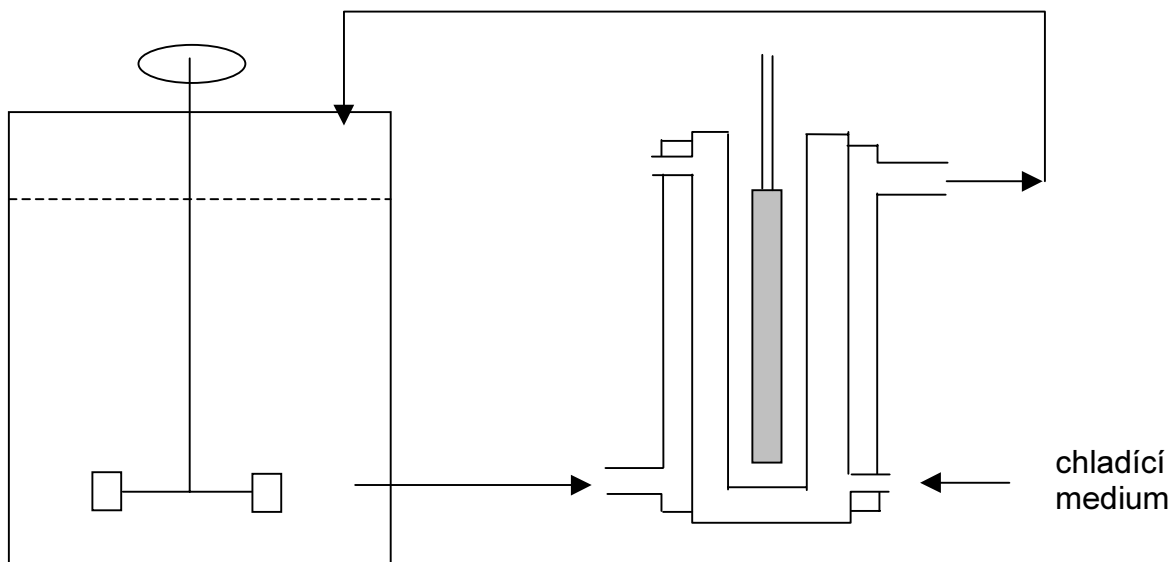
Vsádkové reaktory, ať už provozní či laboratorní jsou obvykle konstruovány tak, že do reakční nádoby, která obsahuje vlastní reakční směs, se ponoří prst, který je kompletně zkonstruován z opticky vhodného materiálu. Na následujícím obrázku F.7 je jedna z možností, jak vypadá vsádkový reaktor:



Obrázek F.7 Ponorný fotochemický reaktor - vlastní prst a příklad fotoreaktoru s přívodem plynu a možností refluxu

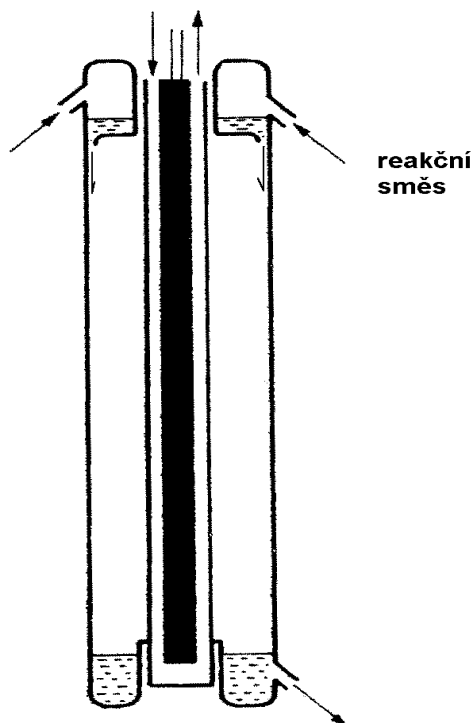
Vsádkové reaktory s přečerpáváním reakční směsi

Celý reaktor je rozdělen do dvou částí, kdy první část je retenční nádoba, která je obvykle míchána a chlazena. Z této nádoby je reakční směs cirkulačně přečerpávána do druhé části reaktoru, kde se uskutečňuje vlastní ozařování (obrázek F.8).



Obrázek F.8 Cirkulační fotoreaktor

Vlastní fotoreakční část může být konstruována i jinak, např. **jako filmový fotochemický reaktor** (obrázek F.9), kde ozařovaná reakční směs stéká v tenkém filmu po reakční stěně (vlastnosti tohoto reaktoru jsou popsány v kapitole pojednávající o chemických reaktorech).

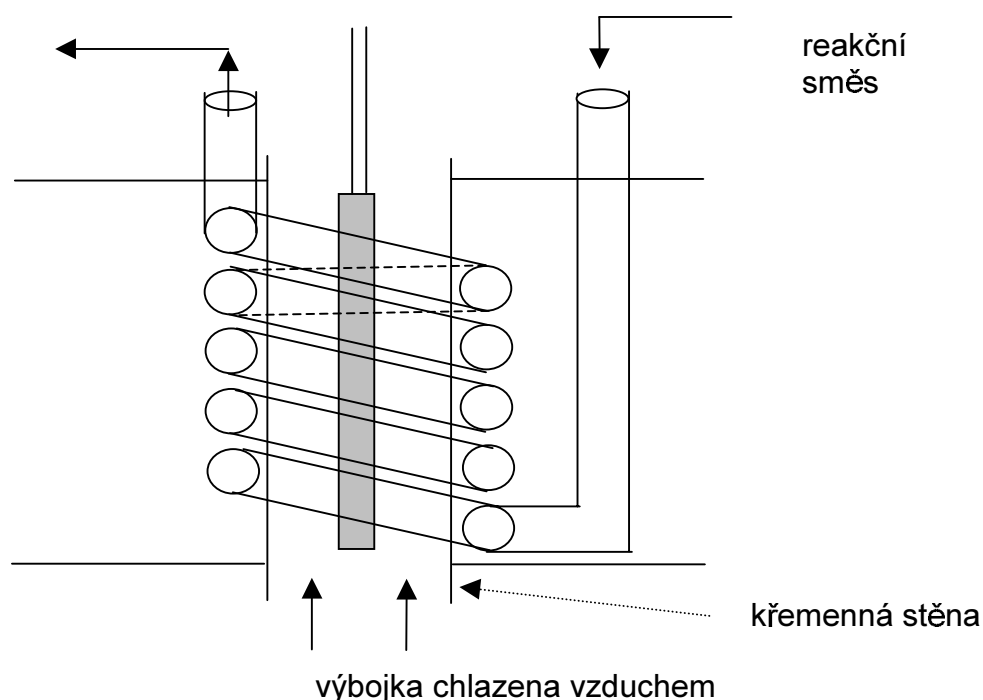


Obrázek F.9 Filmový fotoreaktor

Průtočné fotoreaktory

Jsou určeny pro kontinuální způsoby výroby. Základem jsou opět ozařovací jednotky, které principiálně mohou být stejné jako u přečerpávacích reaktorů, většinou ve větším počtu zařazené do série (ozařovaný roztok protéká z jedné jednotky do druhé). V České republice existují v podstatě dva typy kontinuálních fotoreaktorů.

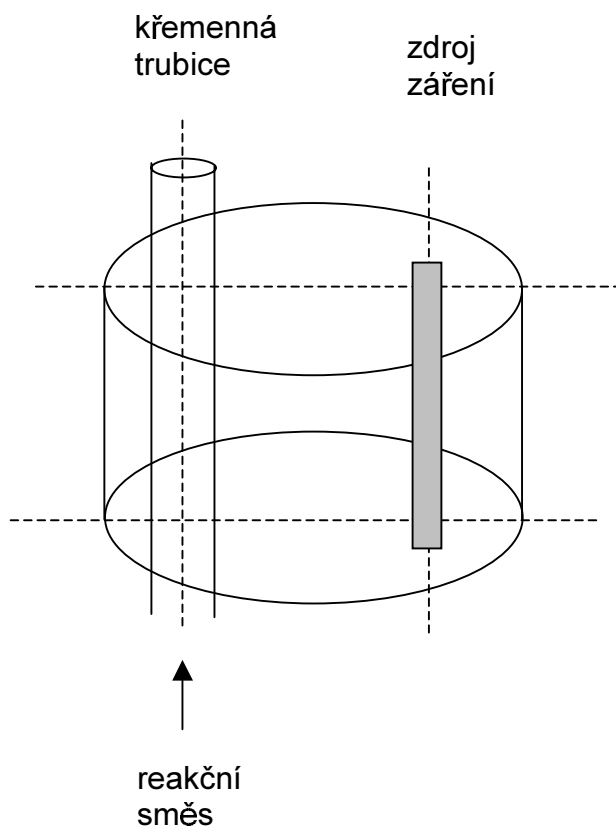
První z nich je založen na 400 W středotlakých Hg výbojkách, přičemž ozařovaný roztok protéká **křemennou spirálou v jejímž středu je výbojka** umístěna. Křemenná spirála je chlazena destilovanou vodou (obrázek F.10).



Obrázek F.10 Spirálový průtočný fotoreaktor

Ozařovaný roztok protéká z jedné spirály do druhé. V celém ozařovacím boxu je umístěno za sebou 6 spirál (se 6 výbojkami). V celé ozařovně je paralelně umístěno 30 ozařovacích boxů. Pro názornost, denní produkce výroby (24 hodin) je cca 3-5 kg 100% produktu (vitamínu D2).

Druhý kontinuální fotoreaktor zkonstruoval Ing. Řehák z bývalé VŠCHT Pardubice. Zdrojem je cca. 100 cm 50 W nízkotlaká rtuťová výbojka, která je chlazená pouze vzduchem. Princip reaktoru je ten, že **fotoreaktor je eliptického tvaru**, kde v jednom ohnisku je umístěna výbojka a v druhém ohnisku rovná křemenná trubice, kterou protéká ozařovaný roztok. Vnitřní stěny eliptického pláště jsou samozřejmě z odrazivého materiálu - např. leštěný hliník (obrázek F.11).



Obrázek F.10 Průtočný fotoreaktor s eliptickým reflektorem

2.2. Konstrukční materiály

Jedná se o ty části, které zabezpečují „přívod“ světelného záření do reakční směsi.

Optické sklo se charakterizuje podle následujících parametrů.

Index lomu

Index lomu je definován jako poměr rychlostí světla ve vakuu (c) ku rychlosti světla v materiálu (v) pro danou vlnovou délku:

$$n_{\lambda} = \frac{c}{v}$$

Index lomu se obvykle udává jako n_D , což je index lomu při vlnové délce sodíkové dvojčáry (589,0 , 589,6 nm). Index lomu obyčejného skla je přibližně 1,5.

Disperze

Koeficient disperze charakterizuje, jak se u daného materiálu mění index lomu v závislosti na vlnové délce, přičemž v USA platí norma:

$$kd = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

kde n_F je index lomu při 486,1 nm a n_C je index lomu při 656,3 nm.

Reflexe

Při dopadu záření na optický materiál se část světla odrazí a část projde. Poměr intenzity I_r světla odraženého ku intenzitě nepolarizovaného světla dopadajícího (I_0) kolmo na rozhraní obou fází se nazývá indexem reflexe:

$$R = \frac{I_r}{I_0} = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$$

Protože n je závislé na vlnové délce světla, tak i R je funkcí vlnové délky. Prakticky lze počítat, že reflexemi na křemenném okně se ztrácí 10% intenzity záření (5% reflexí na rozhraní vzduch - křemen a dalších 5% na rozhraní křemen - vzduch).

Spektrální oblast propustnosti

Jedná se o nejdůležitější vlastnost konstrukčního materiálu, kdy nás zajímá, které záření projde (a také kolik) a které bude absorbováno materiálem (nebo odraženo).

Nejlepším optickým materiálem je syntetický safír (Al_2O_3), který má oblast takřka 100 % propustnosti (až na několik procent reflexe) od 150 do 6000 nm. Navíc je to materiál chemicky velmi odolný. Pro běžné účely je ale drahý, takže se používají běžnější skla.

Pokud fotochemické záření je ve viditelné oblasti spektra, pak se používá obyčejné sklo. Je-li záření v oblasti vlnových délek 300 nm a výše pak lze použít tzv. pyrexové sklo (v ČR Simax). Pro práce v UV oblasti musíme použít jako konstrukční materiál křemen (tabulka F.4).

Tabulka F.4 Propustnost optických materiálů

Materiál	Tloušťka /mm/	Hraniční vlnová délka v nm pro propustnost	
		50%	10%
sklo	1	316	307
	3	330	314
	10	352	330
pyrexové sklo	1	306	280
	2	317	297
	4	330	310
uvíolové sklo	1	285	267
křemen	5	185	
	10	193	186
polymethyl- methakrylát	2,5	322	297
LiF	10	142	115
CaF ₂	10	157	138
voda	20	188	185