

CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ I

Environmentální procesy

(12)

Environmentální abiotické transformace
chemických látek

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>

(12) Environmentální abiotické transformace chemických látek

Abiotické transformace chemických látek.

Nereduktivní chemické reakce zahrnující nukleofilní skupinu.

Oxidační a redukční reakce.

Fotochemické transformační procesy.

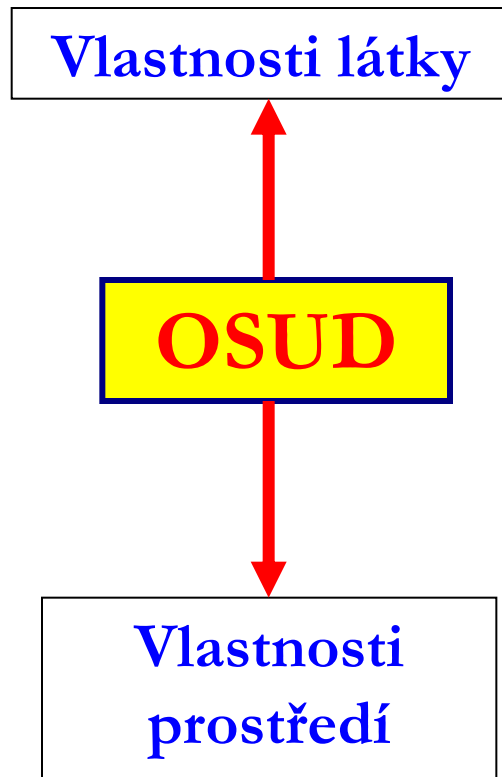
Transformace chemických látek v prostředí

Transformace chemických látek v prostředí je popsána jejich dobou života (setrvání) v prostředí, během které látka může být (bio)transformována na různé produkty běžně se v prostředí vyskytující anebo může vytvářet sekundární znečištění.

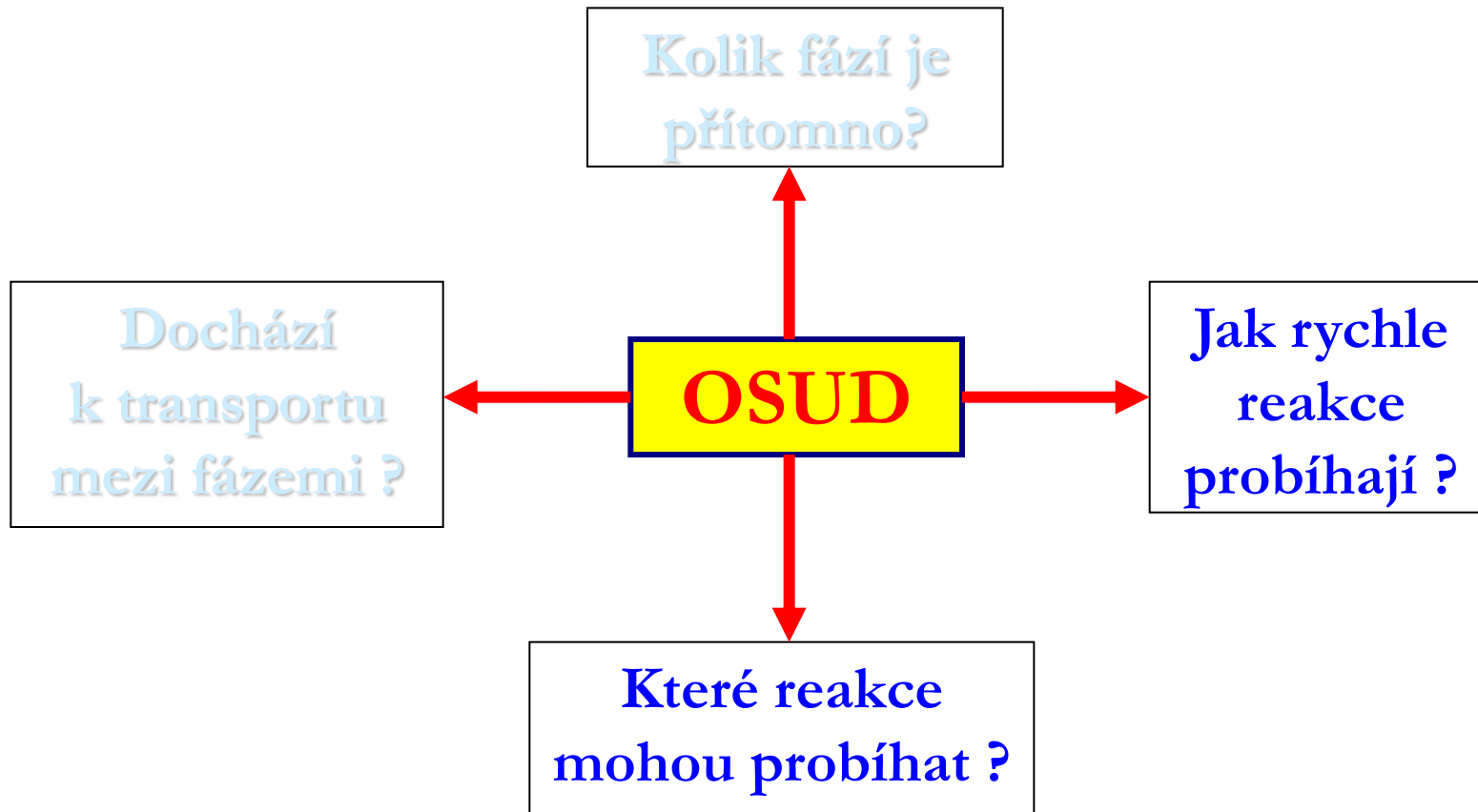
Environmentální transformace silně závisí na dané složce prostředí – v ovzduší převládají abiotické transformace, v půdách a vodách mohou být biodegradace dominantní.

Pokud jsou látky **persistentní**, můžeme očekávat jejich kumulaci v prostředí a živých organismech a jejich distribuci.

Osud chemických látek v prostředí



Osud chemických látek v prostředí



Transportní a transformační procesy v prostředí

Chemodynamics

vapour pressure,
vaporisation rate

solubility,
diffusion

adsorption,
desorption

transport in
biological systems

Chemical and biochemical transformations

photochemical
reactions

redox reactions
(abiotic, biotic)

hydrolysis reactions

microbial transformations
(enzymatic)

Figure 5.1.2 Basic principles of pollutant distribution and transformation

Chemická kinetika

Časová závislost nějaké proměnné



$$\frac{dX}{dt} = -kY$$

$$X = fce(t)$$

Základy reakční kinetiky

Reakční kinetika se zabývá měřením rychlosti chemických reakcí.

Ze závislosti této rychlosti na koncentraci reagujících látek, na teplotě, případně jiných proměnných se pak snaží vypočítat **konstanty charakteristické pro studovanou reakci.**

Časová změna systému nezávisí jen na jeho počátečním a konečném stavu, ale také na **mechanismu**, kterým reakce probíhá.

Popis chemického děje se provádí **kinetickými rovnicemi**, vystihujícími časovou změnu koncentrace látek, které se děje zúčastní.

Základy reakční kinetiky

Při studiu reakce se měří změny koncentrace reagujících látek a na jejich základě se navrhuje možný reakční mechanismus.

Shoda experimentálních údajů s teoretickým průběhem pak slouží potvrzení správnosti navrženého mechanismu.

Uvedené úvahy se týkají pouze popisu chemických dějů, jejich výkladem se zabývá teorie reakční rychlosti - studium jednotlivých elementárních dějů a řešení otázek, kdy k nim dochází, za jakých podmínek se ruší vazby ve výchozích látkách a kdy se vytvářejí vazby nové.

Končným cílem tohoto studia je pak vypočítat u studované reakce tzv. rychlostní konstanty.

Základy reakční kinetiky

Chemické reakce v reakční kinetice mohou být tříděny na základě různých charakteristik.

Podle toho, zda reakce probíhá v jedné nebo více fázích, mluvíme o reakcích buď homogenních nebo heterogenních.

V případě heterogenních reakcí často vystupuje tuhá fáze, v některých případech se jedná o reakce katalyzované včetně reakcí enzymových.

Molekularita reakcí - udává minimální počet částic, jejichž současná interakce vede k chemické reakci.

Základní pojmy reakční kinetiky

Dle toho pak existují reakce monomolekulární, bimolekulární a trimolekulární.

Z kinetických představ vyplývá, že současná srážka více než tři částic je velmi nepravděpodobná.

Molekularitu rovnu jedné mají pouze radioaktivní rozpady, nejčastější jsou reakce bimolekulární.

Rychlost chemické reakce v je vyjádřena jako změna látkového množství nebo koncentrace reagujících látek s časem.

Sama reakční rychlost se obvykle v průběhu reakce mění.

Proto se vyjadřuje jako **diferenciální kvocient** dc/dt nebo $-dc/dt$, podle toho, jedná-li se o změnu koncentrace produktu reakce nebo látek do reakce vstupujících za dobu dt .

Základní pojmy reakční kinetiky

Vydeme-li z obecné reakční rovnice:



pak je možné reakční rychlost vyjádřit jako:

$$v = -1 / \alpha * dc_A / dt = -1 / \beta * dc_B / dt = 1 / \gamma * dc_C / dt = -1 / \delta * dc_D / dt$$

Základní pojmy reakční kinetiky

Z experimentálních dat vyplývá, že pro rychlost reakce platí:

$$v = k * c_A^\alpha * c_B^\beta$$

Konstanta k v uvedené rovnici je tzv. rychlostní konstanta dané reakce.

Je číselně rovna rychlosti reakce při jednotkové koncentraci reagujících látek.

Základní pojmy reakční kinetiky

Případ, kdy v soustavě probíhá pouze jediná chemická reakce je poměrně vzácný a tato reakce je označována jako reakce izolovaná.

Mnohem častěji probíhá v soustavě několik reakcí současně - jejich soubor je označována jako reakce současné neboli simultánní.

Patří sem například reakce zvrátané, bočné, následné a řetězové.

Jen málo reakcí probíhá skutečně podle mechanismu, který je naznačen úhrnnou rovnicí.

Ve skutečnosti se jedná ve většině případů o soubor elementárních reakcí, jejichž souhrnný průběh taková rovnice vyjadřuje.

Základní pojmy reakční kinetiky

Součet exponentů ($\alpha + \beta$) v rovnici pro reakční rychlost v udává tzv. souhrnný řád reakce.

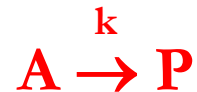
Hodnota α udává řád vzhledem ke složce A, β pak vzhledem ke složce B.

Tvar kinetické rovnice a její řešení pro izolovanou reakci prvního řádu:

Základní pojmy reakční kinetiky

Rychlost reakce prvního řádu je přímo úměrná první mocnině koncentrace jediné látky.

Jde-li o reakci typu:



Je její rychlost v dána výrazem:

$$v = - dc_A / dt = k * c_A$$

pro integraci je třeba tento výraz upravit.

Základní pojmy reakční kinetiky

Položíme počáteční koncentraci látky A rovnu a , její koncentraci v čase t rovnou c_A a množství A zreagované za čas t v jednotce objemu označíme tvarem x .

Potom je tedy

$$c_A = a - x$$

a rovnici pro rychlost v můžeme upravit na tvar:

$$dx / dt = k * (a - x)$$

a integrovat v mezích od 0 do t a od 0 do x :

$$\int_0^x dx / (a - x) = k \int_0^t dt$$

Základní pojmy reakční kinetiky

Výsledkem je vztah:

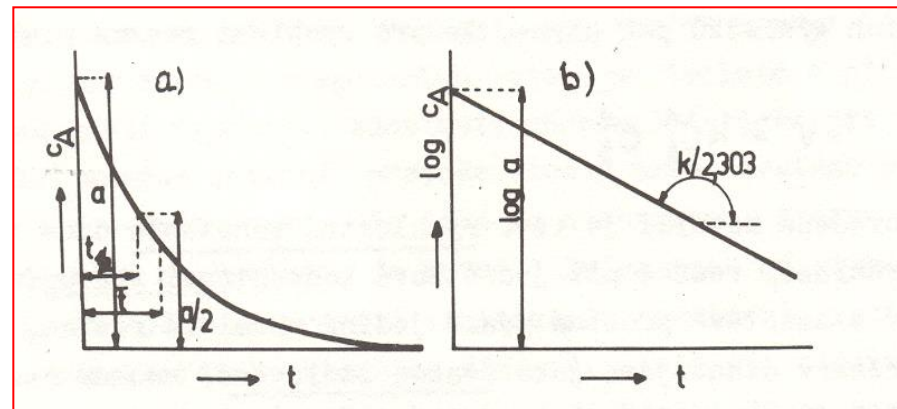
$$t = 1 / k * \ln a / (a - x) = 1 / k * \ln a / c_A$$

Z něho další úpravou dostaneme:

$$\ln c_A = \ln a - k * t$$

$$c_A = a * e^{-k * t}$$

e ... základ přirozených logaritmů



Grafickým vyjádřením této závislosti ke klesající exponenciála.

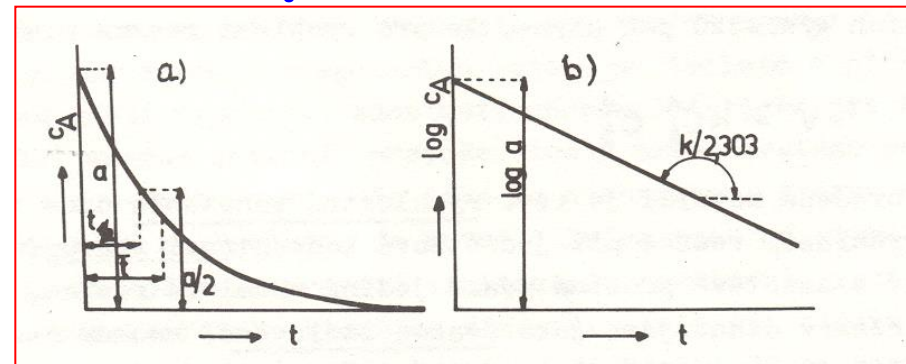
Základní pojmy reakční kinetiky

Poločas reakce $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = 0,693 / k$$

Z uvedeného výrazu plyne, že hodnota $t_{1/2}$ je nezávislá na počáteční koncentraci výchozí látky – **platí pouze u reakcí prvního řádu.**

Z definice rychlosti reakce vyplývá, že tečna k exponenciále (obr.) v kterémkoliv bodě udává okamžitou rychlost reakce v čase, daném časovou souřadnicí křivky.



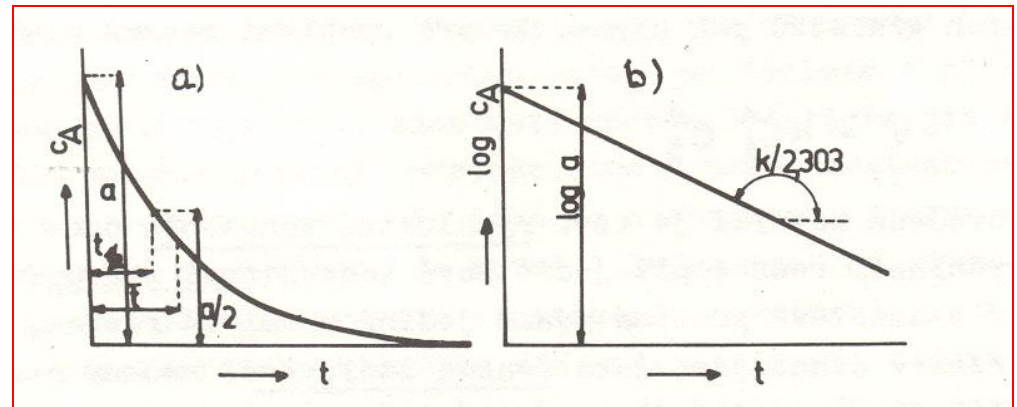
Základní pojmy reakční kinetiky

Rovnice pro závislost složení reakční směsi na čase je možno upravit tak, že ji zlogaritmujeme, převedeme přirozené logaritmy na dekadické a přepíšeme do tvaru:

$$\log c_A = -k * (t / 2,303) + \log a$$

Vyneseme-li do grafu $\log c_A$ proti času (obr.) získáme lineární závislost.

Ze směrnice této závislosti je možné vypočítat hodnotu rychlostní konstanty $[s^{-1}]$.



Základy chemické kinetiky

Formulování a ověření mechanismu chemických reakcí obecně a tedy i v atmosféře vychází ze studia reakční kinetiky.

Pro obecnou reakci reaktantů A, B, .. vedoucí k produktům Y:



je rychlost reakce vyjádřena časovou změnou koncentrace (látkových množství v daném objemu) látek účastnících se reakce:

$$-1 / a * dc_A / dt = -1 / b * dc_B / dt = \dots = \\ -1 / x * dc_X / dt = -1 / y * dc_Y / dt = -1 / z * dc_Z / dt$$

kde:

c_A ... koncentrace látky A,

c_B ... koncentrace látky B atd.

a, b, ..x, y, z stechiometrické faktory

Základy chemické kinetiky

Pro úbytek koncentrace látky A platí:

$$dc_A / dt = -k * c_A^a * c_B^b * c_C^c * c_D^d$$

kde:

k ... rychlostní konstanta.

Řád chemické reakce se rovná součtu exponent koncentrací ve výrazu pro rychlost chemické reakce.

Základy chemické kinetiky

Naproti tomu **molekularita reakcí** vystihuje **elementární reakční mechanismus**:

Monomolekulární (\sim reakce prvního řádu):



$$dc_A / dt = -k * c_A$$

Rychlostní konstanta má rozměr $[s^{-1}]$.

Integrace vede ke vztahu:

$$c_A = c_{A0} * \exp(-kt)$$

kde:

c_{A0} ... počáteční koncentrace

Základy chemické kinetiky

Pro poločas $t_{1/2}$, tj. dobu, kdy koncentrace reaktantů klesne na polovinu počáteční koncentrace, platí:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

Bimolekulární:



Integrace vede ke vztahu:

$$1 / (c_{A0} - c_{B0}) * \ln (c_{B0} * c_A / c_{A0} * c_B) = k * t$$

Rychlostní konstanta k má rozměr $[s^{-1} \cdot (\text{konc})^{-1}]$.

Základy chemické kinetiky

V případě, že $c_{B0} \gg c_{A0}$ pak dostáváme vztah pro reakci pseudo prvního řádu:

$$-\ln(c_A / c_{A0}) = c_{B0} * k * t$$

a pro poločas platí:

$$t_{1/2} = \ln 2 / (c_{A0} * k)$$

Bimolekulární reakce 2. řádu:



$$dc_A / dt = -k * c_A^2$$

Základy chemické kinetiky

Integrace vede ke vztahu:

$$(c_{A0} - c_A) / (c_{A0} * c_A) = k * t$$

Poločas reakce:

$$t_{1/2} = 1 / (c_{A0} * k)$$

Základy chemické kinetiky

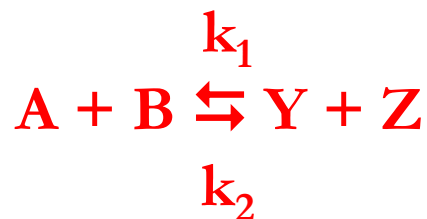
Přehled základních typů reakcí a vyjádření vztahů pro reakční rychlost:

Reakce	Typ	Rychlost reakce	Rozměr k
$A \rightarrow B + C$	Monomolekulární – rozklad	$- dc_A/dt = dc_B/dt = dc_C/dt = k_{uni} * t$	$[s^{-1}]$
$A \rightarrow B + B$	Monomolekulární – rozklad	$- dc_A/dt = -1/2 dc_B/dt = k_{uni} * t$	$[s^{-1}]$
$A + B \rightarrow C + D$	Bimolekulární reakce	$- dc_A/dt = - dc_B/dt = dc_C/dt = dc_D/dt = k_{bim} * c_A * c_B$	$[cm^3.molekula^{-1}.s^{-1}]$
$A + A \rightarrow B + C$	Bimolekulární reakce	$-1/2 dc_A/dt = dc_B/dt = dc_C/dt = k_{bim} * c_A^2$	$[cm^3.molekula^{-1}.s^{-1}]$
$A + B + M \rightarrow C + D + M$	Termolekulární reakce	$- dc_A/dt = - dc_B/dt = dc_C/dt = k_{ter} * c_A * c_B * c_M$	$[cm^6.molekula^{-1}.s^{-1}]$
$A + A + M \rightarrow B + M$	Termolekulární reakce	$-1/2 dc_A/dt = - dc_B/dt = k_{ter} * c_A^2 * c_M$	$[cm^6.molekula^{-1}.s^{-1}]$

Chemické rovnováhy

Mobilní rovnováha a zákon Guldbergův - Waagův

Vratné reakce - probíhají současně oběma směry:



Výsledná rychlost přeměny výchozích látek A a B na produkty Y a Z je dána součtem rychlostí reakcí v obou směrech.

Chemické rovnováhy

Vedle termínu poločas reakce se k jednoduchému charakterizování reaktivity daného reaktantu užívá často termín **doba života**.

Doba života je definována jako doba, za kterou koncentrace reaktantu klesne na $1/e$ jeho počáteční koncentrace v důsledku příslušné reakce.

Chemické rovnováhy

Pro reakce s kinetikou prvního řádu je tedy doba života rovna převrácené hodnotě rychlostní konstanty:

$$t = 1 / k \text{ nebo } = 1 / c_{A0} * k$$

Zatímco tedy **doba setrvání** komponenty v atmosféře je výsledkem jak chemických, tak zejména transportních pochodů, **doba života** je výsledkem chemické reakce příslušného reaktantu.

Chemické rovnováhy

Rychlostní konstanty k jsou konstantní vzhledem ke koncentraci reaktantů, ale závisí na teplotě a v případě, že reakce vede ke změně objemu, i na tlaku.

Pro závislost k na teplotě platí **Arrheniova rovnice**:

$$k = k_0 * \exp (- E_0 / R * T)$$

Kde:

k_0 ... frekvenční faktor

R univerzální plynová konstanta

T absolutní teplota

E_0 ... aktivační energie (minimální energie, kterou musí mít molekuly, aby po jejich vzájemné srážce došlo k chemické reakci)

Chemické rovnováhy

Chemické reakce v atmosféře představují vesměs soustavy vzájemně provázaných řetězových reakcí.

Počátečním dějem řetězových reakcí jsou iniciační reakce.

Při iniciační reakci vznikají fotolýzou, termickým rozkladem atd. reaktivní fragmenty molekul – radikály.

Příčinou velké reaktivity volných radikálů je přítomnost jednoho případně více nepárových elektronů v jejich struktuře.

Iniciace je následována propagačními reakcemi, při kterých se radikálové částice přeměňují na jiné radikály a velmi často jejich další reakce vedou k obnově původního radikálu vzniklého iniciační reakcí.

Řetězové reakce jsou ukončovány terminačními kroky, při které vzájemné reakce radikálů vede ke stabilním, či kvazistabilním, nereaktivním produktům.

Katalýza

Katalyzátor – ovlivňuje reakční rychlost, reakcí se nespotřebovává, nezahrnuje se do výsledné rovnice.

Mohou urychlit chemickou reakci, která by bez nich probíhala velmi pomalu nebo nepozorovatelně.

Reakce bez katalýzy:



Za přítomnosti katalyzátoru:



Katalýza

Úlohou katalyzátoru je snížení aktivační energie obou dílčích reakcí s katalyzátorem ve srovnání s reakcí nekatalyzovanou.

Druhou význačnou vlastností katalyzátoru je jeho neschopnost ovlivnit chemickou rovnováhu.

Rozlišujeme:

- ↪ katalýzu homogenní (katalyzátor i reagující látka jsou v téže fázi)
- ↪ katalýzu heterogenní (kontaktní – katalyzátor je tuhá látka v reakční směsi plynné nebo kapalně)

Enzymové reakce

Enzymy představují nejpočetnější a nejvíce specializovanou skupinu bílkovin – katalyzátory chemických reakcí v živých organismech – biokatalyzátory biochemických přeměn v organismu.

Enzymy, podobně jako všechny ostatní bílkoviny, mohou být rozděleny podle svého chemického složení na **jednoduché a složené**.

U jednoduchých enzymů je katalytická aktivita spojená pouze se strukturou bílkovinné enzymové molekuly.

U složených enzymů je pro aktivitu nutná nebílkovinná složka – **kofaktor**.

Kofaktorem může být kovový ion nebo složitější organická molekula, zvaná **koenzym**.

Enzymové reakce

Teorie vzniku komplexu enzym – substrát

Substrát se váže na odpovídající aktivní centrum bílkovinné části enzymu a tento komplex se aktivuje.

V aktivovaném stavu pak dochází k přeskupení vazeb uvnitř molekuly substrátu a uvolňuje se vazba, která má být rozštěpena.

Pro studium enzymových reakcí jsou použitelné obecné principy reakční kinetiky.

Tyto reakce se však na rozdíl od reakcí neenzymových vyznačují jedním důležitým rysem – jevem saturace substrátu.

Enzymové reakce

Při nízkých koncentracích substrátu je rychlost reakce úměrná koncentraci substrátu a reakce je vzhledem k němu prvního řádu.

Avšak při vzrůstající koncentraci substrátu se rychlost reakce zmenšuje až posléze se stane na koncentraci substrátu nezávislá.

V této oblasti je reakce vzhledem k substrátu nultého řádu a enzym je substrátem nasycen.

Michaelis a Mentenová – na základě saturačního efektu vypracovali obecnou teorii kinetiky enzymových reakcí.

Enzymové reakce

Rovnice Michaelise – Mentenové:

$$v = - (V_{\max} * c_s) / (K_M + c_s)$$

Rovnice vyjadřuje kvantitativní vztah mezi rychlostí enzymové reakce v a koncentrací substrátu c_s , jestliže je známa buď hodnota maximální rychlosti reakce V_{\max} nebo konstanta Michaelise a Mentenové K_M .

Tato konstanta je charakteristická pro každou dvojici enzym – substrát za daných podmínek – T , pH , složení směsi atd.

Číselně je rovna takové koncentraci substrátu, při níž je rychlost reakce právě rovna polovině maximální rychlosti, tedy $v = V_{\max} / 2$.

Michaelis-Menten enzymová kinetika

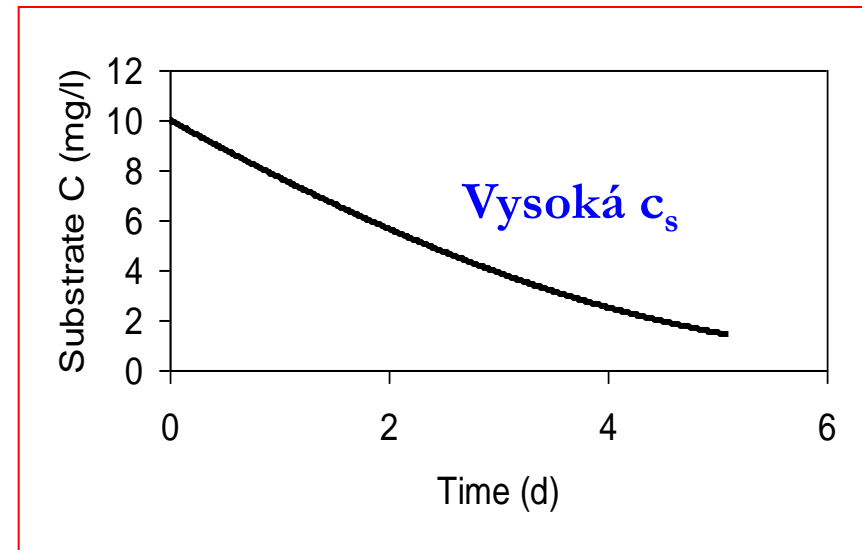
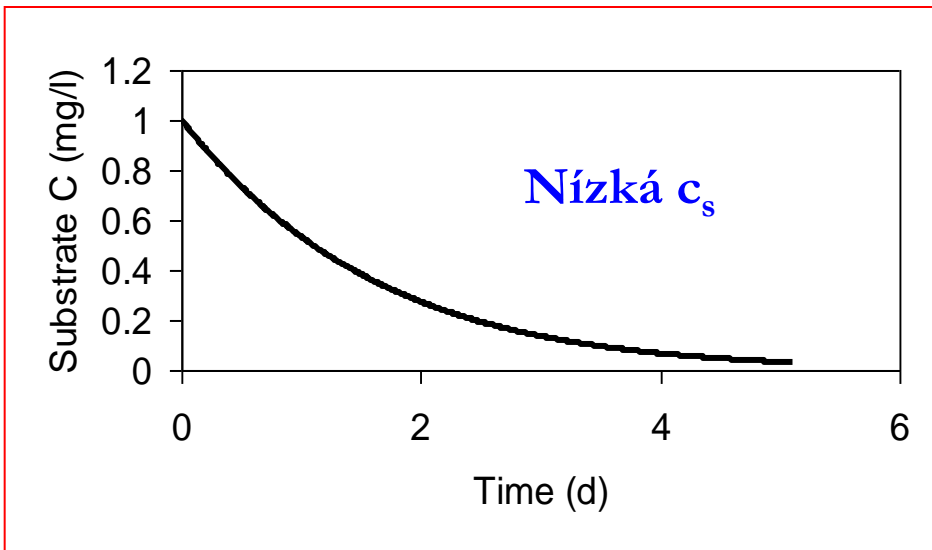
$$v = (V_{\max} * c_s) / (K_M + c_s)$$

$$c_s \ll K_M \quad dc_s/dt = -V_{\max} * c_s / K_M$$

$$c_s \gg K_M \quad dc_s/dt = -V_{\max}$$

Kinetika prvního řádu, exponenciála

Kinetika nultého řádu,
lineární



Enzymové reakce

Inhibitory – jejich přidavek může snížit rychlost enzymové reakce někdy až na nulu.

Enzymové jedy – působí na určitou chemickou funkční skupinu enzymu.

Inhibice:

- ↪ reverzibilní – inhibitor, jenž je v rovnováze s enzymem je možné odstranit například dialýzou
- ↪ irreverzibilní – nastává destrukce nebo modifikace více funkčních skupin enzymu a inhibitor nelze odstranit

Reverzibilní inhibice:

- ↪ kompetitivní – při strukturní podobnosti inhibitoru a enzymu
- ↪ nekompetitivní – má-li inhibitor stejnou afinitu k enzymu i ke komplexu enzym – substrát.

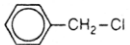
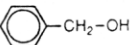
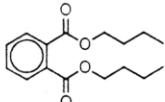
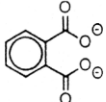
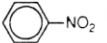
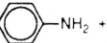
Chemické transformační reakce

Procesy – reakce, kdy dochází k zániku chemických vazeb a vznikají vazby nové:

- ↪ **abiotické (bez zprostředkování živými organismy) – výsledkem je jiná látka:**
- chemické (redox, hydrolýza),
 - fotochemické:
 - přímá fotolýza (přímá absorpce světla)
 - nepřímá fotolýza (reakce s vysoce reaktivními částicemi – volné radikály, singletový kyslík)
- ↪ **biotické:**
- biologicky zprostředkované (mikrobiální degradace) – může docházet k mineralizaci v prostředí.

Chemické transformační reakce

TABLE 12.1 Examples of Environmentally Relevant Chemical Reactions

Reactants	Products	Equation Number
Nucleophilic substitution		
 Benzyl chloride	$+ \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$  Benzyl alcohol	(12-1)
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ Methyl bromide	$\longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}^\oplus + \text{Br}^\ominus$ Methanol	(12-2)
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{SH}^\ominus$ Methyl bromide	$\longrightarrow \text{CH}_3\text{SH} + \text{Br}^\ominus$ Methyl mercaptan	(12-3)
Elimination		
$\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CHCl}_2 + \text{OH}^\ominus$ 1,1,2,2-Tetrachloroethane	$\longrightarrow \text{ClHC}=\text{CCl}_2 + \text{Cl}^\ominus + \text{H}_2\text{O}$ Trichloroethene	(12-4)
Ester hydrolysis		
 Dibutyl phthalate	$+ 2 \text{OH}^\ominus \longrightarrow$  Phthalate	(12-5)
	$+ 2 \text{HO}-\text{C}_4\text{H}_9$ Butanol	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ Parathion	$+ \text{OH}^\ominus \longrightarrow$ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})-\text{O}^\ominus + \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ <i>O,O</i> -Diethyl-thiophosphoric acid <i>p</i> -Nitrophenol	(12-6)
Oxidation		
$2 \text{CH}_3\text{SH} + 1/2 \text{O}_2$ Methyl mercaptan	$\longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ Dimethyl disulfide	(12-7)
Reduction		
 Nitrobenzene	$+ \text{"reduced species"} + 6\text{H}^\oplus \longrightarrow$  Aniline	(12-8)

Chemické transformační reakce

Transformace polutantů v prostředí:

- ↪ probíhá jedna nebo více reakcí dané látky za daných environmentálních podmínek a jaké jsou reakční produkty ?
- ↪ jaká je kinetika různých reakcí ?
- ↪ jaký je vliv důležitých environmentálních proměnných jako je teplota, pH, redox podmínky, iontová síla, přítomnost jistých rozpuštěných látek nebo koncentrace a typ tuhých fází na chování dané látky během transformačního procesu ?

Pro zodpovězení těchto otázek potřebujeme znát **reakční mechanismus, kterým je látka transformována.**

Chemické transformační reakce

Reakční mechanismus – sled elementárních molekulárních změn popisujících sekvence během kterých jsou trhány vazby ve výchozí látce a současně vznikají vazby nové, což vede ke vzniku reakčních produktů.

Z experimentálních dat nebo z analogií reaktivity látek podobné struktury odvozujeme empirický rychlostní zákon pro transformaci dané látky.

Rychlostní zákon je matematická funkce (diferenciální rovnice) popisující rychlost přeměny látky jako funkci koncentrací (lépe aktivit) různých látek podílejících se na reakci – popis na makroskopické úrovni.

Pro molekulární transformační reakce ve vodním prostředí často užíváme **nekonečně zředěný stav** jako referenční stav pro rozpuštěné látky a předpokládáme, že $\gamma = 1$.

Chemické transformační reakce

Koncentrace chemických látek může být definována pomocí:

- ↪ kinetických dějů,
- ↪ rovnovážných rychlostí hlavních procesů působících na látku v dané lokalitě.

Popis všech hlavních cest transportu a transformací látky a jejich metabolitů je funkcí času a místa.

Koncentrace látky a rychlosti jejich ztrát v určitém místě a čase závisí na distribučních procesech.

Pro každý proces existuje kvantitativní poměr mezi chemickými a environmentálními vlastnostmi.

Chemické transformační reakce

Reakční kinetika:

- reakce prvního řádu:

Rychlostní konstanta 1. řádu

$$d[A] / dt = -k * [A]$$

Integrací od $[A] = [A]_0$ v čase $t=0$ do $[A] = [A]_t$ v čase $t=t$:

$$[A]_t = [A]_0 * e^{-kt}$$

Poločas života reakce 1. řádu:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = 0,693 / k$$

Chemické transformační reakce

Reakční kinetika:

- reakce druhého řádu:

$$d[A] / dt = - k' * [A] * [B]$$

$t_{1/2}$ pro ztrátu látky A = $\ln 2 / k' * [B]$

Chemické transformační reakce

Nereduktivní chemické reakce zahrnující nukleofilní skupinu

Kovalentní vazby mezi dvěma atomy s různou elektronegativitou (C a X, C a O..) jsou polární – jeden atom má parciální kladný náboj - nedostatek elektronové hustoty, přitahuje elektrony nebo částice s nadbytkem elektronové hustoty – elektronakceptorní, elektrofilní centrum, druhý má parciální záporný náboj – nadbytek elektronové hustoty, elektrondonorní, nukleofilní centrum.

V prostředí se více vyskytují nukleofily, reaktivní elektrofilny mají krátkou dobu života, reakce organických sloučenin s takovými reagenty jsou většinou indukovány světlem nebo se jedná o reakce probíhající v živých organismech.

V prostředí je nejdůležitějším nukleofilem voda.

Hydrolýza

Hydrolýza - reakce, ve které molekula vody (nebo hydroxidový ion) nahrazují atom nebo skupinu atomů přítomné v organické molekule – velice důležitý proces v přírodních vodách.

Látka je při hydrolýze **transformována na polárnější produkt**, jež má zcela odlišné vlastnosti a také odlišné environmentální chování než výchozí látka.

Produkt hydrolýzy je většinou méně „environmentálně problémový“ než výchozí látka (to nemusí být pravda v případě, že nukleofilem je jiná látka než voda).

Hydrolýza

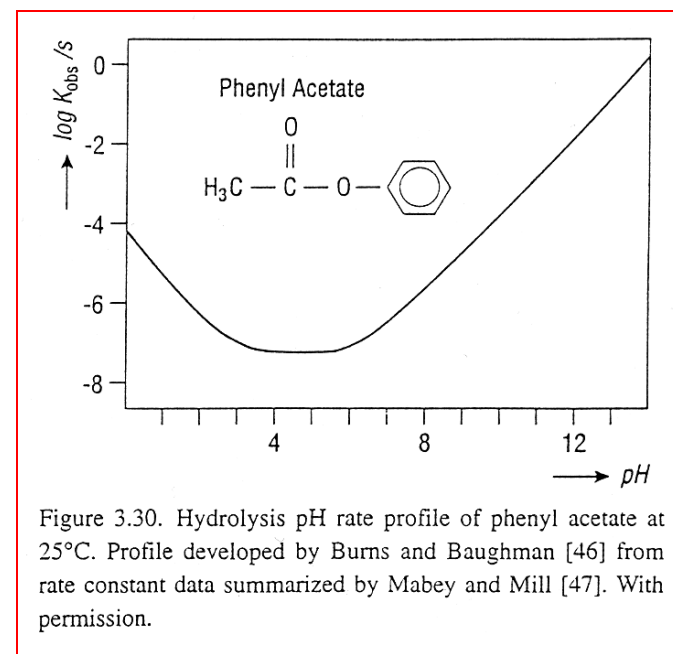
Hydrolytické reakce obvykle vykazují větší hodnotu - ΔG – to prakticky znamená, že hydrolýza a další reakce s nukleofily probíhají prakticky jen jedním směrem – **považujeme je za irreversibilní.**

Běžné hodnoty pH přírodních vod:

- ↪ atmosférické – 5-6
- ↪ povrchové – 5-9
- ↪ půdní – 4-10

Příklady:

- ↪ hydrolýza R-X – není funkcí pH
- ↪ hydrolýza RCOX (kysele/bazicky katalyzovaná) – minimum při pH = 4-5



Hydrolýza

Katalýza H_3O^+ a/nebo OH^- - rychlost hydrolýzy:

$$R = - dC / dt = K_h * [A] = K_a * [\text{H}^+] * [A] + K_b * [\text{OH}^-] + K_w' * [\text{H}_2\text{O}] * [A]$$

Konstanta
hydrolýzy (1. řád)
při daném pH

Rychlostní
konstanta reakce 2.
řádu pro kyselou
katalyzovanou
reakci

Rychlostní
konstanta reakce 2.
řádu pro bazickou
katalyzovanou
reakci

Rychlostní konstanta
reakce 2. řádu při
neutrální reakci
sloučeniny s vodou

Poločas života:

$$t_{1/2} = 0,693 / k_h$$

Příklady:

RCOX: $\text{ClCH}_2\text{COOCH}_3$ – 38 min.

$\text{CH}_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ – 140 roků

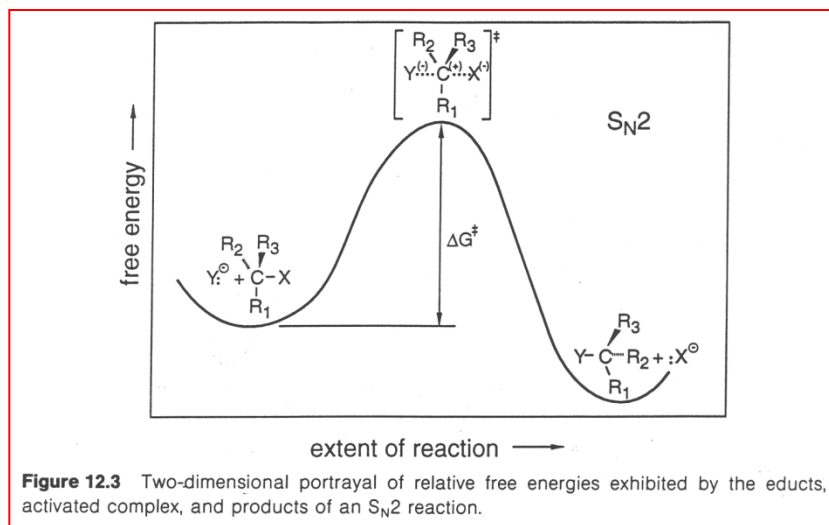
Pesticidy: parathion (pH=7,4; 20 °C) – 130 dnů

Organické funkční skupiny

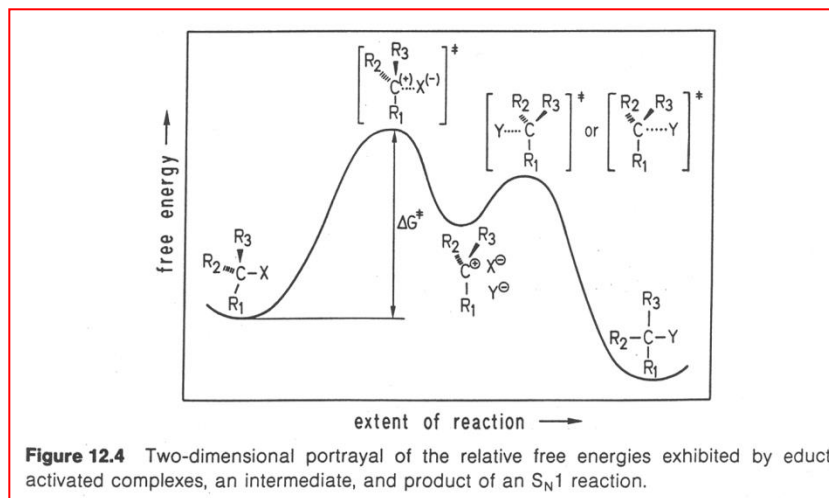
Všeobecně odolné vůči hydrolýze	Potenciálně vhodné pro hydrolýzu
Alkány	Alkylhalogenidy
Alkény	Amidy karboxylových kyselin
Alkiny	Alkylaminy
Aromáty, bifenyly	Karbamáty
PAHs	Estery karboxylových kyselin
Halogen aromáty/PCBs	Epoxidy
Dieldrin/aldrin	Nitrily karboxylových kyselin
Nitroaromáty	Estery kyselin fosforečné
Arylaminy	Estery kyseliny sírové
Alkoholy	
Fenoly	
Glykoly	
Ethery	
Aldehydy	
Ketony	
Karboxylové kyseliny	
Sulfokyseliny	

Nukleofilní náhrada halogenů na nasyceném uhlíkovém atomu

S_N2 mechanismus



S_N1 mechanismus



Hydrolýza

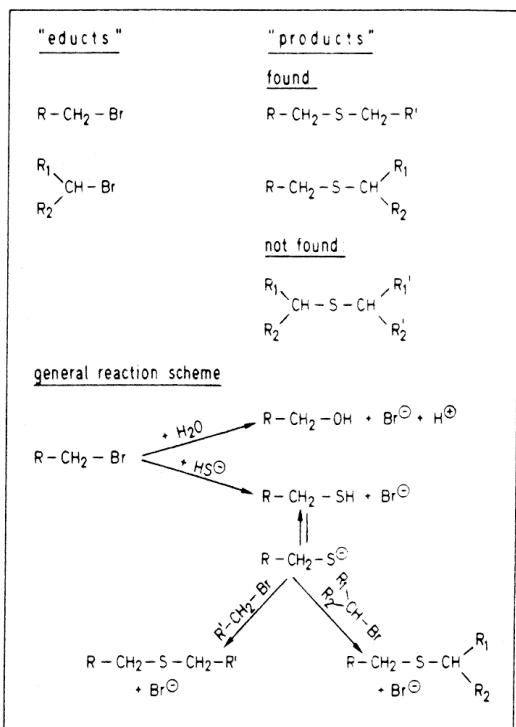


Figure 12.6 Alkyl bromides leaked into groundwater and thioethers found several years later; the reaction scheme shown can account for the products seen (for details, see Schwarzenbach et al., 1985).

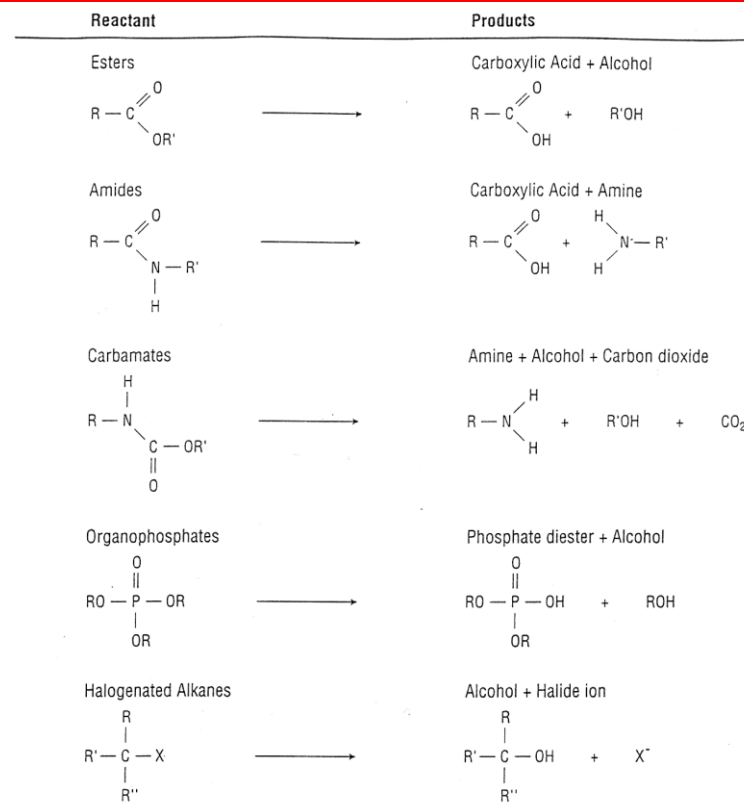


Figure 3.29. Some examples of hydrolytically unstable chemicals and the products formed by hydrolysis (R, R', R'' represents an aromatic ring or aliphatic chain and X is a halogen atom).

Hydrolýza

Hydrolytické reakce kyselých derivátů - kyselá katalyzovaná

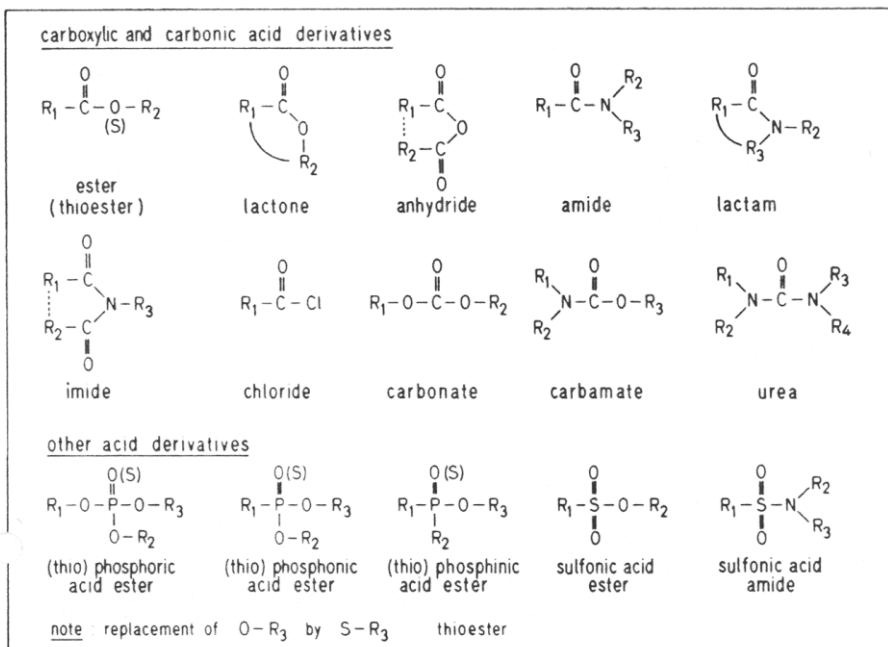


Figure 12.7 Examples of acid derivatives.

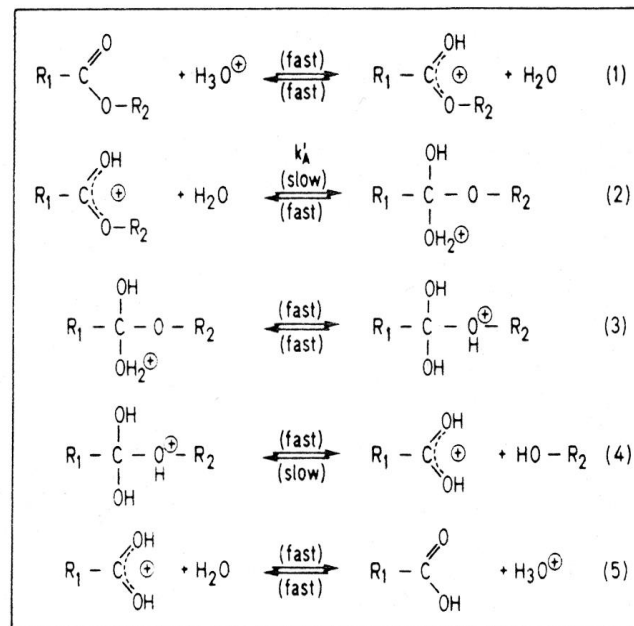


Figure 12.10 Reaction scheme for the acid-catalyzed hydrolysis of carboxylic acid esters.

Hydrolýza

Hydrolytické reakce kyselých derivátů - bazicky katalyzovaná, neutrální hydrolýza esterů karboxylových kyselin

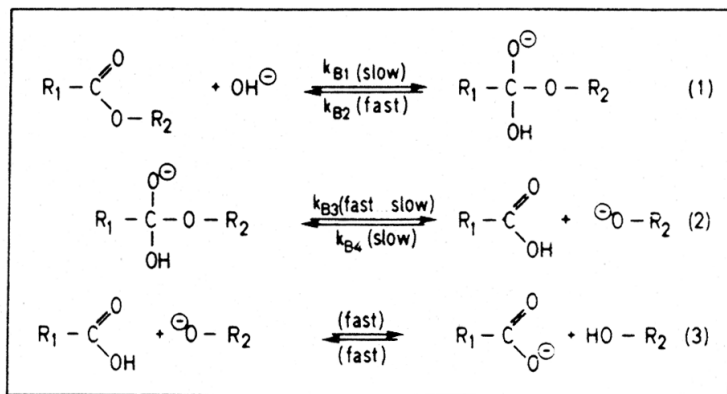


Figure 12.11 Reaction scheme for the base-catalyzed hydrolysis of carboxylic acid esters.

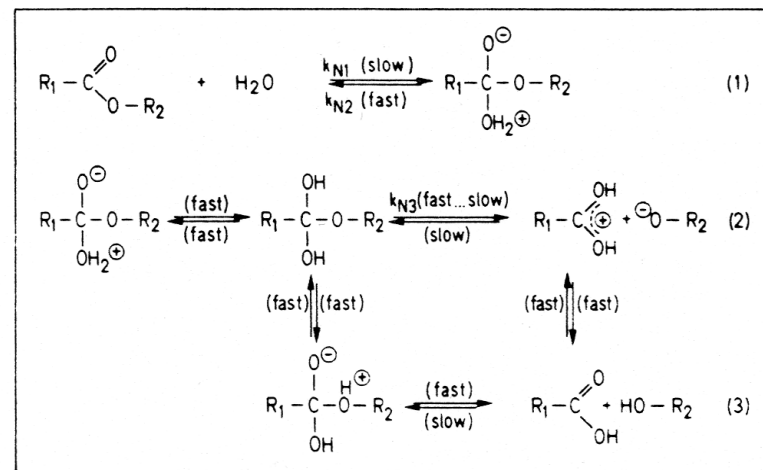


Figure 12.12 Reaction scheme for the neutral hydrolysis of carboxylic acid esters.

Hydrolýza

Hydrolytické reakce kyselých derivátů Bazicky katalyzovaná hydrolýza karbamátů

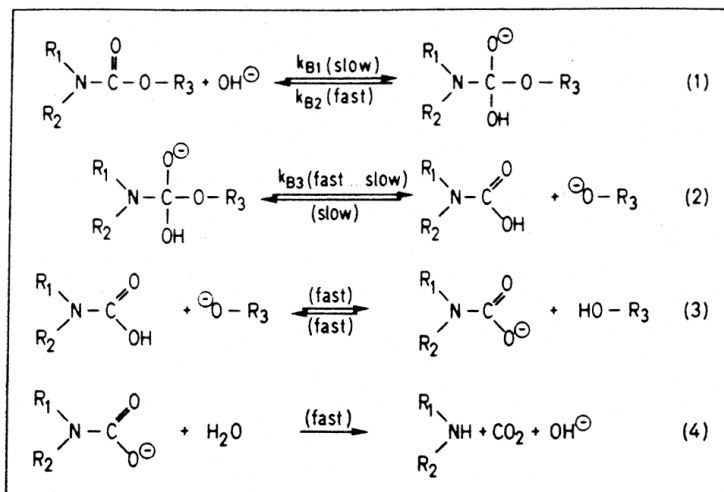


Figure 12.13 Reaction scheme for the base-catalyzed hydrolysis of carbamates when the mechanism involves a tetrahedral intermediate.

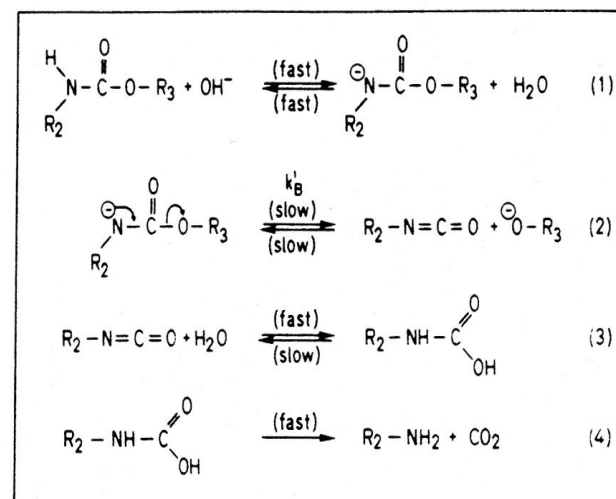


Figure 12.15 Reaction scheme for the base-catalyzed hydrolysis of carbamates when the mechanism involves an elimination step.

Oxidační a redukční reakce - oxidace

Proces, ve kterém elektrodeficitní částice (oxidant) přijímá elektrony od látky, jež je oxidována.

Příklady oxidantů za přítomných za environmentálních podmínek v dostatečně vysokých koncentracích a reagujících rychle s organickými látkami:

- ↪ alkoxy radikály (RO•)
- ↪ peroxy radikály (ROO•)
- ↪ hydroxylové radikály (OH•)
- ↪ singletový kyslík ($^1\text{O}_2$)
- ↪ ozon (O_3)

Oxidační a redukční reakce - oxidace

Většina těchto oxidantů je přímo nebo nepřímo generována z látek po interakci ze slunečním zářením přes excitovaný stav molekuly (**fotochemická excitace**).

Oxidace je hlavní transformační proces pro většinu organických látek v troposféře a také způsobuje transformací různých mikropolutantů v povrchových vodách.

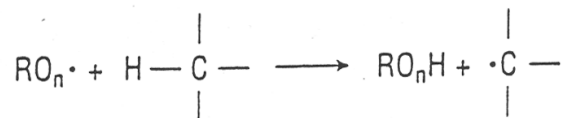
Oxidace

Většina radikálových oxidantů vykazuje podobný chemismus pro alifatické a aromatické struktury – čtyři nejběžnější procesy jsou:

- ↪ přenos H-atomu
- ↪ adice na dvojnou vazbu
- ↪ adice OH• na aromatické sloučeniny
- ↪ přenos atomu O z RO₂• radikálu na nukleofilní částice

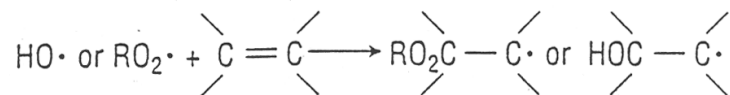
Oxidace

(1) H-atom transfer



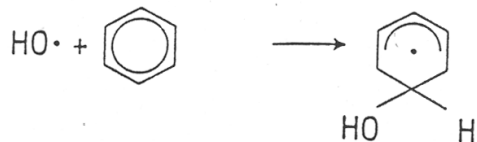
R = alkyl or H; n = 1 or 2

(2) Addition to double bonds



R = alkyl or H

(3) HO· addition to aromatics



(4) RO₂· transfer of O-atoms to certain nucleophilic species



Figure 3.31. The general reaction pathways for environmental oxidation. From Mill [49]. With permission.

Oxidace

Rychlost oxidace:

$$R_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} * [\text{C}] * [\text{OX}]$$

Kde:

R_{ox} – rychlost oxidace látky C [$\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$]

k_{ox} – specifická rychlostní konstanta druhého řádu při dané teplotě [$\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$]

[C] – molární koncentrace látky C

[OX] – molární koncentrace oxidantu

Table 3.10. Half-lives (d) for tropospheric oxidation of various classes of organic compounds in the northern hemisphere

Alkanes	1 - 10
Alcohols	1 - 3
Aromatics	1 - 10
Olefins	0.06 - 1
Halomethanes	100 - 47,000

TABLE 12.15 Examples of Some Simple Redox Reactions That May Occur Chemically in the Environment^a

Oxidized Species	Reduction ⇌ Oxidation	Reduced Species	Equation Number
<i>Change in oxidation state of carbon atom(s)</i>			
$R-COOH + 2H^{\oplus} + 2e^{-}$	←	$R-CHO + H_2O$	(12-72)
$O=C_6H_4=O + 2H^{\oplus} + 2e^{-}$	⇌	$HO-C_6H_4-OH$	(12-73)
$-C-X \text{ (X=Cl, Br, I)} + H^{\oplus} + 2e^{-}$	→	$-C-H + X^{\ominus}$	(12-74)
$-C-C- \text{ (X=Cl, Br, I)} + 2e^{-}$	→	$>C=C< + 2X^{\ominus}$	(12-75)
$2-C-X \text{ (X=Cl, Br, I)} + 2e^{-}$	→	$-C-C- + 2X^{\ominus}$	(12-76)
<i>Change in oxidation state of nitrogen atom(s)</i>			
$R-C_6H_4-X-NO_2 + 6H^{\oplus} + 6e^{-}$	⇌	$R-C_6H_4-X-NH_2 + 2H_2O$	(12-77)
$R-C_6H_4-X-N=N-C_6H_4-R + 2H^{\oplus} + 2e^{-}$	⇌	$R-C_6H_4-X-NH-NH-C_6H_4-R$	(12-78)
$R-C_6H_4-X-NH-NH-C_6H_4-R + 2H^{\oplus} + 2e^{-}$	⇌	$2 R-C_6H_4-X-NH_2$	(12-79)
<i>Change in oxidation state of sulfur atom(s)</i>			
$R-S-S-R + 2H^{\oplus} + 2e^{-}$	⇌	$2R-SH$	(12-80)
$R-S(=O)-R + 2H^{\oplus} + 2e^{-}$	⇌	$R-S-R + H_2O$	(12-81)

^aNote that some reactions are reversible (indicated by ⇌), whereas others are irreversible under environmental conditions. The dotted arrow indicates that, in principle, a reaction is possible, but no clear evidence exists showing that the reaction proceeds abiotically in the dark.

Oxidace

Redukce

Chemický proces, při kterém jsou elektrony přenášeny z elektrondonoru (reduktant) na látku, jež je redukována.

Příklady redukčních transformací:

- ↪ redukce 1,2-dihalogenalkánů železnatými ionty
- ↪ reduktivní dehalogenace HCB

Redukce

↪ redukce 1,2-dihalogenalkánů železnatými ionty

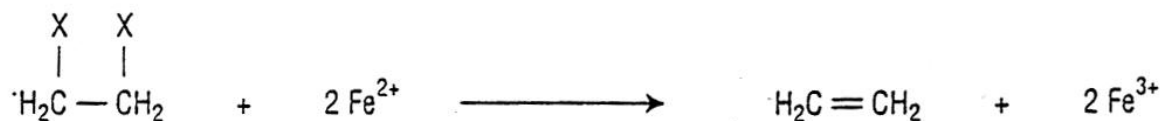
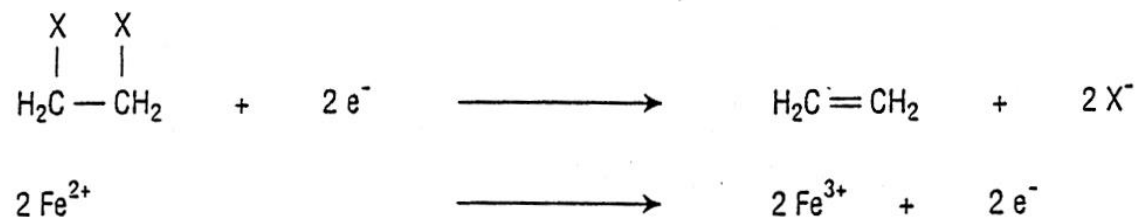
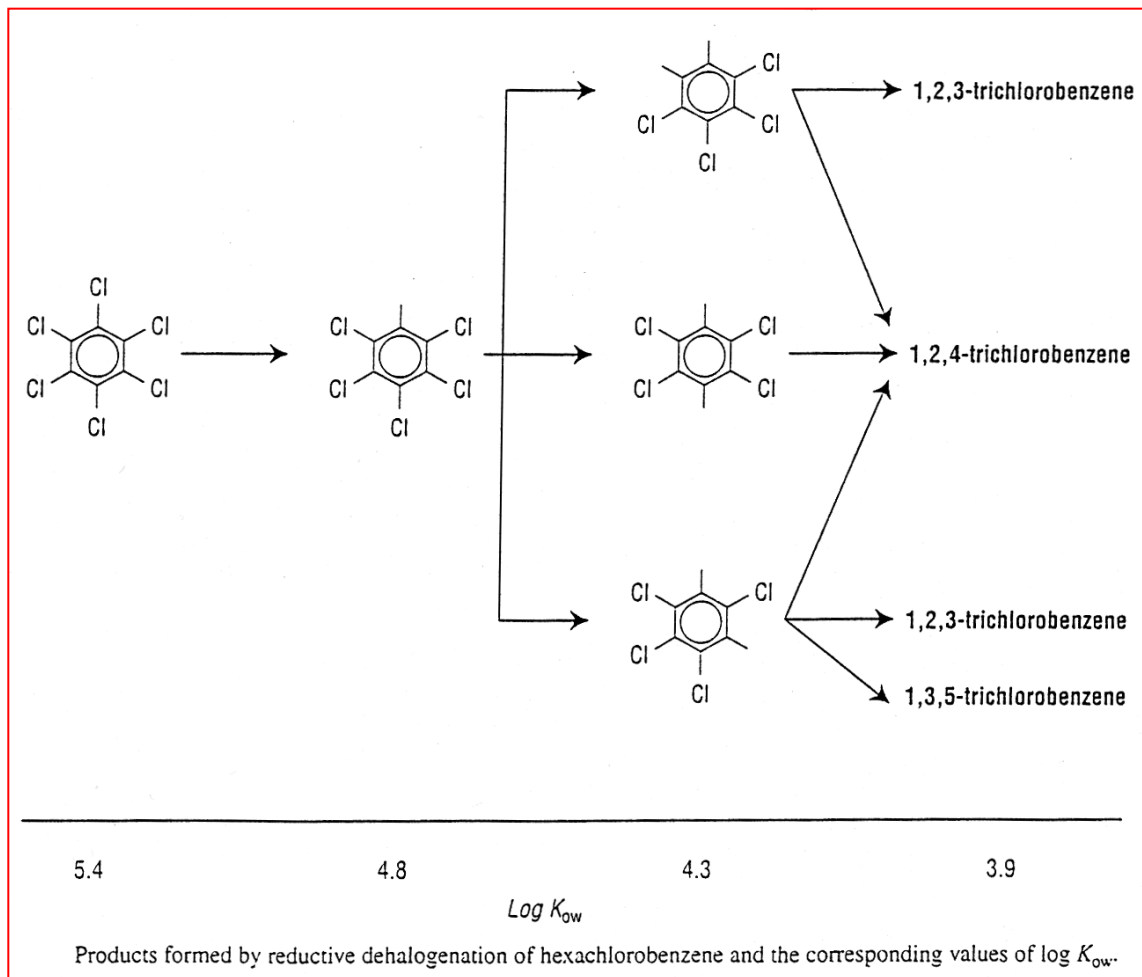


Figure 3.32. Example of a reductive transformation: electron transfer from Fe^{2+} to 1,2-dihalogen substituted ethane (X denotes a halogen atom).

Redukce

↪ reduktivní dehalogenace HCB



Redukce

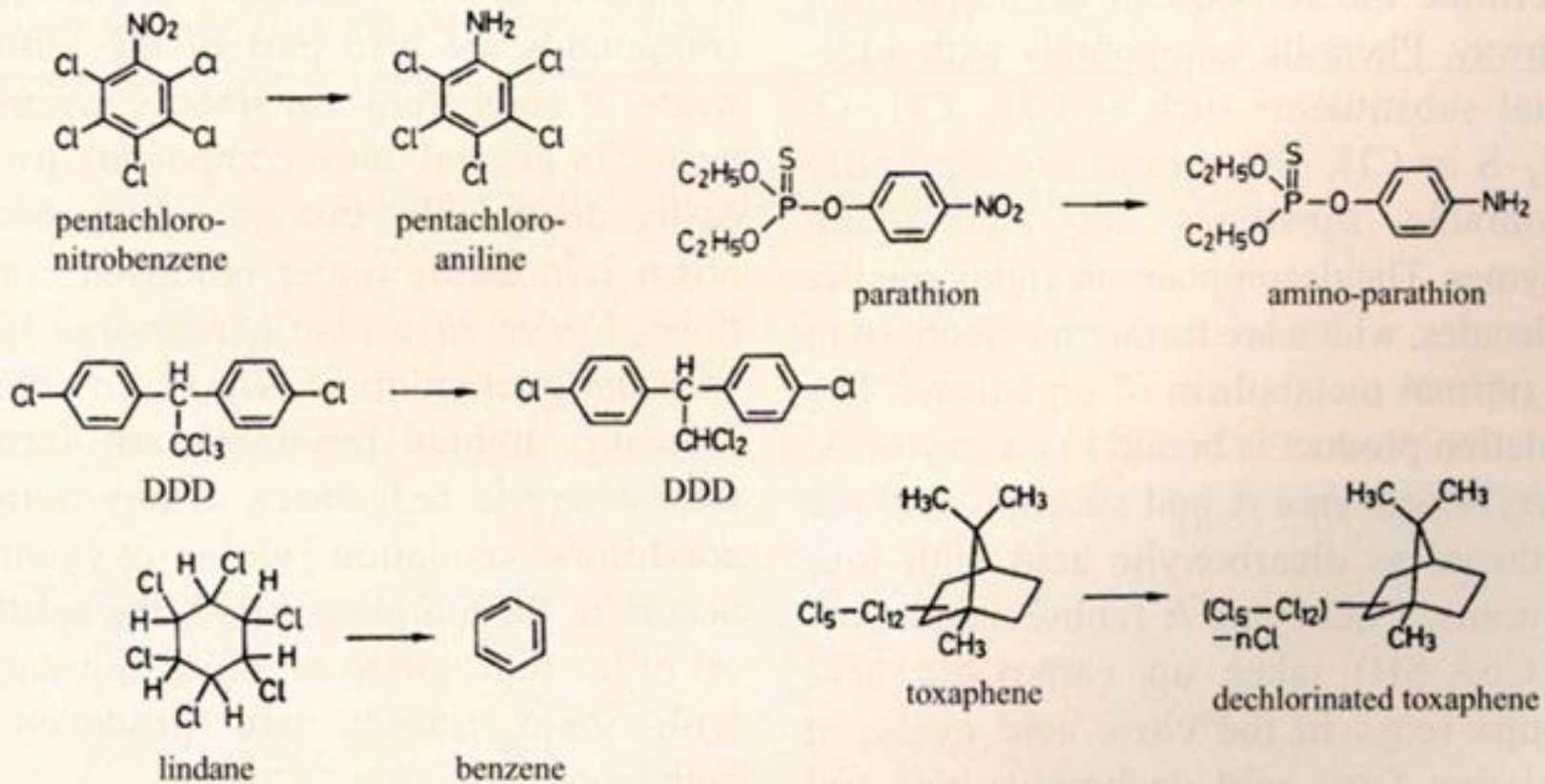
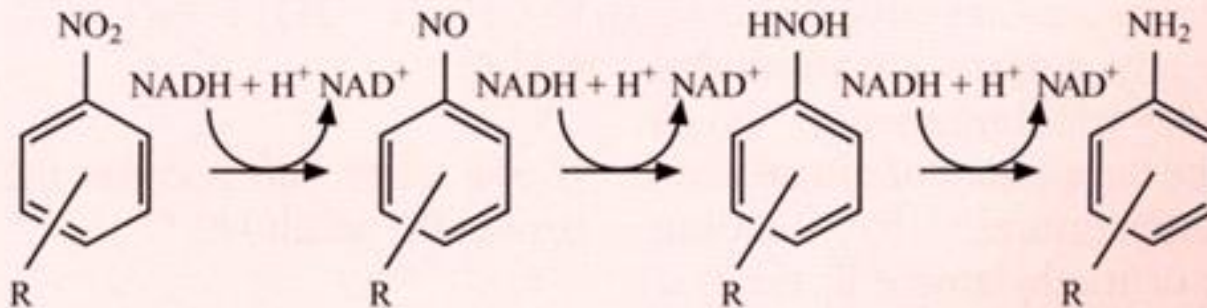
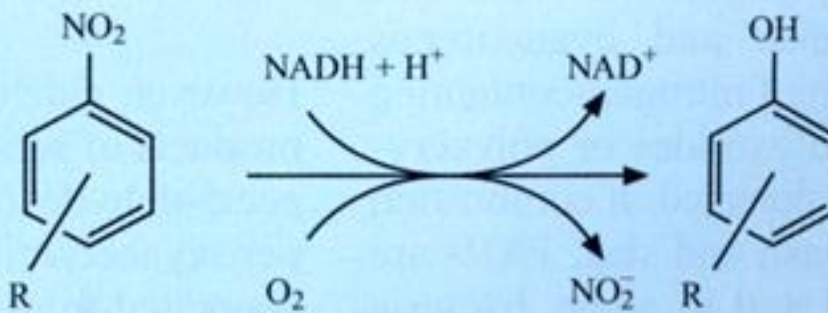


Figure 5.2.2 Reductive (anaerobic) reactions of xenobiotics

Redukce



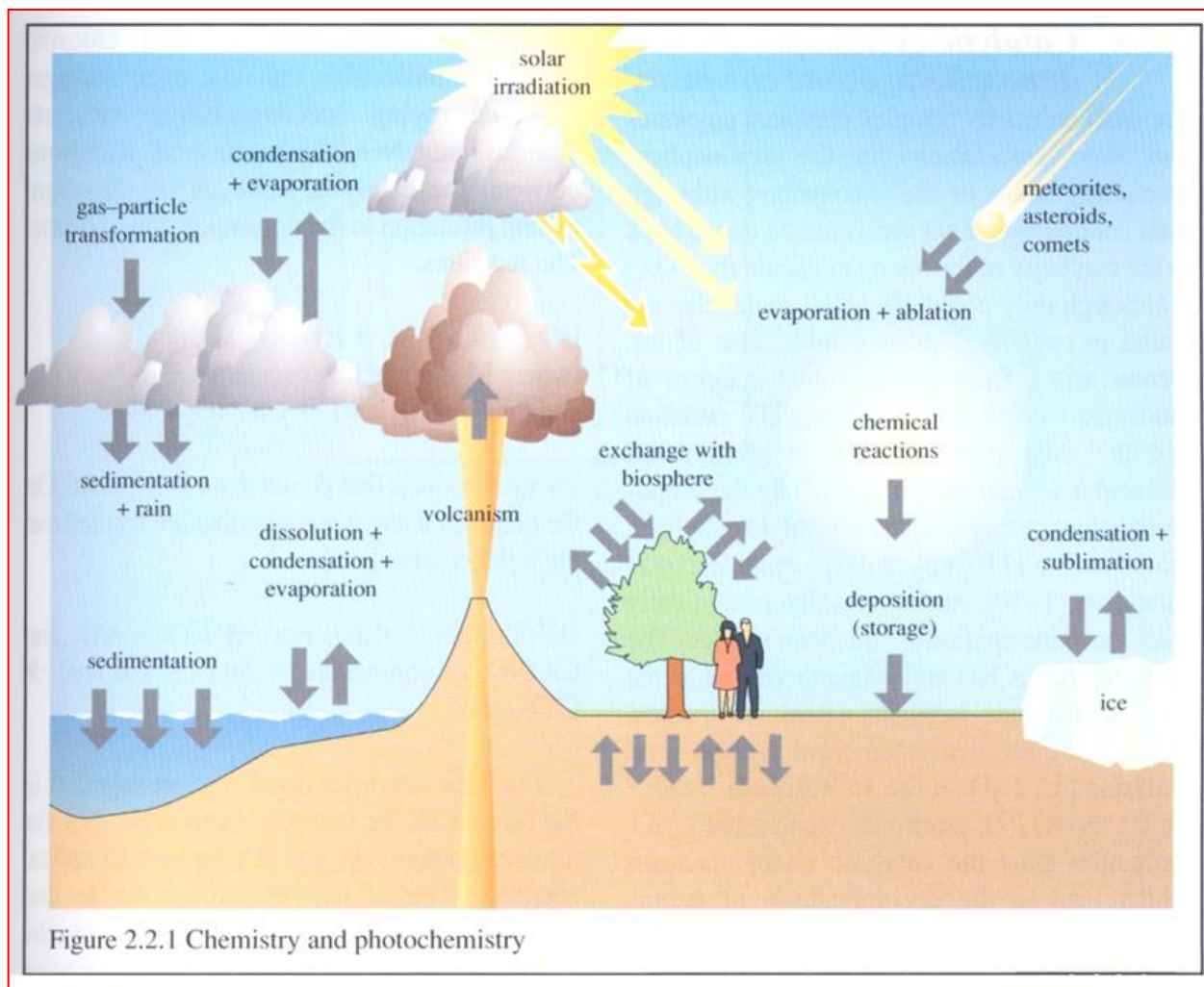
1. Reductive decomposition



2. Oxidative decomposition

Figure 5.2.4 Decomposition of aromatic nitro compounds

Fotochemické transformační procesy



Fotochemické transformační procesy

Zákony fotochemie

1. **Grotthus-Draper Law (1843):** Pouze světlo, jenž je absorbováno molekulou, může být účinné pro vznik fotochemických změn v molekule.
2. **Stark-Einstein-Bodenstein Law (1921):** Absorpce světla je jednokvantový proces, proto kvantový výtěžek primárního procesu F musí být jednotkový.

Fotochemické transformační procesy

Světlo

Část elektromagnetického záření viditelná lidským okem

Sluneční světlo

Část elektromagnetické radiačního spektra dopadající na zemský povrch, jenž je viditelná lidským okem:

- ↪ Ultrafialová
- ↪ Viditelná
- ↪ Infračervená

UV < přibližně 280-285 nm je absorbováno zemskou atmosférou hlavně ozónem O₃.

Základní pojmy

Excitace

- ↪ jeden nebo více atomů obsazují vyšší energetické hladiny
- ↪ důvod - absorpce energie $\geq \Delta E$ (rozdíl výchozího a excitovaného stavu)
- ↪ nadbytek E se mění v kinetickou energii atomu
- ↪ velmi krátký stav - metastabilní stavy
- ↪ hladiny s vyšší pravděpodobností \rightarrow delší (minuty-hodiny)

Ionizace

- ↪ extrémní případ excitace
- ↪ absorbovaná energie $\geq E_v$ (vazebná = ionizační energie = ionizační potenciál – energie potřebná k ionizaci atomu)
- ↪ elektron úplně opouští elektronový obal \rightarrow přebytek se mění v E_k elektronu

Základní pojmy

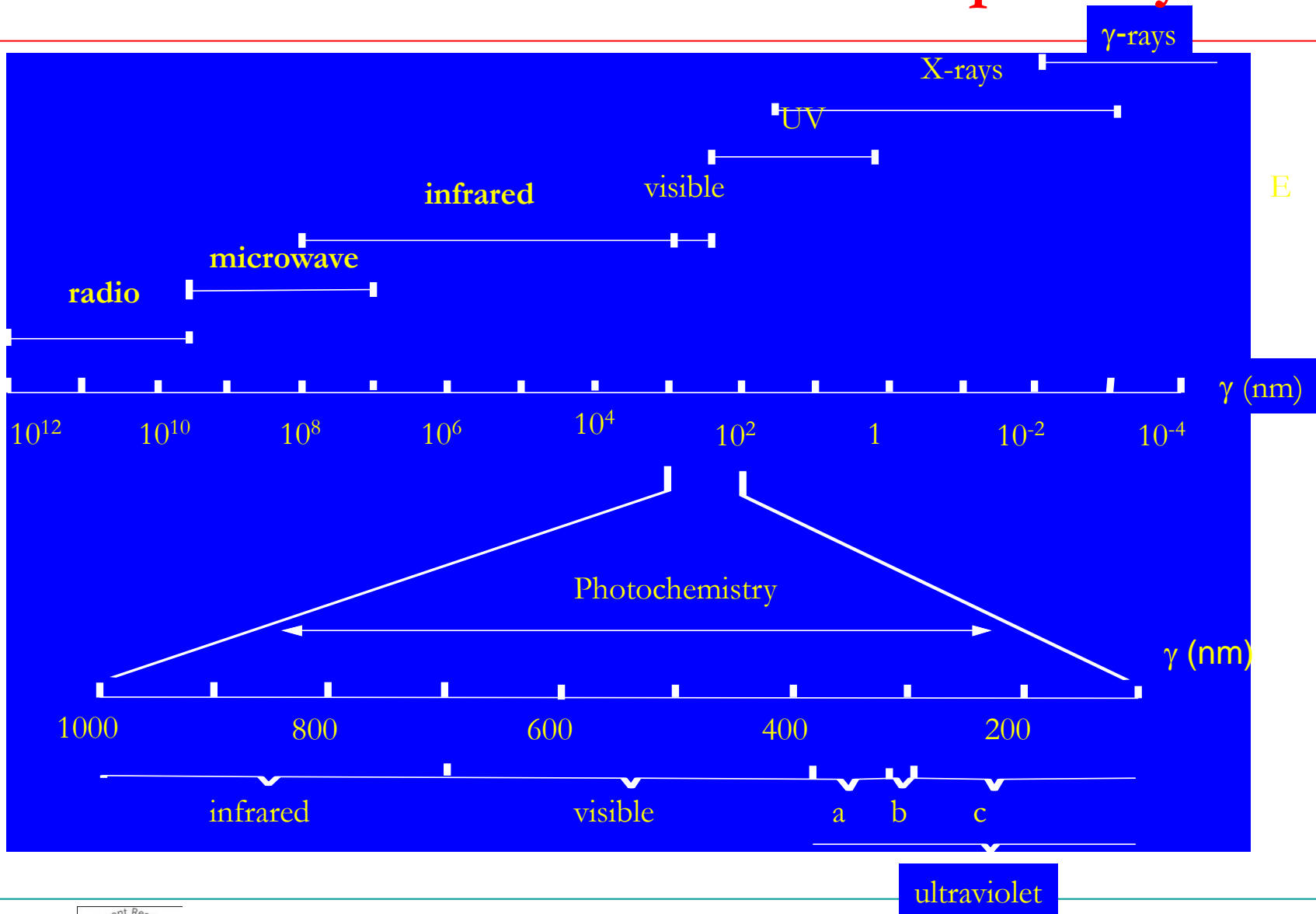
Deexcitace, deionizace

- ↪ přesun elektronu z vyšší vrstvy, nebo volného elektronu na uvolněné místo → vyzáření ΔE
- ↪ ΔE je kvantována → vznik emisních spekter (charakteristické λ a f)
 - plynné látky – čárová emisní spektra (série)
 - hrana série = foton s nejvyšší energií
 - molekuly – pásová emisní spektra
 - žhavé pevné a kapalně látky – spojitá emisní spektra
 - emisní spektrofotometrie

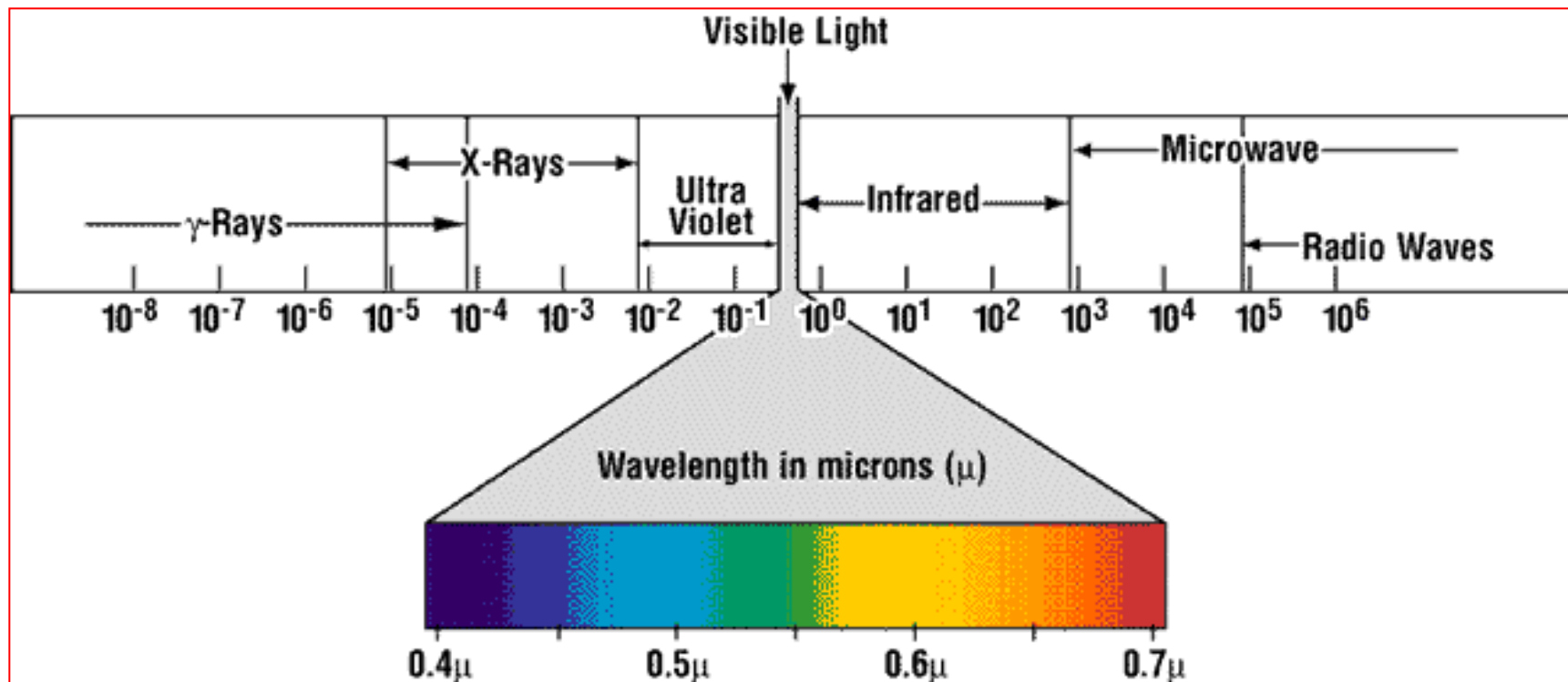
Luminiscence

- ↪ elektromagnetické záření vznikající při deexcitaci z metastabilního stavu
- ↪ krátký metastabilní stav → **fluorescence**
- ↪ dlouhý metastabilní stav → **fosforescence**

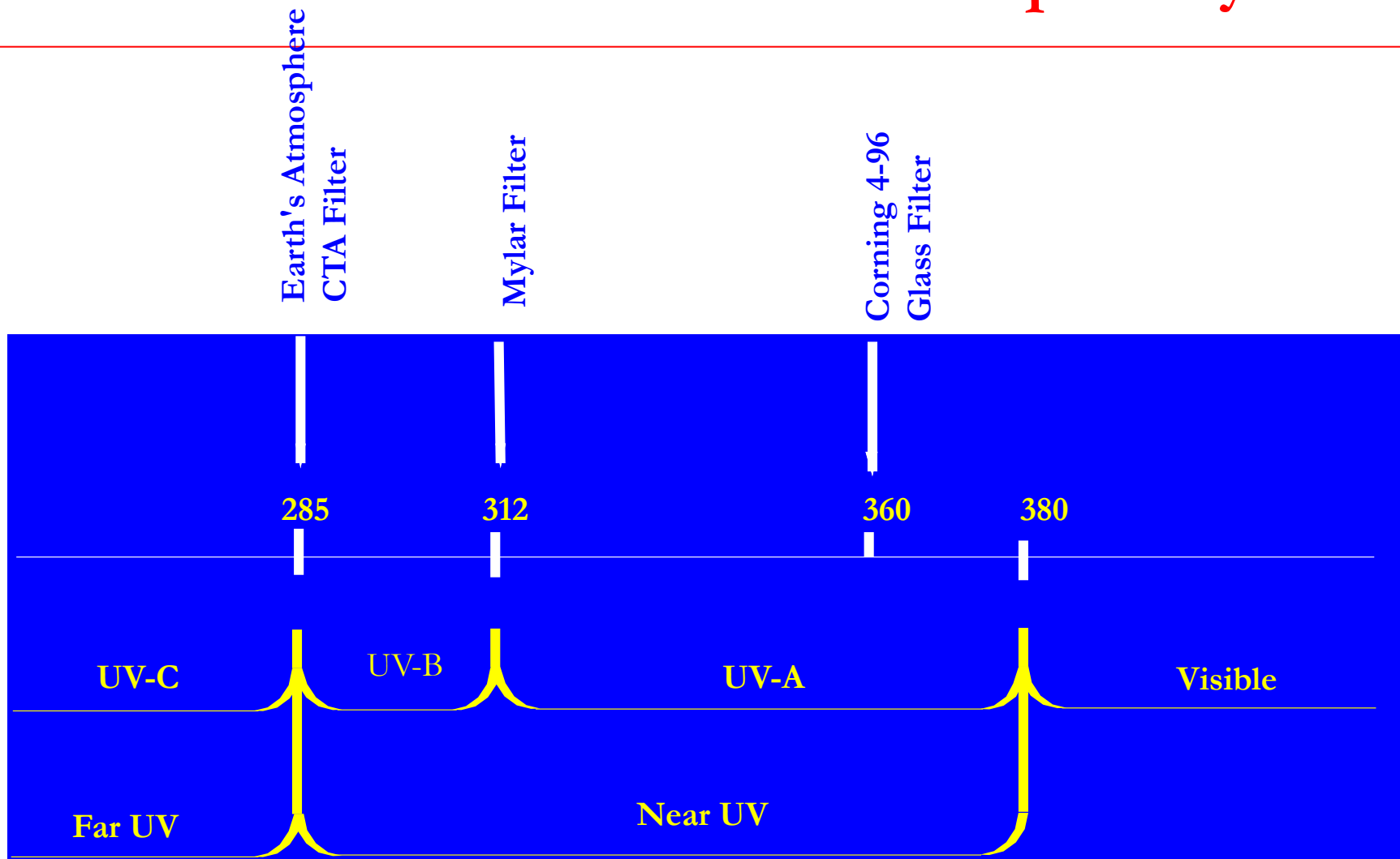
Fotochemické transformační procesy



Fotochemické transformační procesy



Fotochemické transformační procesy



Fotochemické transformační procesy

Definice

Foton - 1 kvantum záření

Einstein - 1 mol fotonů

Intenzita jasu

Celkový světelný tok

Lumeny – světelný tok jednotkou

1 lumen = 668.4 watt

1 watt = 1 J.s⁻¹

Osvit – světelný tok dopadající na plochu

Lux = lumeny.m⁻²

Fotochemické transformační procesy

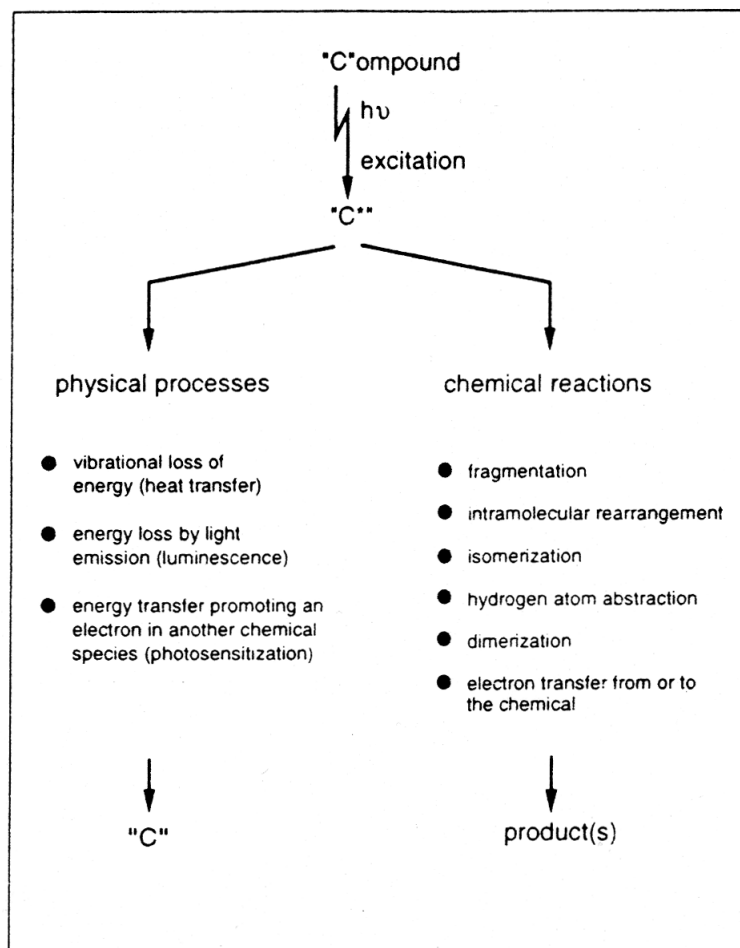


Figure 13.6 Physical processes and chemical reactions of a photochemically excited organic species.

Fotochemické transformační procesy

Fotolýza – interakce látky se slunečním zářením

V prostředí závisí na:

- ↪ energii slunečního záření
- ↪ absorpčním spektru molekuly
- ↪ přítomnosti fotocitlivých látek v prostředí

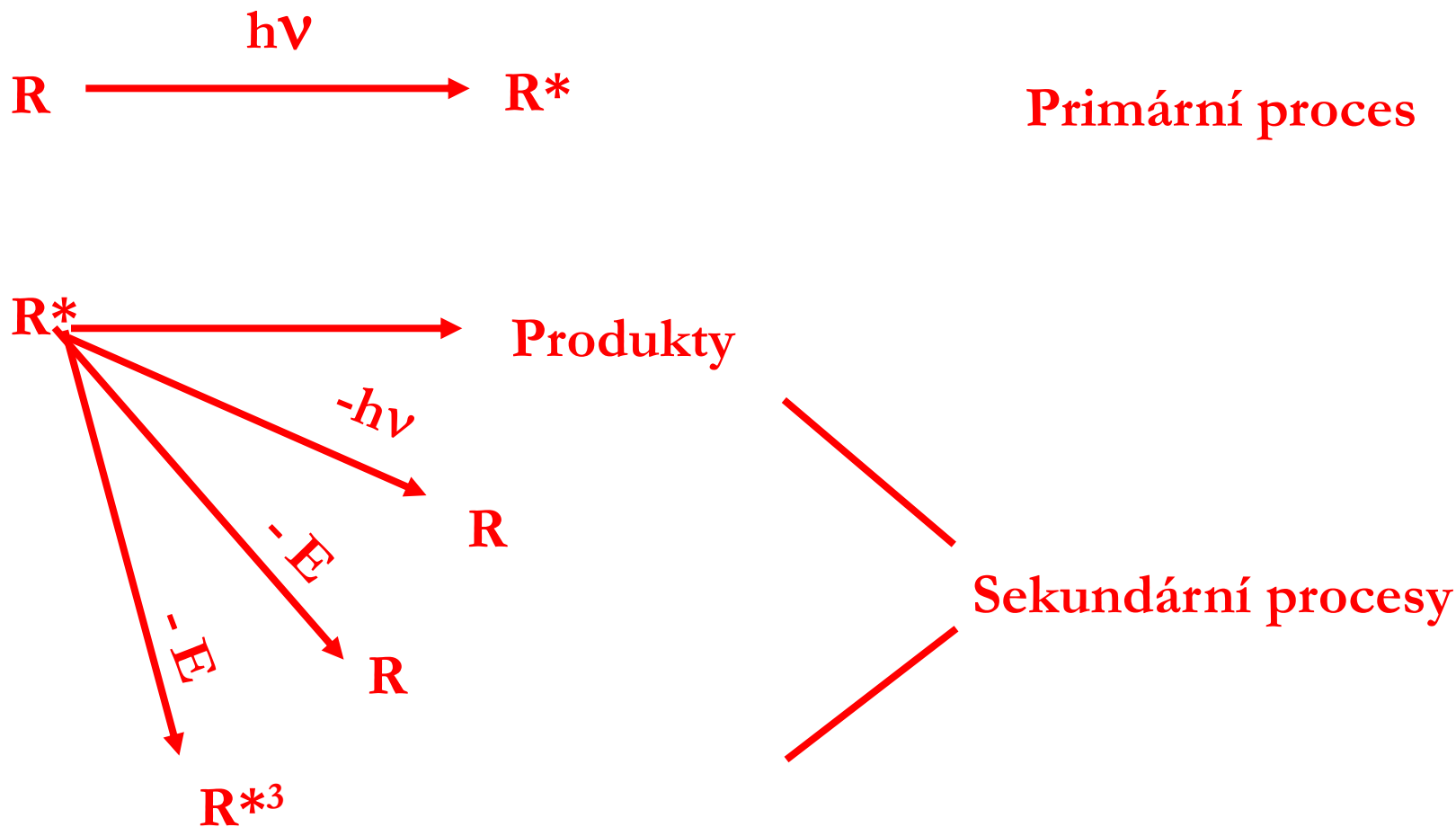
Fotochemické transformační procesy

Fotochemické změny v prostředí iniciované slunečním zářením (atmosféra, svrchní vrstva hydrosféry, povrch pedosféry, vegetace..) zahrnují 3 kroky:

1. absorpce světelného kvanta $h\nu$ určité vlnové délky vede k přechodu molekuly do excitovaného stavu
2. primární fotochemický proces – zahrnuje transformaci elektronového excitovaného stavu a jeho reexcitaci – návrat do původního stavu
3. sekundární reakce různých chemických látek, které mohou vznikat primárním fotochemickým procesem

Fotochemické transformační procesy

Fotochemické procesy

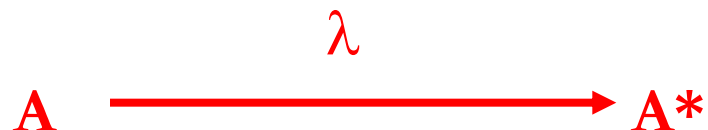


Fotochemické transformační procesy

Podstata excitace elektronů

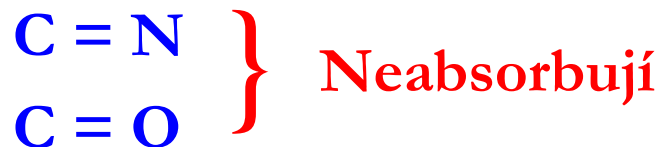
Excitace atomů:

Po absorbování fotonu je elektron vyzvednut na orbital s vyšší potenciální energií



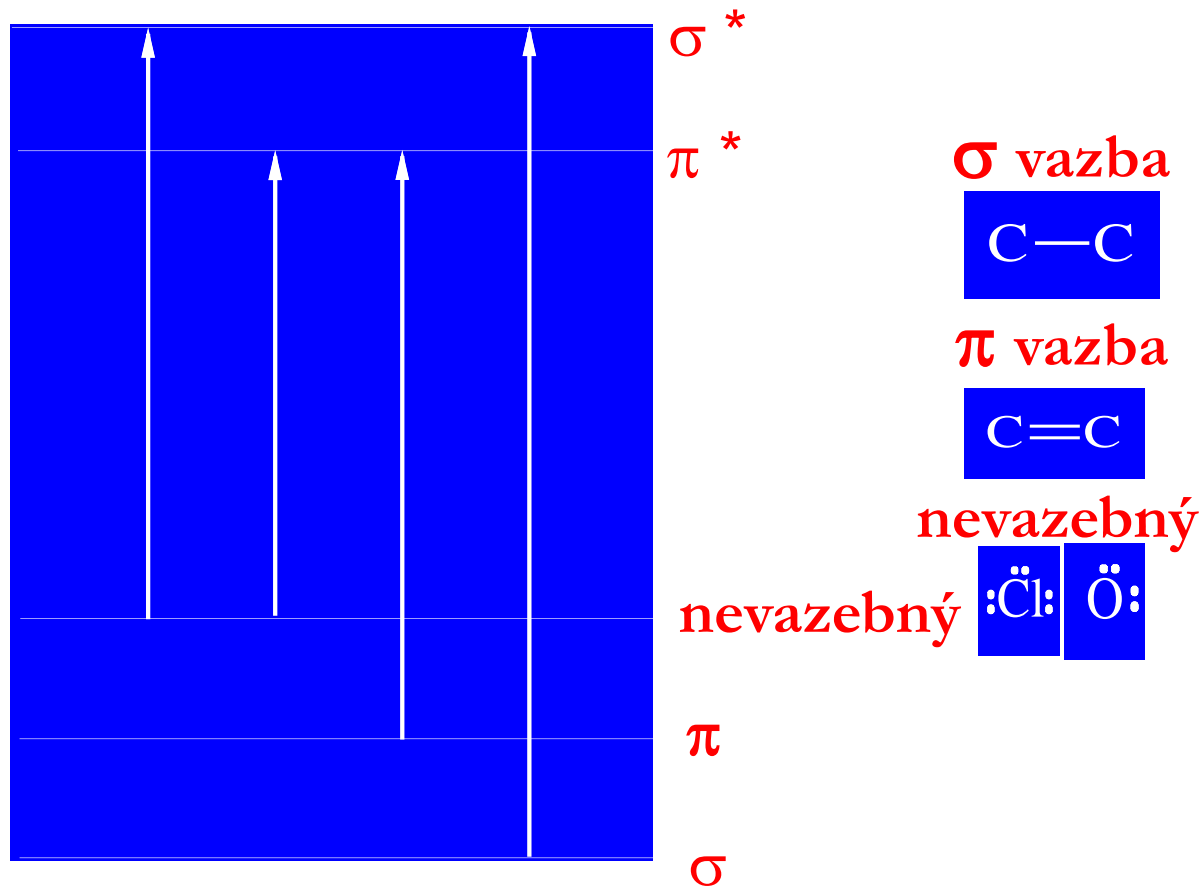
Excitace molekul:

Izolované C = C vazby neabsorbují záření nad 285 nm, musí být konjugovány

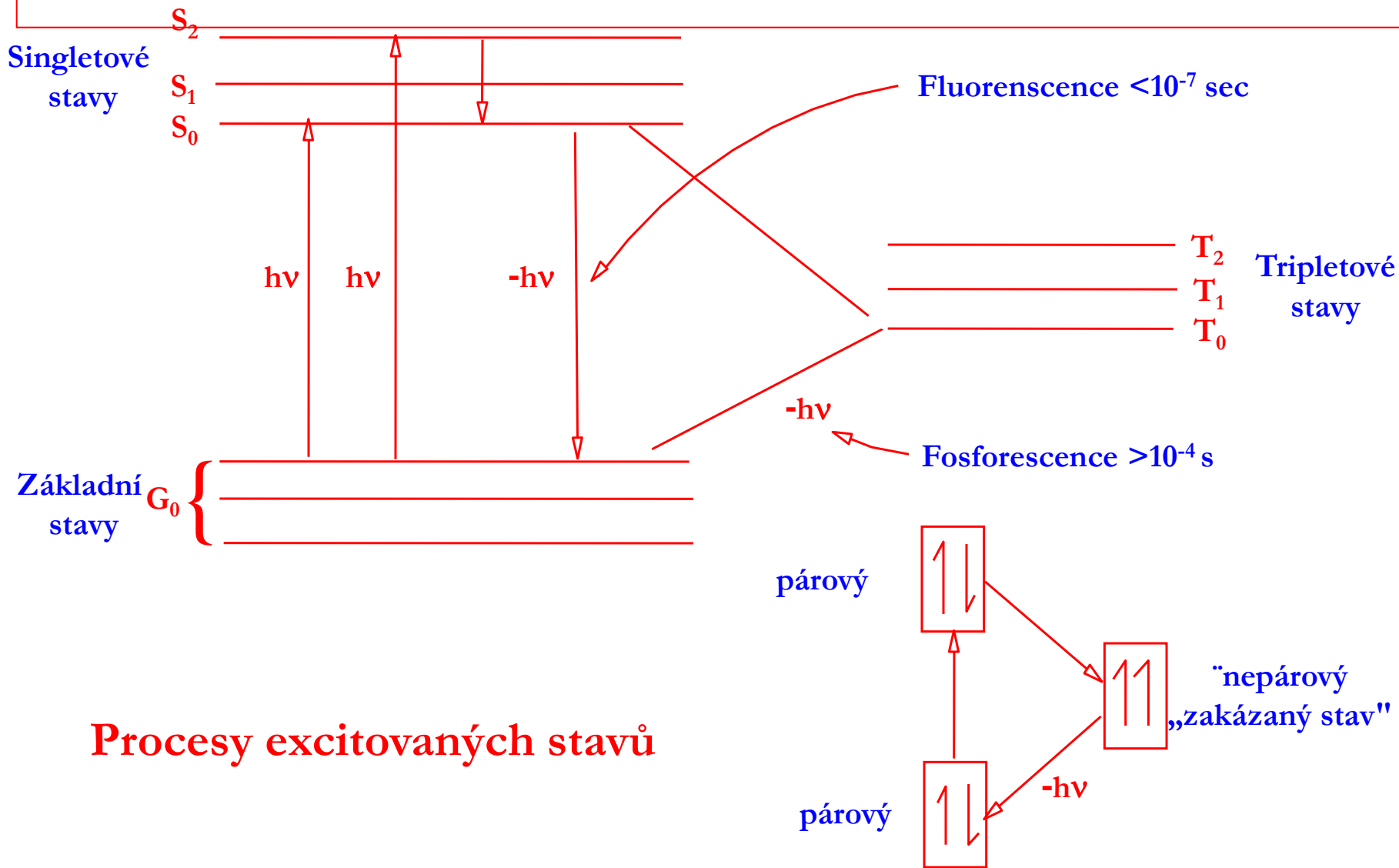


Fotochemické transformační procesy

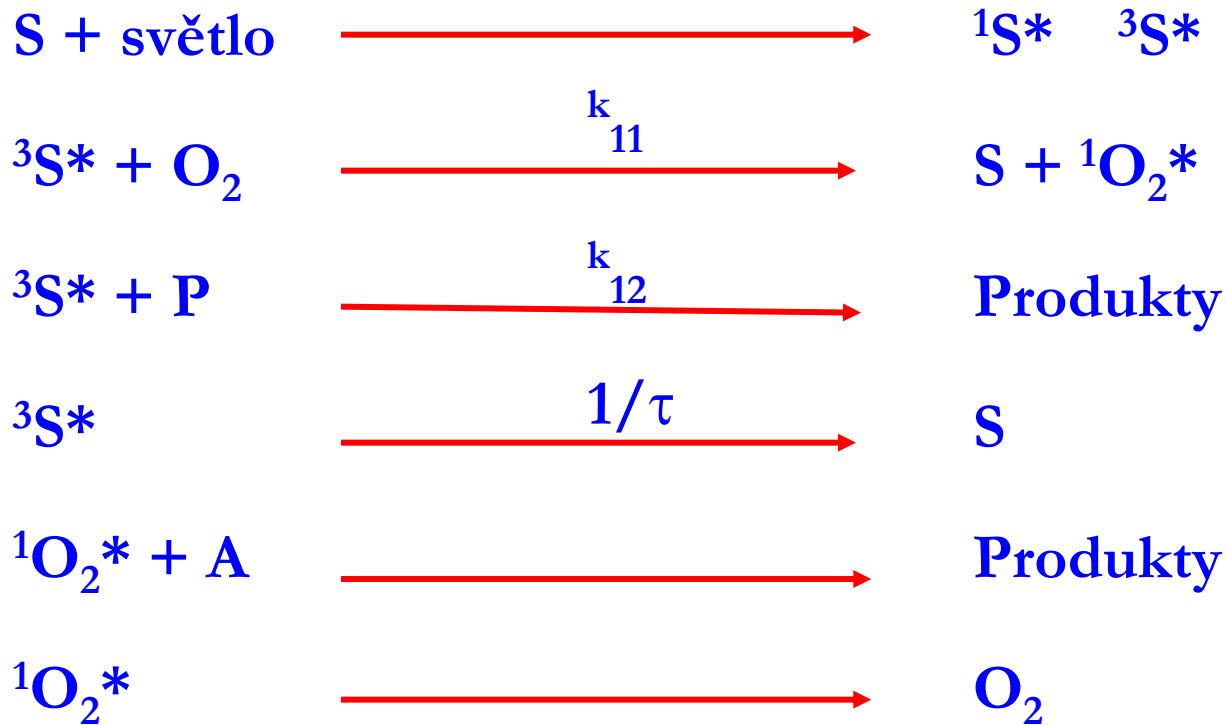
Vazby a energetické stavy



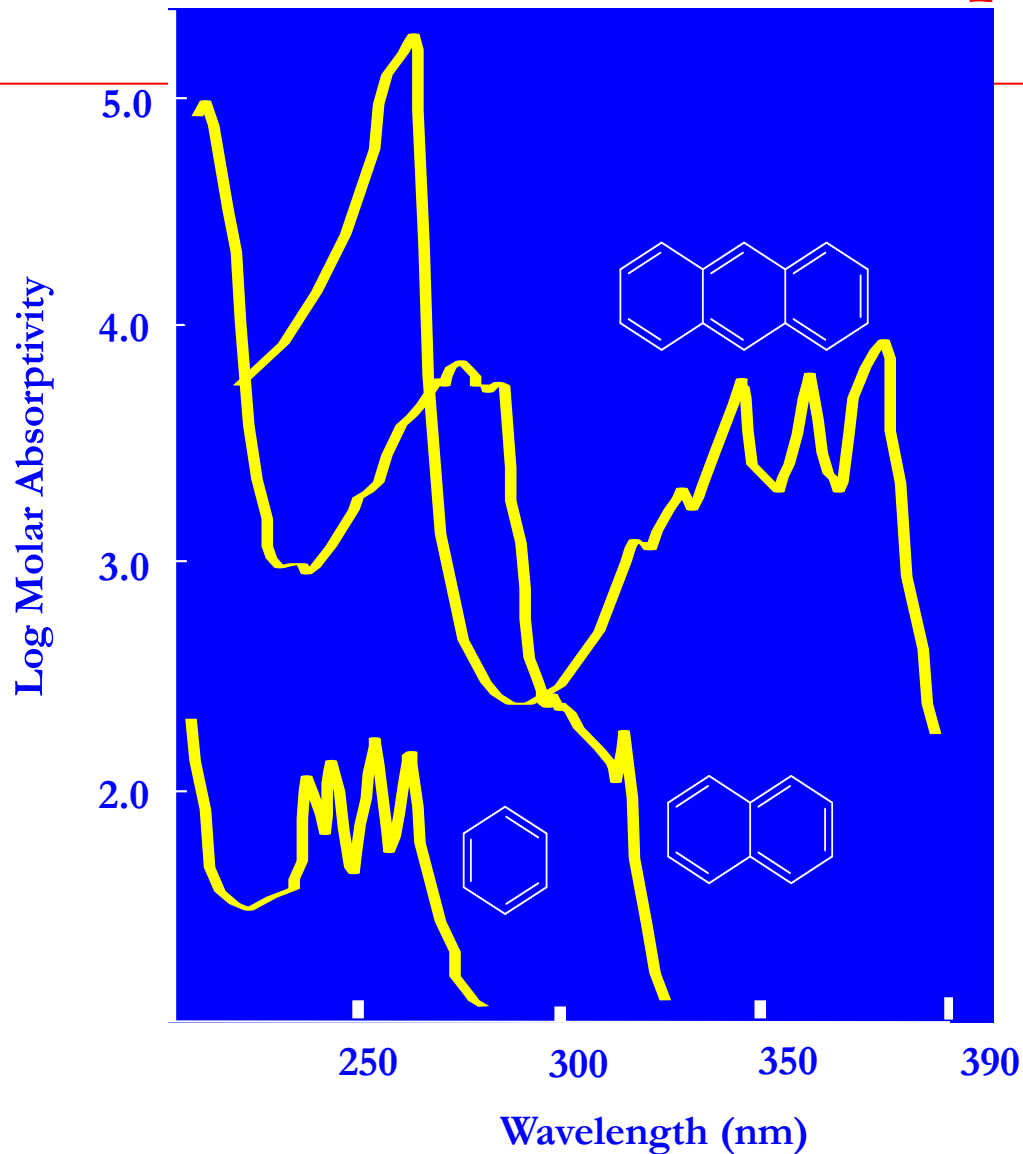
Fotochemické transformační procesy



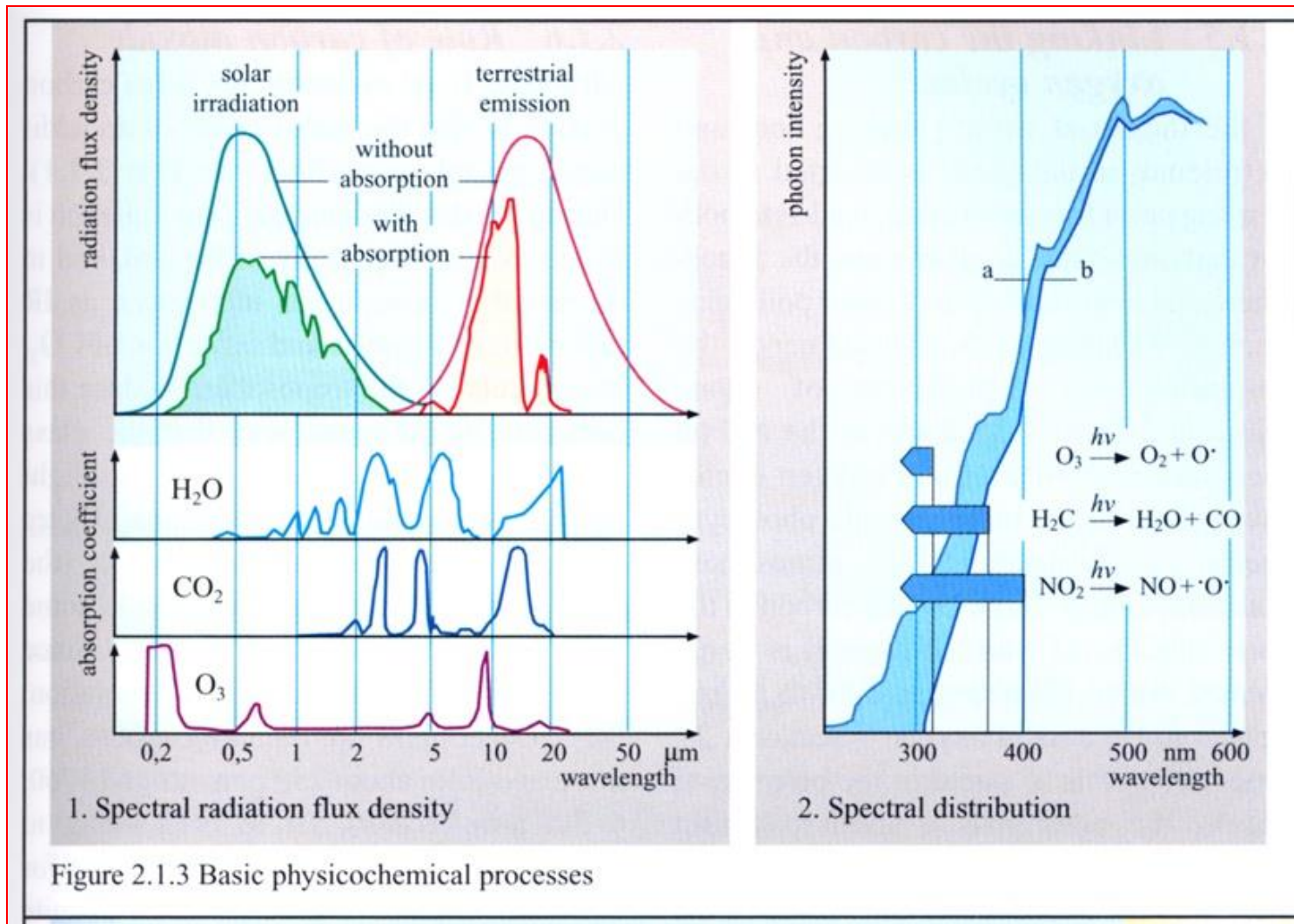
Fotochemické transformační procesy



Fotochemické transformační procesy



Fotochemické transformační procesy



Fotochemické transformační procesy

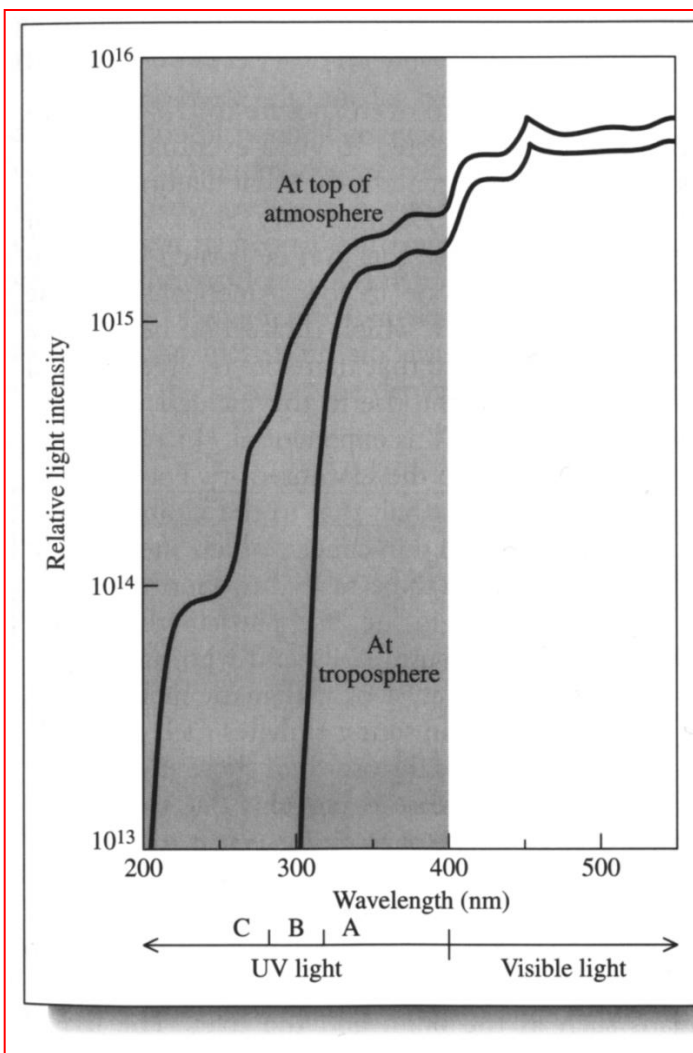


Figure 2-9

The intensity of sunlight in the UV and in part of the visible region measured outside the atmosphere and at the Earth's surface. (Source: W. L. Chameides and D. D. Davis. *Chemical & Engineering News* October 4, 1982: 38–52. Copyright 1982 by the American Chemical Society. Reprinted with permission.)

Fotochemické transformační procesy

Figure 2-6
The electromagnetic spectrum. The ranges of greatest environmental interest in this book are shown.

Wavelength (nm)	Major range	Wavelength (nm)	Subrange
<50	X-rays		
50	Ultraviolet	200	UV-C
		280	UV-B
		320	UV-A
400			
	Visible	400	Violet
			⋮
750			Red
	Infrared	4,000 (4 μm)	Thermal IR
		100,000 (100 μm)	

Fotochemické transformační procesy

Přímá absorpce záření v blízké UV a VIS vede k:

- ↪ trhání vazeb
- ↪ dimerizaci
- ↪ oxidaci
- ↪ hydrolýze
- ↪ přesmykům

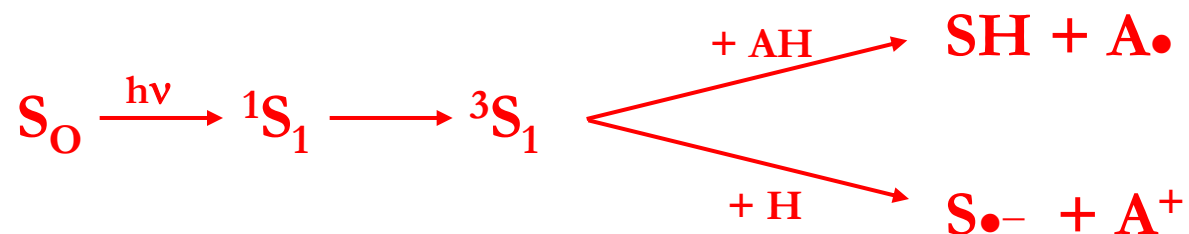
Pro fotochemické štěpení je důležitá:

- ↪ přítomnost nenasycených vazeb a aromatických kruhů
- ↪ dostatek sluneční energie

Fotochemické transformační procesy

Fotoiniciované reakce

Typ I - Přímý



Vznik volných radikálů a uvolnění H

Fotochemické transformační procesy

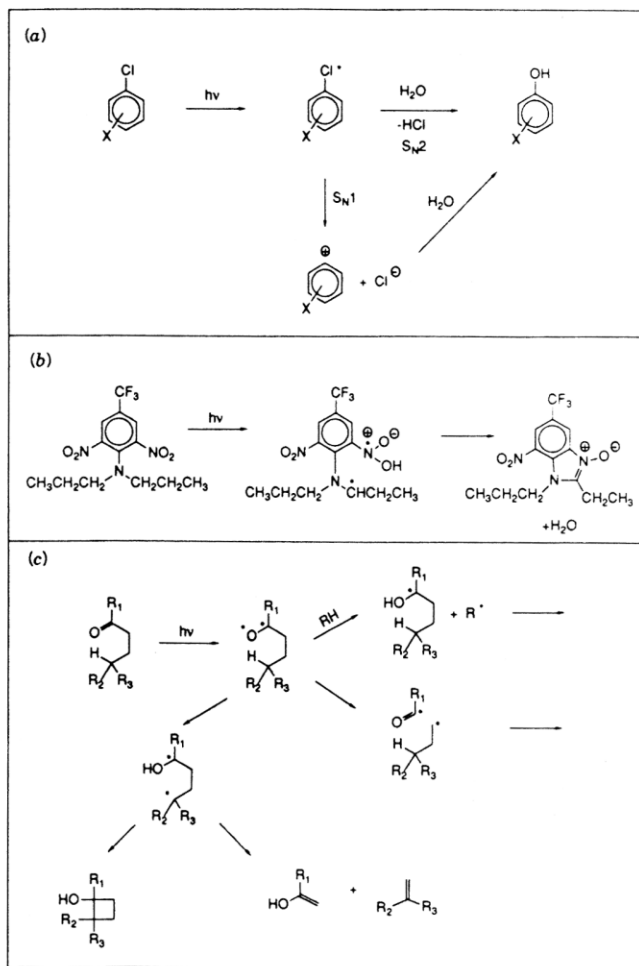
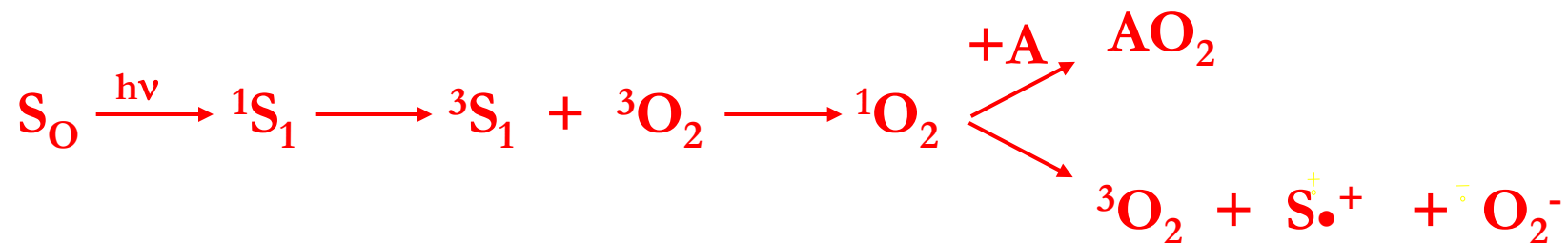


Figure 13.7 Examples of direct photochemical reaction pathways: (a) substituted chlorobenzenes, (b) trifluralin, and (c) a ketone (from Mill and Mabey, 1985)

Fotochemické transformační procesy

Fotoiniciované reakce

Typ II – Singletový kyslík



Radikály + Superoxid

Fotochemické transformační procesy

Kvantový výtěžek

$$\phi = \frac{\text{Počet zreagovaných molekul}}{\text{Počet asorbovaných fotonů}}$$

Molární absorbance

Molární extinkční koeficient

$$\log_{10} (I_0/I) = ECL$$

Molekuly absorbují světlo diskretních vlnových délek

Fotochemické transformační procesy

Vliv intenzity světla

Bunsen-Roscoe zákon reciprocity

Fotochemická reakce je nezávislá na intenzitě světla (I).

Aby došlo k jisté fotochemické odpovědi, součin intenzity a doby expozice (T) musí být konstantní:

$$K_r = I * T$$

Jakákoliv odchylka od **Bunsen-Roscoe zákona** ukazuje na komplikované termické nebo kolizní reakce.

Fotochemické transformační procesy

$$K = [C] * T$$

- ↪ Účinek je funkcí doby působení a intenzity (koncentrace) expozice
- ↪ Trvání a čas mohou být nahrazeny jedna druhou
- ↪ Účinek je funkcí koncentrace fotocitlivé látky a intenzity světla

Fotochemické transformační procesy

Zeslabování světla

$$I_d = I_i * e^{-k * d}$$

Kde:

I_i = Počáteční intenzita světla

I_d = Intenzita světla v hloubce d

d = Hloubka [m]

k = Extinkční koeficient [m^{-1}]

Fotochemické transformační procesy

Zeslabovací koeficient

$$KT(l) = \frac{1}{Z_2 - Z_1} \ln \frac{E(Z_2, \lambda)}{E(Z_1, \lambda)}$$

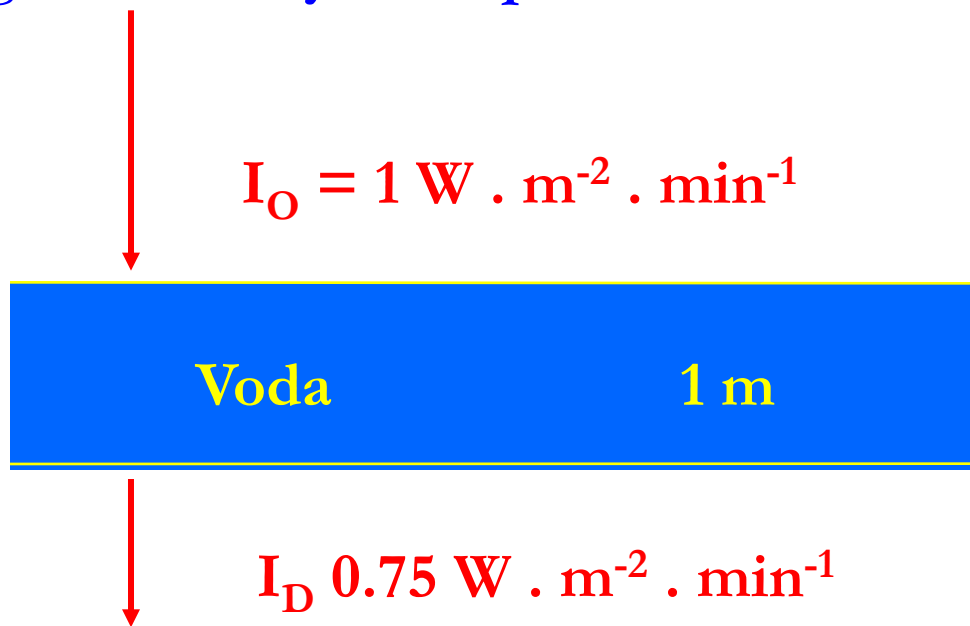
Kde: Z = hloubka

E = záření v hloubce

Fotochemické transformační procesy

Zeslabovací koeficient = $0,25 \text{ m}^{-1}$

To znamená, že 1/4 počáteční světelné intenzity vstupující do 1 m hlubokého segmentu vody bude pohlceno tímto množstvím vody



Fotochemické transformační procesy

Při nízkých koncentracích je rychlost světelné absorpce I_a chemickou látkou A při vlnové délce λ dána vztahem:

$$I_a(\lambda) = \varepsilon_\lambda * I_\lambda * [A] = k(\lambda) * [A]$$

Molární
absorbance

Intenzita
iniciujícího
slunečního záření
vlnové délky λ

Rychlostní
konstanta pro
světelnou absorpci

Fotochemické transformační procesy

Rychlost přímé fotolýzy (R_F):

$$R_F = - (dC / dt) = k(\lambda) * \Phi_\lambda * [A] = k_p(\lambda) * [A]$$

Rychlostní konstanta
1. řádu pro přímou
fotolýzu

$$k_p = K * \Phi$$

Kvantový výtěžek –
účinnost konverze –
poměr molekul
přeměněného
substrátu
k absorbovaným
einsteinovým fotonům

Fotolytická doba života:

$$t_{1/2} = 0,693 / (k * \Phi)$$

Fotochemické transformační procesy

Přímá fotolýza v přírodních vodách

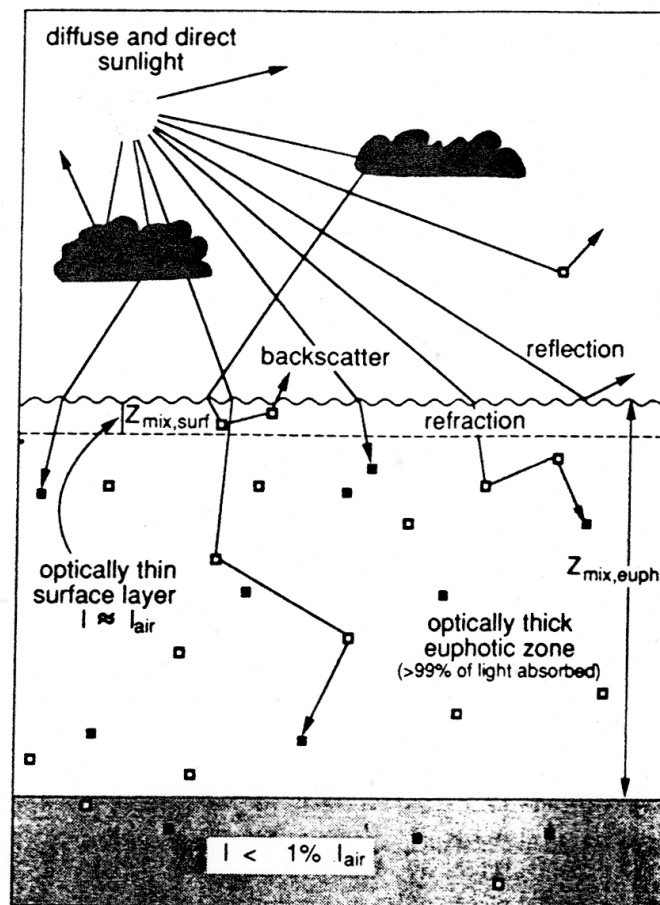


Figure 13.8 Fate of photons in a natural water body (adapted from Zafiriou, 1983). Open squares indicate reflective particles; filled squares are absorptive particles or molecules.

Indirect photolysis

- ↪ We have been discussing chemical reactions of organic pollutants as a consequence of the direct absorption of light by the chemical
- ↪ However, light induced reactions may also occur indirectly when light is absorbed by other chemicals in the system, they become reactive, and undergo reactions with the organic pollutant
- ↪ These reactions may occur in water or in the atmosphere
- ↪ In general, organic pollutants are oxidized by these transient photooxidants or reactive oxygen species

Nepřímá fotolýza

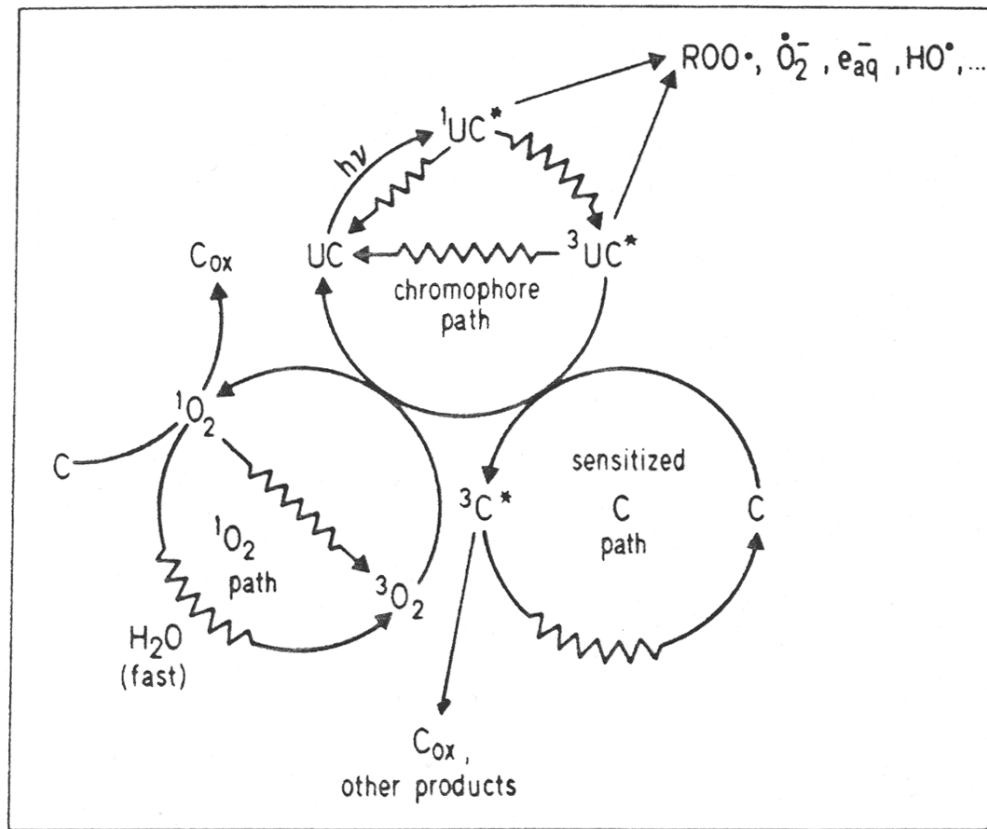


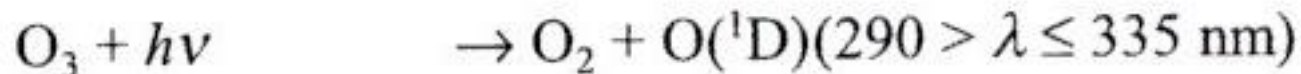
Figure 13.12 Pathways for indirect photolysis of organic chemical (C). UC refers to unknown chromophores. Wavy arrows symbolize radiationless transition (adapted from Zafiriou et al., 1984).

Indirect Photolysis in the Atmosphere

- ↪ Long-range transport of organic pollutants occurs when the compound has sufficiently long tropospheric lifetimes (> 2 days).
- ↪ Atmospheric life-time is determined by wet and dry deposition, gas exchange, and direct and indirect photochemical reactions.
- ↪ Atmospheric reactions of O_3 – primarily important for alkenes.
- ↪ Atmospheric reactions with NO_3^\bullet at night – primarily important for alkenes and polycyclic aromatic hydrocarbons.
- ↪ Atmospheric reactions with HO^\bullet – very reactive and nonselective.
- ↪ Atmospheric reactions with HO^\bullet may be the only true route of degradation for some persistent organic pollutants.

Sources of HO• in the Atmosphere

- ↪ **Photolysis of ozone** in the presence of water vapor is the major tropospheric source of HO•
- ↪ **Other minor sources of HO• in the troposphere include photolysis of nitrous acid (HONO), the photolysis of formaldehyde and other carbonyls in the presence of NO, and dark reactions of O₃ with alkanes**



Concentration of HO• in the Atmosphere

- ↪ **Volume or mixing ratio** – total volume occupied by the gaseous species (or pollutant).
- ↪ **Can be expressed** in ppmv ($= 10^{-6}$), ppbv ($= 10^{-9}$) or pptv ($= 10^{-12}$).
- ↪ **Proportional to** partial pressure or mole fractions.

$$\text{concentration in mol} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{\text{mixing ratio}}{RT} \cdot p$$

$$\begin{aligned} \text{concentration in molecule} \cdot \text{cm}^{-3} &= \frac{\text{mixing ratio} (6.022 \times 10^{23})(1)}{(0.0831)(10^3)(298)} \\ &= (\text{mixing ratio})(2.43 \times 10^{19}) \end{aligned}$$

Concentration of HO• in the Atmosphere

- ↪ Direct measurement of HO• at ground level show peak daytime concentrations of 2 to 10 x 10⁶ molecule cm⁻³ for mid-latitude, northern hemisphere sites in summer.
- ↪ Distinct diurnal profile with maximum HO• concentrations around solar noon.
- ↪ Depends on season and latitude.
- ↪ Summer/Winter HO• concentration ratio increases with increasing latitude because of increasing light differences.
- ↪ For modeling, assume diurnally, seasonally, and annually averaged global tropospheric HO• concentration of 1 x 10⁶ molecule cm⁻³.

Atmospheric Half-Lives and Lifetimes

We can estimate tropospheric half-lives ($t_{1/2}$) and lifetimes (t) using pseudo first-order rate constants:

$$t_{1/2,HO^{\bullet}} = \frac{\ln 2}{k'_{HO^{\bullet}} [HO^{\bullet}]_{ss}}$$

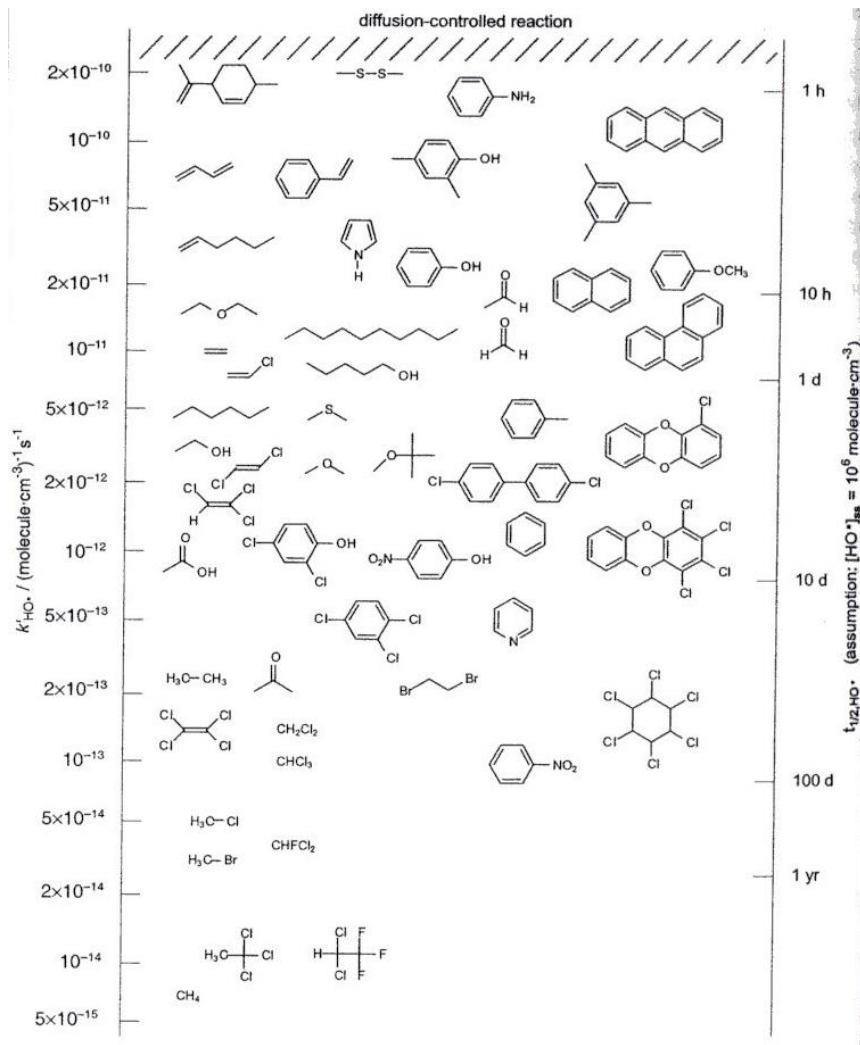
$\text{cm}^3 / \text{molecule s}$ $1 \times 10^6 \text{ molecule/cm}^3$

$$1/\tau_{\text{overall}} = 1/\tau_{\text{wet dep.}} + 1/\tau_{\text{dry dep.}} + 1/\tau_{\text{phot}} + 1/\tau_{\text{OH}} + 1/\tau_{\text{NO}_3} + 1/\tau_{\text{O}_3}$$

$$\tau_{\text{phot}} = (\kappa_{\text{phot}})^{-1}$$

$$\tau_{\text{OH}} = (k_{\text{OH}}[\text{OH}])^{-1}$$

Relative Reaction Rates with HO•



Same general reactivity pattern in air as in water.



Electron rich double bonds or aromatic systems and/or easily extractable H's react fastest.



Difference in reaction rates more pronounced in air than water (range of 10^4 compared to 10^2).

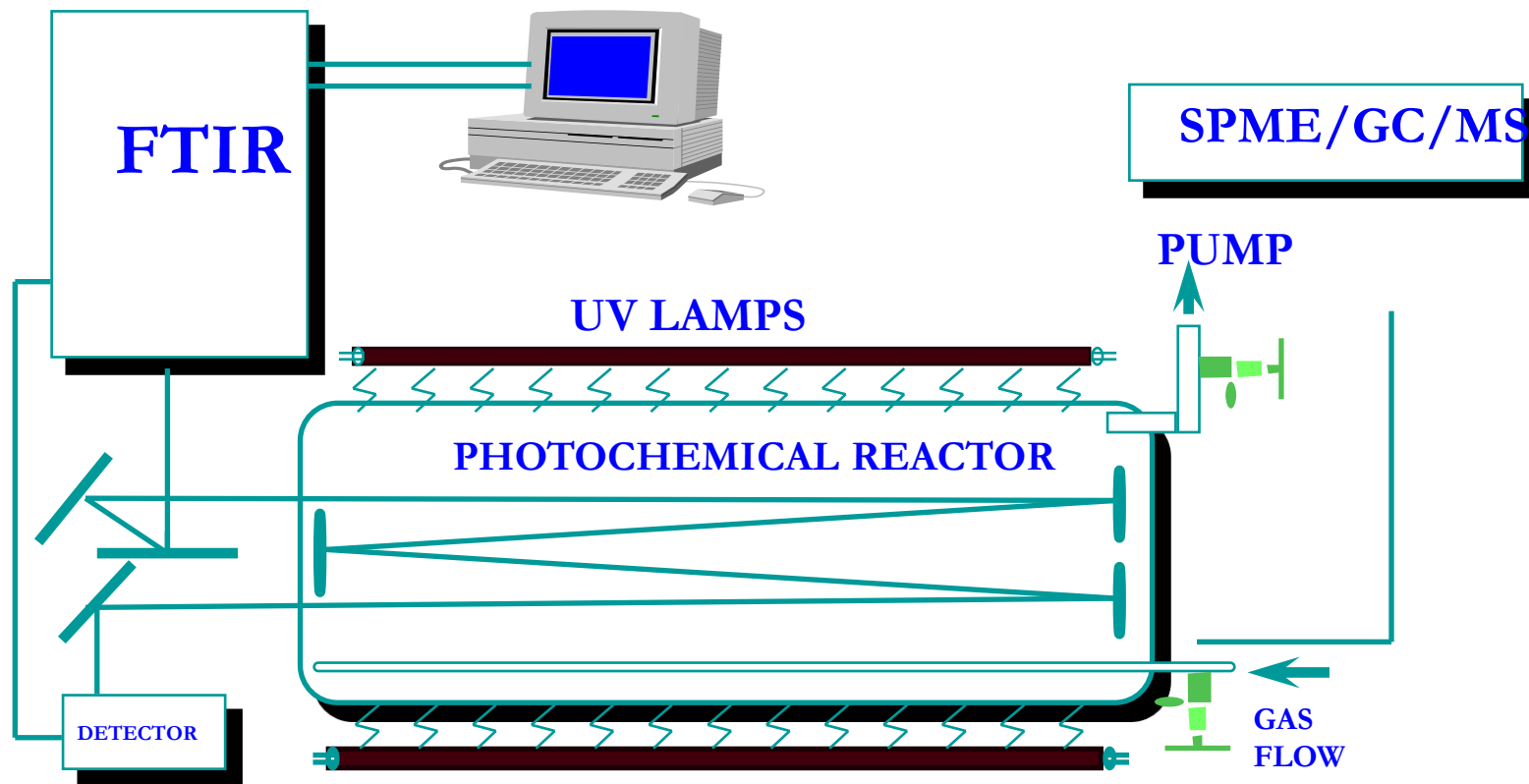


Gas phase reactions much more reversible than aqueous phase.



Gas phase reactions more selective than aqueous phase reactions.

Measurement of Reaction Rates with HO•

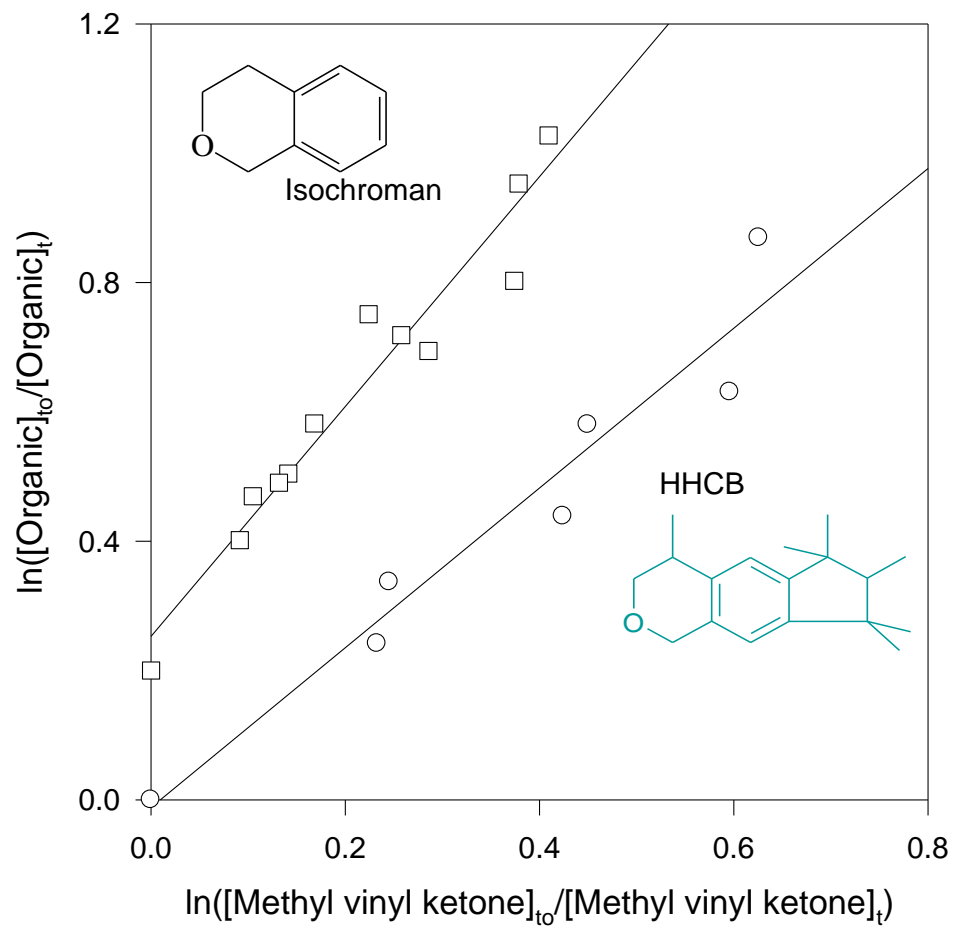


Bernhard & Simonich, Environ. Tox. Chem. 2000, 19, 1705-1710.

Relative Rate Technique

$$\ln\left(\frac{[SOC]_{t_0}}{[SOC]_t}\right) - D_t = \frac{k_1}{k_2} \left[\ln\left(\frac{[reference]_{t_0}}{[reference]_t}\right) - D_t \right]$$





Aschmann, Arey, Atkinson, & Simonich, *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 3595-3600.

Fotochemické transformační procesy

Reakce se singletovým kyslíkem:

Průměrná efektivní koncentrace v atmosféře – 10^{-12} M

Rychlost ztrát látky reakcí s oxidantem:

$$- dC / dt = k_{ox} * [O_x] * [A]$$

Rychlostní konstanta 2. řádu
pro reakci oxidantu s látkou A

Koncentrace oxidantu

Koncentrace látky A

Reakce s alkylperoxidovým radikálem

Průměrná efektivní koncentrace v atmosféře – 10^{-9} M

Reakce s hydroxylovým radikálem

Fotochemické reakce

Fotochemické reakce v atmosféře

Při běžných atmosférických podmínkách látky v ovzduší jen zřídka vzájemně reagují.

Tepelná energie molekul většinou nepostačuje na termickou aktivaci chemických reakcí.

Elektrické výboje a kosmické záření jsou z globálního hlediska nevýznamné.

V atmosféře je většina chemických procesů iniciována slunečním zářením, převažující atmosférickou reakcí je fotolýza, event. fotochemická oxidace.

Fotochemické reakce

K fotochemické aktivaci dochází jen tehdy, dojde-li k **absorpci fotonů**.

Absorpcí fotonů přejde částice AB (molekula, atom, ion, radikál..) do **vzbuzeného stavu AB***.

V závislosti na vlastnostech příslušné částice a velikosti absorbované energie proběhne některý z následujících fotochemických dějů:



Fotochemické reakce

Získanou energií může molekula:

- ↪ vyzářit formou fluorescenčního záření,
- ↪ odevzdat srážkami jiným nezávislým molekulám M, v ovzduší nejpravděpodobněji molekulám N₂ (zhášení),
- ↪ přenést na jinou molekulu.

V případě, že absorbovaná energie fotonu je větší než vazebné síly v molekule, dochází k **fotodisociaci**, resp. **excitovaná molekula vstupuje do chemické reakce**.

Produkty primárních fotochemických reakcí mají obvykle dostatek energie a vstupují do sekundárních terminálních reakcí až po konečné, stabilní produkty.

Fotochemické reakce

Fotochemické reakce charakterizuje rychlost fotochemické reakce J , která je definována následujícím vztahem:

$$J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \phi(\lambda) * \sigma(\lambda) * F_A(\lambda) d\lambda$$

kde:

$\phi(\lambda)$... kvantový výtěžek fotochemické reakce

$\sigma(\lambda)$... účinný průřez absorpce fotonů

$F_A(\lambda)$... aktinický tok

(λ_1, λ_2) ... interval efektivních vlnových délek

Všechny uvedené veličiny jsou závislé na vlnové délce (energii) fotonů.

Účinný průřez $s(\lambda)$ je chápán jako malá plocha obklopující molekulu, kolmá na dráhu fotonu.

V případě, že dráha fotonu přechází přes účinný průřez, dochází k interakci fotonu s příslušnou molekulou.

Fotochemické reakce

Aktinický tok $F_A(\lambda)$ je tok fotonů do velmi malého objemu.

Tok fotonů závisí na výšce slunce nad obzorem, momentální tloušťce stratosférické ozónové vrstvy a momentálních meteorologických podmínkách, zejména oblačnosti.

$F_A(\lambda)$ se počítá pomocí radičních modelů, integrováním toků všemi směry (přímé, rozptýlené a odražené sluneční záření).

Fotochemické reakce

Účinnost fotochemické reakce charakterizuje její **kvantový výtěžek $\phi(\lambda)$** , který udává pravděpodobnost fotochemické reakce po absorpci fotonu s energií odpovídající vlnové délce λ .

Hodnoty $\phi(\lambda)$ jsou v intervalu 0 – 1.

Například pro fotodisociaci oxidu dusičitého ($\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$) v hraniční vrstvě atmosféry je $\phi(\lambda) = 1$ pro všechny vlnové délky z intervalu 290 nm (nejkratší vlnová délka slunečního záření dopadající na povrch) až 420 nm.

Pro vlnové délky nad 420 nm přechází NO_2 z excitovaného do základního stavu zhášením.

Estimating HO• Reaction Rates – AOPWIN

- ↪ SARs developed by Kwok and Atkinson
- ↪ **Total rate constant ($k'_{HO\cdot}$)** can be expressed by the sum of the rate constants for four possible reaction mechanisms:

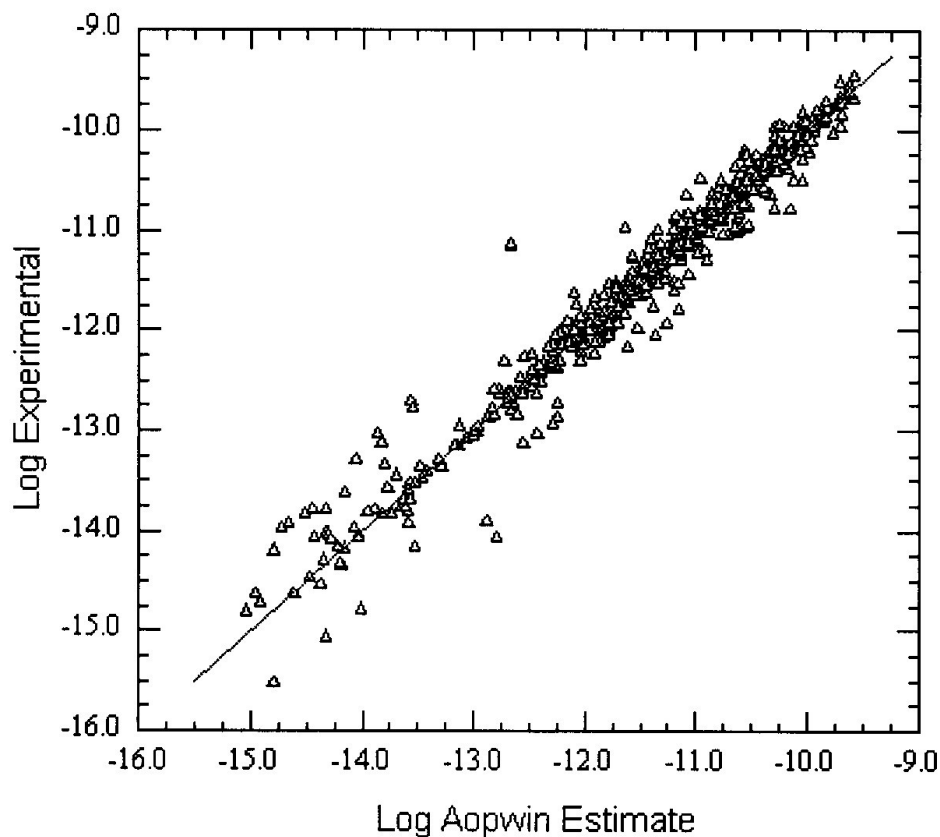
- H-atom abstraction from C-H or OH bonds
- HO• addition to C=C or C ≡ C bonds
- HO• addition to aromatic rings
- Interaction with N, P, and S containing functional groups

$$k'_{HO\cdot} = k'_{HO\cdot}(\text{H-abstr.}) + k'_{HO\cdot}(\text{DB}) + k'_{HO\cdot}(\text{Ar}) + k'_{HO\cdot}(\text{NPS})$$

- ↪ **Second-order rate constants** estimated from structure of compound using rate constants and substituent factors that were derived from a large set of experimental data.

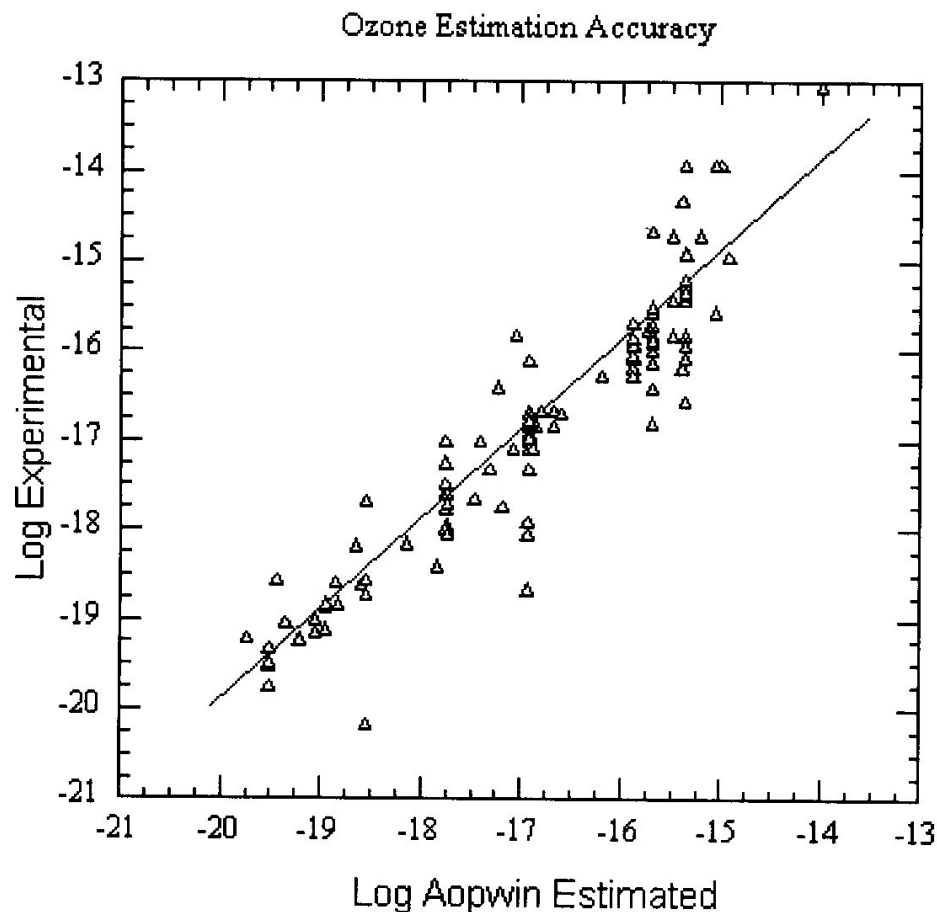
- ↪ Maximum rate constant of $\sim 2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{molecule s}$

AOPWIN Accuracy - HO· Reaction Rate Constants



- ↪ $n = 667$ compounds; $r^2 = 0.963$; $sd = 0.218$
- ↪ rate constants span six orders of magnitude
- ↪ 90% of estimates within a factor of 2; 95% within a factor of 3
- ↪ larger deviations for some ethers and polyhalogenated compounds with several F atoms

AOPWIN Accuracy – O₃ Reaction Rate Constants



$n = 112$ compounds; $r^2 = 0.88$; $sd = 0.52$

Example – AOPWIN

SMILES : O=C(c(c(cc(c1C(CC2C) (C)C)C2(C)C)C)cl)C
 CHEM : Ethanone, 1-(5,6,7,8-tetrahydro-3,5,5,6,8,8-hexamethyl-2-naphthalenyl
)-
 MOL FOR: C18 H26 O1
 MOL WT : 258.41

----- SUMMARY (AOP v1.90): HYDROXYL RADICALS -----
 Hydrogen Abstraction = 5.4225 E-12 cm3/molecule-sec
 Reaction with N, S and -OH = 0.0000 E-12 cm3/molecule-sec
 Addition to Triple Bonds = 0.0000 E-12 cm3/molecule-sec
 Addition to Olefinic Bonds = 0.0000 E-12 cm3/molecule-sec
 **Addition to Aromatic Rings = 12.2642 E-12 cm3/molecule-sec
 Addition to Fused Rings = 0.0000 E-12 cm3/molecule-sec

OVERALL OH Rate Constant = 17.6867 E-12 cm3/molecule-sec
 HALF-LIFE = 0.605 Days (12-hr day; 1.5E6 OH/cm3)
 HALF-LIFE = 7.257 Hrs

..... ** Designates Estimation(s) Using ASSUMED Value(s)

----- SUMMARY (AOP v1.90): OZONE REACTION -----

***** NO OZONE REACTION ESTIMATION *****
 (ONLY Olefins and Acetylenes are Estimated)

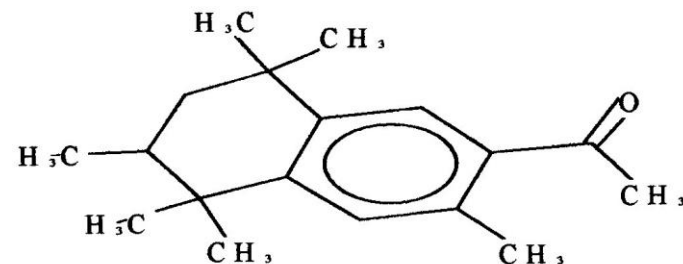
Experimental Database: NO Structure Matches

Hydrogen Abstraction Calculation:

Ksec = 0.934 F(>CH-)F(>C<)=0.934(1.230)(1.230)= 1.413
 Ktert = 1.94 F(>C<)F(-CH3)F(-CH2-)
 = 1.94(1.230)(1.000)(1.230) = 2.935
 Kprim = 0.136 F(>CH-)=0.136(1.230)= 0.167
 Kprim = 0.136 F(>C<)=0.136(1.230)= 0.167
 Kprim = 0.136 F(>C<)=0.136(1.230)= 0.167
 Kprim = 0.136 F(>C<)=0.136(1.230)= 0.167
 Kprim = 0.136 F(>C<)=0.136(1.230)= 0.167
 Kprim = 0.136 F(-Aromatic)=0.136(1.000)= 0.136
 Kprim = 0.136 F(-C(=O)-)=0.136(0.750)= 0.102
 H Abstraction TOTAL = 5.422 E-12 cm3/molecule-sec

OH Addition to Aromatic Rings Calculation:

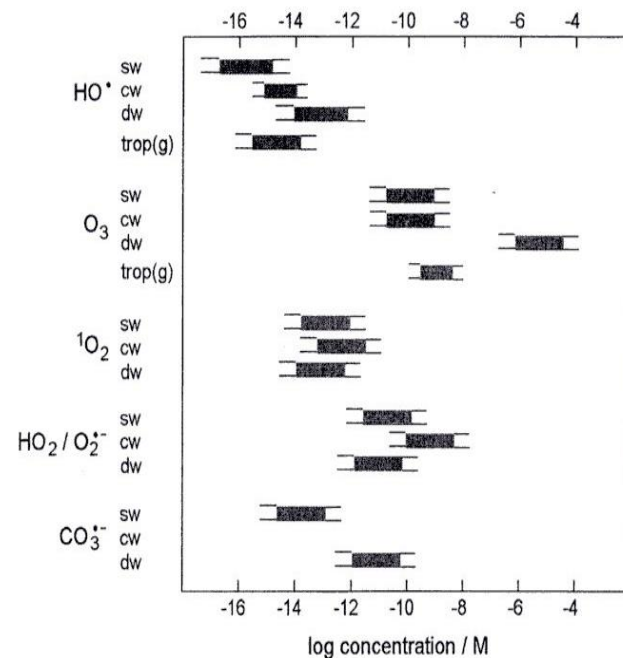
Es+ = sm+(>C< **) + sp+(>C< **) + sp+(-CH3) + sm+(-C(=O)- **) + = -0.596
 Es+ = sp+(>C< **) + sm+(>C< **) + sm+(-CH3) + sp+(-C(=O)- **) + = -0.101
 Most negative Es+ = -0.596
 Log Kar = -11.71 - 1.34(Es+) cm3/molecule-sec



“Show Calc” button
 details the equations
 and numbers used to
 produce the
 estimated rate
 constant

Important Photooxidants in Water

Oxidant	Reaction in Water	E_H^1 / V
HO^\bullet	$HO^\bullet + e^- = HO^-$	1.9
O_3	$O_3 + e^- = O_3^-$	1.0
1O_2	$^1O_2 + e^- = O_2^{\bullet -}$	0.83
$HO_2^\bullet / O_2^{\bullet -}$	$HO_2^\bullet + e^- = HO_2^-$	0.75
3O_2	$^3O_2 + e^- = O_2^{\bullet -}$	-0.16
ArO^\bullet ^b	$ArO^\bullet + e^- = ArO^-$	0.79
$R,X-ArO^\bullet$ ^b	$R,X-ArO^\bullet + e^- = R,X-ArO^-$	0.2 – 1.2
RO^\bullet ^c	$RO^\bullet + e^- = RO^-$	1.2
ROO^\bullet ^c	$ROO^\bullet + e^- = ROO^-$	0.77
$CO_3^{\bullet -}$	$CO_3^{\bullet -} + e^- = CO_3^{2-}$	1.6
NO_3^\bullet	$NO_3^\bullet + e^- = NO_3^-$	2.3

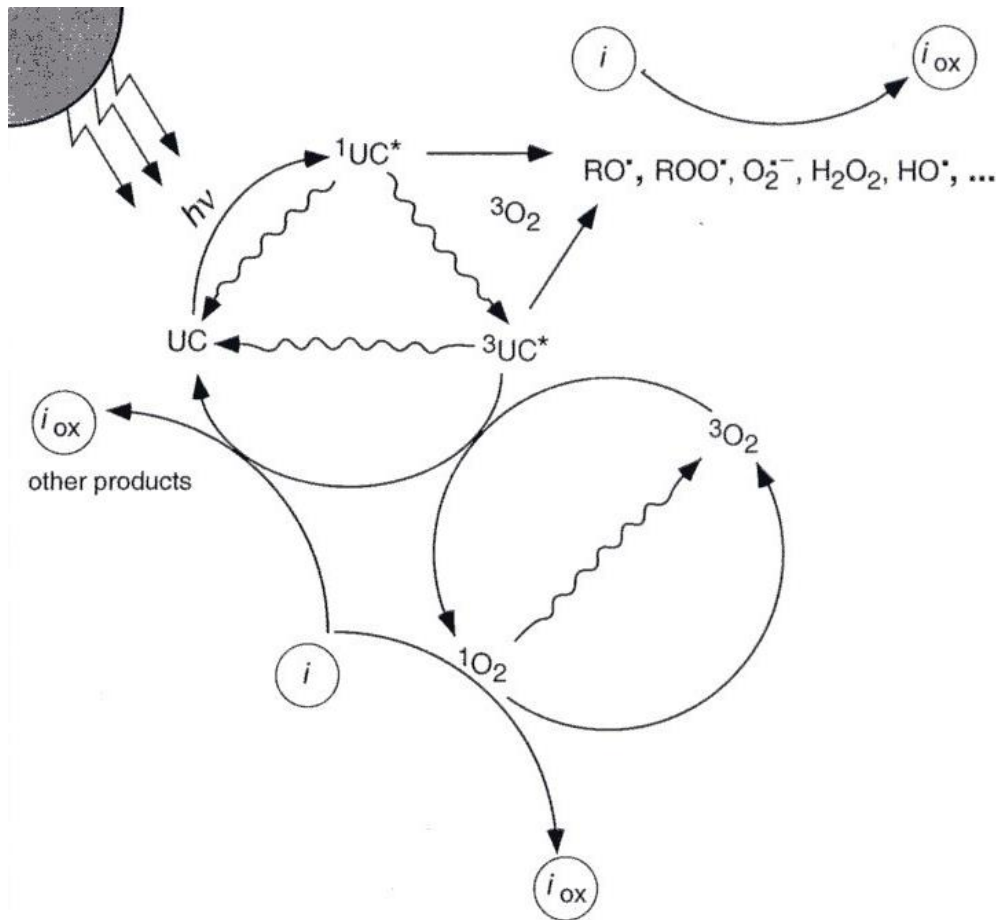


- ☞ All of these species are strong oxidants compared to molecular oxygen (³O₂)!
- ☞ But commonly present at low concentrations in the environment
- ☞ Difficult to directly measure the concentrations of photooxidants
- ☞ Focus on reactions with HO•, ¹O₂ and ³UC (unknown chromophores) in surface waters and HO• in the atmosphere

Indirect Photolysis in Surface Waters

- ↪ The most important light absorbers that may induce indirect photolytic transformations of organic pollutants in natural waters are the chromophores present in DOM.
- ↪ If we assume a small eutrophic lake in Switzerland has a DOC of 4 mg C/L and each chromophore contains at least 10 carbon atoms, on a clear summer day the upper portion of the lake will contain a chromophore concentration of 30 μM or each chromophore would be excited 270 times/day or more than 10 times/hour
- ↪ Reaction of these excited chromophores may lead to alterations within the DOM, transformation of the organic pollutant, as well as formation of $^1\text{O}_2$, $\text{RO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{O}_2\cdot$, or $\text{HO}\cdot$

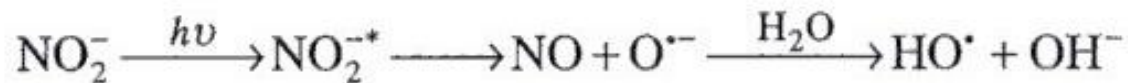
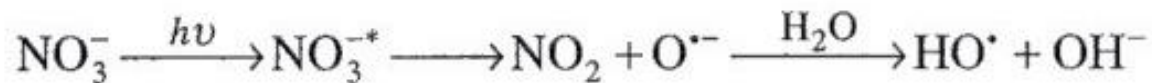
Indirect Photolysis Involving DOM



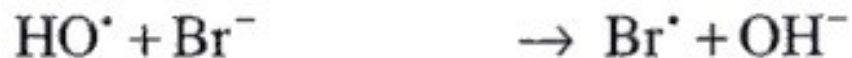
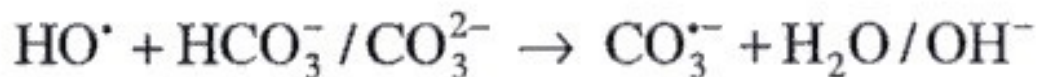
- ↪ Chemical reactions of UCs may lead to formation of reactive oxygen species that react with the organic pollutant.
- ↪ Ground-state oxygen ($^3\text{O}_2$) is an important quencher for excited UCs.
- ↪ The resulting $^1\text{O}_2$ may also react with the organic pollutant.
- ↪ $^3\text{UC}^*$ may also react directly with easily oxidizable pollutants.
- ↪ For $\text{HO}\cdot$, DOM is a net sink rather than a source.

Other Photooxidants in Water

Nitrate (NO_3^-) and nitrite (NO_2^-):



Carbonate and bromine radical:



Fe (II) and Fe (III) production of HO^\bullet in iron rich waters at low pH (acidic mine drainage)

Kinetics of Indirect Photolysis in Water

Rate of formation of photooxidant (light dependent):

$$r_{f,ox} = \frac{d[Ox]}{dt} = \int_{\lambda} k_{a,A}(\lambda) \cdot \Phi_{r,A}(\lambda) \cdot d\lambda [A]$$

$$\equiv \left(\sum_{\lambda} k_{a,A}(\lambda) \cdot \Phi_{r,A}(\lambda) \Delta\lambda \right) [A]$$

Specific light
absorption rate of
bulk chromophore A

Overall quantum
efficiency for
production of Ox

Wavelength range

Concentration of
bulk chromophore A

Rate of consumption of photooxidant (light independent):

$$r_{c,ox} = -\frac{d[Ox]}{dt} = \sum_j (k_{ox,j}) [Ox]$$

Pseudo-first order rate
constant

Kinetics of Indirect Photolysis in Water

Steady state concentration of photooxidant (in a shallow water body exposed to noon sunlight), where:

$$r_{f,OX}^0 = r_{c,OX}^0$$

$$[OX]_{ss}^0 = \frac{\sum_{\lambda} k_{a,A}^0(\lambda) \Phi_{r,A}(\lambda) [A]}{\sum_j k_{ox,j}}$$

If we know the steady state concentration of the photooxidant:

near-surface rate of loss of pollutant $= -\left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{ox}^0$

$$= k'_{p,ox} [OX]_{ss}^0 C_i = k_{p,ox}^0 C_i$$

Second order rate constant
Concentration of Pollutant
Near surface pseudo first order rate constant

Kinetics of Indirect Photolysis in Water

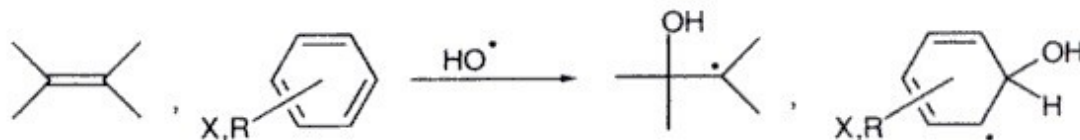
- ↪ However, the concentration of photooxidants are difficult, or impossible, to measure
- ↪ Probe or reference compounds with known rate constants may be used to measure the steady state concentration of photooxidants
- ↪ A known concentration of the reference compound is added to water, illuminated, and its concentration measured over time
- ↪ The reference compound must not react by any other pathway

$$\ln \frac{[P]}{[P_0]} = -k'_{p,ox,ref} [OX]_{ss}^0 \cdot t$$

Reactions with HO• in Water

- ↪ Highly reactive and not very selective
- ↪ Reacts with many organic compounds at nearly diffusion controlled rates ($5 \times 10^9 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

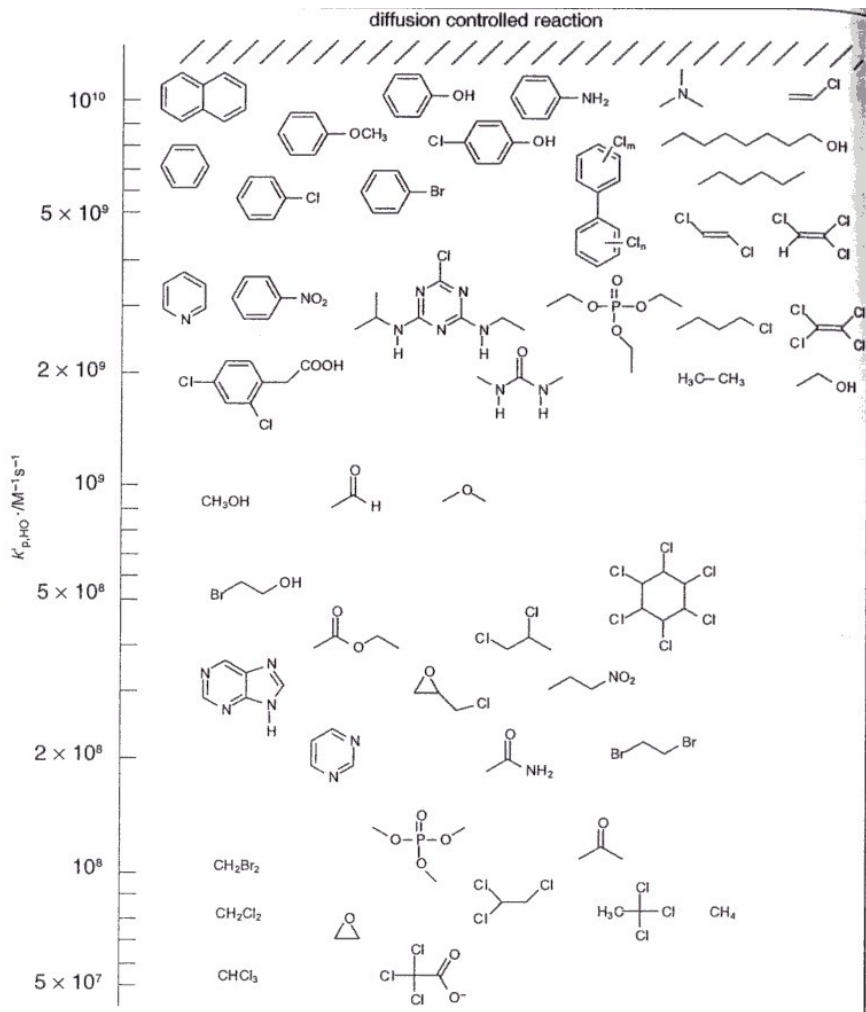
Electrophilic addition to a double bond or an aromatic system:



Abstraction of a hydrogen atom from a carbon atom:



Reactions with HO• in Water



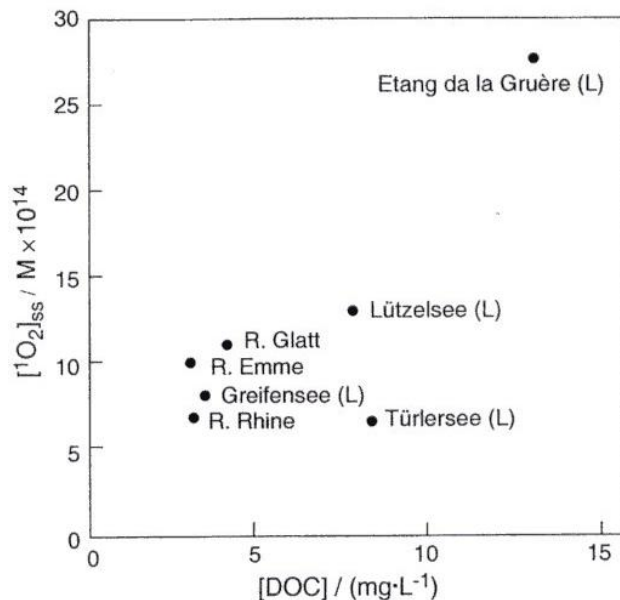
↪ Diffusion controlled rates observed for compounds with aromatic rings or C=C with electron donating groups and aliphatic groups with easily abstracted H's

↪ Appreciable rates for addition reactions with aromatic rings or C=C with electron withdrawing groups

↪ Many pesticides react quickly with HO•

↪ Slower rates for compounds with no aromatic ring or C=C and aliphatic compounds without easily abstracted H's

Reactions with $^1\text{O}_2$ in Water



↪ $^1\text{O}_2$ is primarily formed by energy transfer from $^3\text{UC}^*$ to $^3\text{O}_2$

↪ $^1\text{O}_2$ is primarily consumed by physical quenching by water

↪ At typical DOM concentrations, quenching of $^1\text{O}_2$ can be neglected

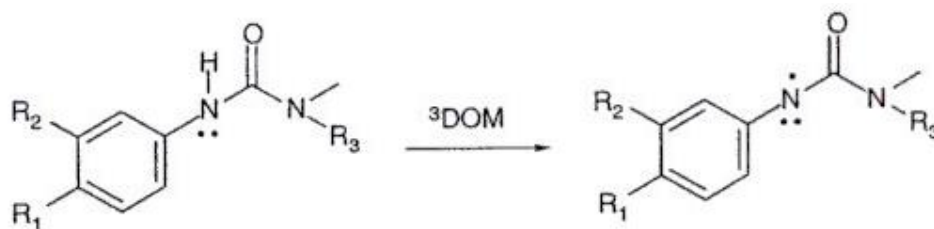
↪ Thus, the near surface steady-state concentration of $^1\text{O}_2$ in natural water should be directly proportional to the DOM concentration

↪ Different types of DOM exhibit different overall quantum yields for $^1\text{O}_2$ production

↪ Variation in steady state concentrations of $^1\text{O}_2$ due to differences in light absorbance by UCs and/or quantum yields for production of $^1\text{O}_2$

Reactions with Reactive DOM, Constituents in Water

- ↪ Includes **short-lived excited triplet states** of DOM ($^3\text{DOM}^*$) and long-lived radicals such as $\text{ROO}\cdot$ and $\text{RO}\cdot$ species
- ↪ Reactions of $^3\text{DOM}^*$ with organic pollutants classified as **energy** (may cause cis-trans isomerization of double bonds), **electron** (oxidation of pollutant) or **hydrogen transfer** reactions (oxidation of pollutant)
- ↪ **Reaction rates fastest** for easily oxidizable pollutants such as electron-rich phenols
- ↪ Only relevant elimination mechanism for phenylurea herbicides in surface waters:



Iontová výměna

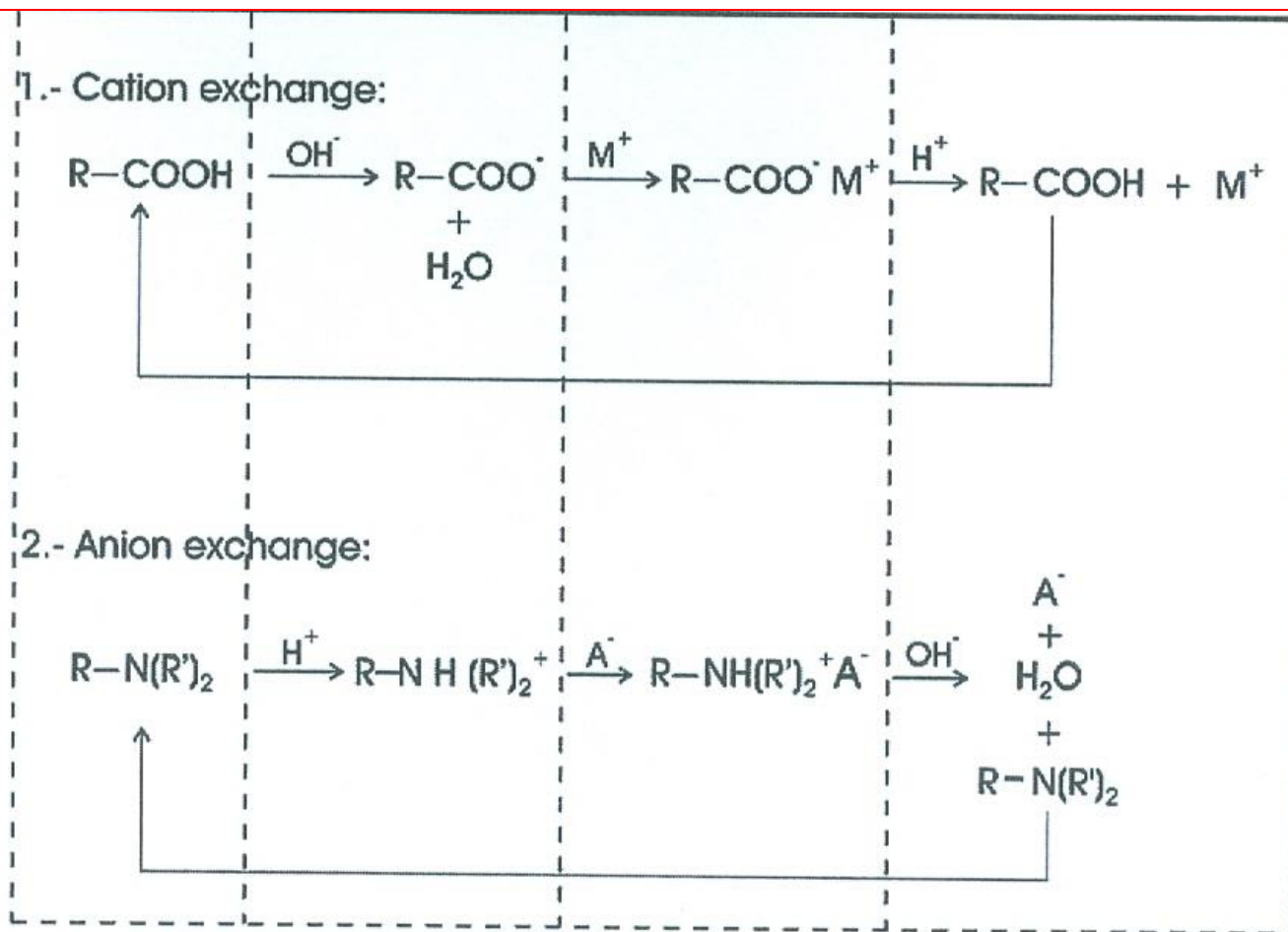


FIGURE 10.6. Typical ion exchange processes.