

ANORGANSKA FOTOKEMIJA

UV i VIS – 200 do 800 nm odgovara cca. 600 do 150 kJ·mol⁻¹

razvoj lasera unaprijedio sustavna mehanistička istraživanja

korist od pulsno-laserskih sustava:

- praćenje ranih stadija reakcije
- otkrivanje primarnih fotolitičkih intermedijara

Kvantni prinos, Φ

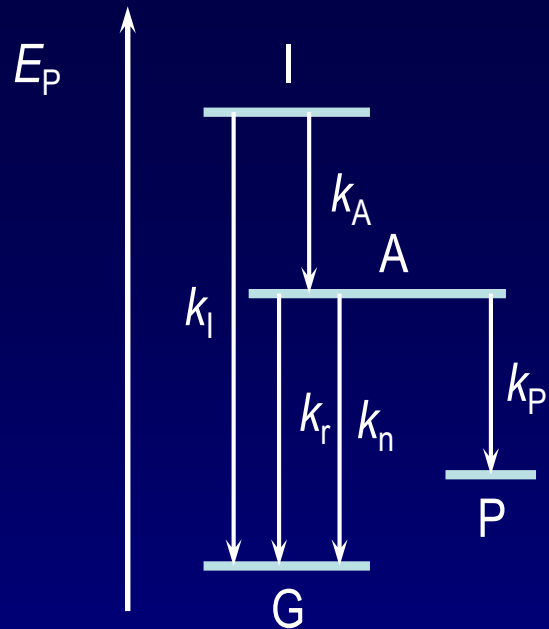
- broj elementarnih pretvorbi po fotonu apsorbirane svjetlosti
- fizikalna jedinica *einstein*, E = 1 mol fotona
- kvantni prinos uobičajene reakcije je $\Phi \leq 1$

[u slučaju lančanih reakcija može biti veći od 1]

većina fotokemijskih sustava su slični s obzirom na vrijeme trajanja fotopobuđenih stanja i

kvantni prinos





osnovno stanje G apsorbira foton brzinom dE/dt i prelazi u pobuđeno stanje I

[unutarsustavni prijelaz iz pobuđenog stanja I u fotoaktivno stanje A]

raspad A na produkte P ili u osnovno stanje

pretpostavlja se ustaljeno stanje za pobuđena stanja A i I

$$\Phi = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_P k_A}{(k_A + k_I)(k_P + k_r + k_n)} \frac{dE}{dt}$$



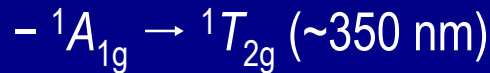
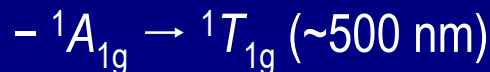
Fotokemija Co(III) kompleksa

Kompleksi $\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_6$

Co(III) stvara inertne niskospinske d^6

istražene su reakcije termičke aktivacije i anacije

dvije apsorpcijske vrpce u vidljivom području:



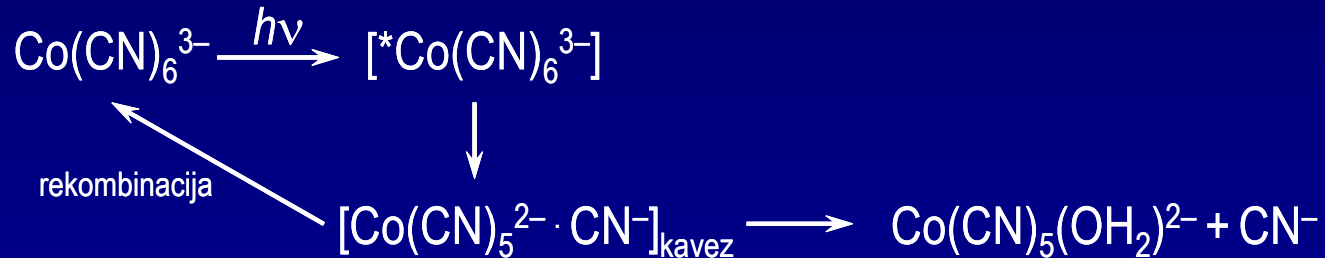
u UV području često postoji vrpca prijenosa naboja s liganda na metal

fotokvancija $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – $\Phi = 3,1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{einstein}^{-1}$ za valne duljine u VIS-u

nizak kvantni prinos pripisuje se neradiativnoj deaktivaciji



fotoakvacija $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ znatno učinkovitija u vidljivom području ($\Phi = 0,31$)
 u smjesi voda-glicerol Φ se smanjuje od 0,31 do 0,1 s porastom udjela glicerola
 utjecaj viskoznosti na kavez intermedijera



povećanje viskoznosti usporava oslobađanje CN^- iz kaveza



Kompleksi $\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_5\text{X}$

fotoakvacija $\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{X}$ do $\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)^{2-}$ – $\Phi = 0,05$ do $0,3$

kompeticija SCN^- s vodom

odnos $\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{SCN})^{3-}$ i $\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{NCS})^{3-}$ neovisan o ulaznom ligandu X

X	Termički odnos SCN/NCS	Fotokemijski odnos SCN/NCS*
Cl^-	4,3	8,5
Br^-	4,5	8,8
I^-	4,7	9,3
N_3^-	4,0	8,7
CN^-		8,1
OH^-		8,7

prijelazna stanja različita za dva procesa – oba su disocijacijski aktivirana

➔ fotoaktivno stanje ${}^3T_{1g}$ je 'mekše' – to pogoduje vezanju S atoma



Fotokemija Cr(III) kompleksa

Cr(III) sustavi imaju iste prednosti kao i Co(III) sustavi osim:

- kvantni prinosi daleko su im veći
- vrpce u elektronskim spektrima su dobro odvojene
- ne dolazi do fotoredukcije

Svi Cr(III) sustavi imaju neke opće značajke:

- kvantni prinosi su im u rasponu od 0,1 do 0,8
- kvantni prinos neovisan je o energiji upadnog svjetla

Kvantni prinosi za fotolizu $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$ su:

- pri 373 nm $\Phi_{\text{NH}_3} = 0,46$ i $\Phi_{\text{NCS}} = 0,03$
- pri 492 nm $\Phi_{\text{NH}_3} = 0,47$ i $\Phi_{\text{NCS}} = 0,021$
- Termički gubitak amonijaka u opće se ne opaža



Fotokemija organometalnih spojeva

fotokemijske reakcije zastupljene su u sinteznoj organometalnoj kemiji
metalni karbonili i njihovi derivati – većina sustavnih istraživanja
u elektronskim spektrima prevladavaju vrpce prijenosa naboja s metala na ligand

Metalni heksakarbonili

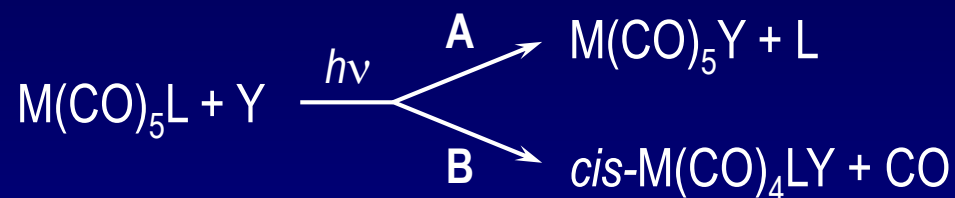


M = W; L = py ili CH₃CN

kvantni prinos ($\Phi \approx 0,7$) neovisan o rasponu valnih duljina (254 i 366 nm) i [L]
fotoaktivno stanje je kratkotrajno (nema prigušenja i fosforoscencije)
proces je disocijacijski aktiviran



Supstituirani metalni karbonili – $M(\text{CO})_5\text{L}$



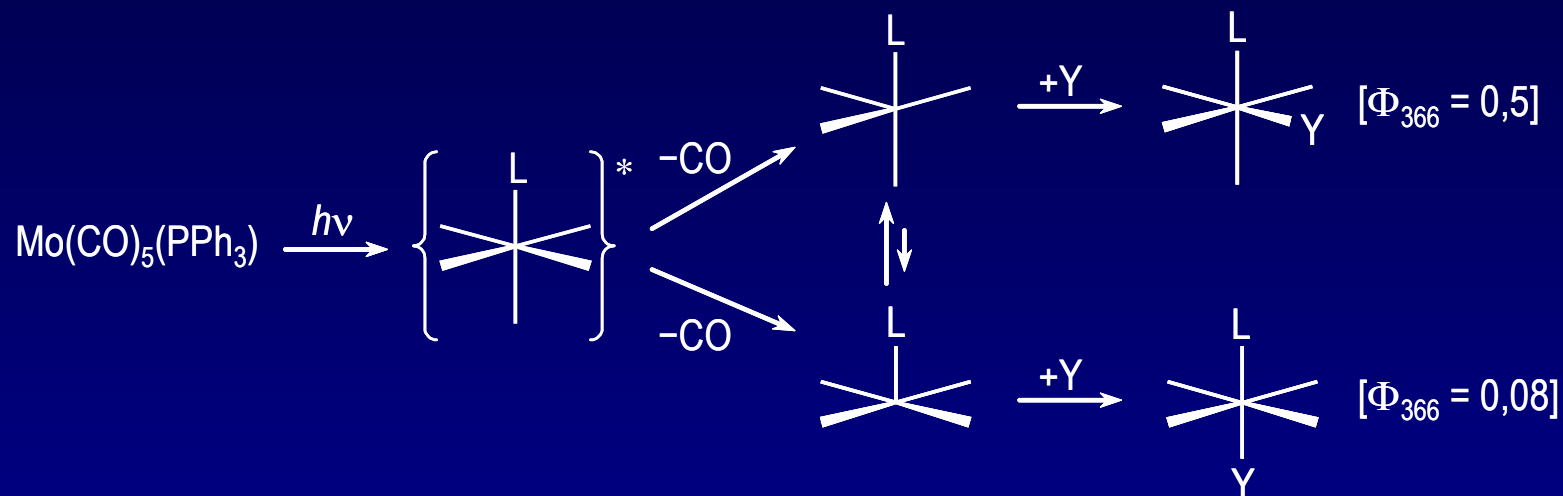
$\text{M} = \text{Mo}$, a $\text{L} = \text{Y} = \text{PrNH}_2$ – reakcijski tok **B**

[s povećanjem valne duljine zračenja smanjuje se kvantni prinos]

$\text{L} = \text{PrNH}_2$, a $\text{Y} = 1\text{-penten}$ – prevladava put **A**

[kvantni prinos nije osjetljiv na valnu duljinu]





Y = PPh₃ ili ¹³CO [u THF pri 313 i 366 nm]

dva pentakoordinirana intermedijara

trans-Mo(CO)₄(PPh₃) fotoizomerizira se s $\Phi_{366} = 0,3$



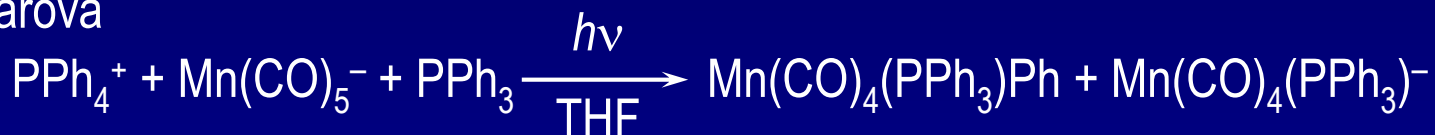
Manganovi pentakarbonili

fotoaktivacija oksidacijske adicije $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$

istraživana kompeticija supstitucije prema oksidacijskoj adiciji

stalnost iskorištenja oksidacijske adicije nagovještava postojanje ionskih

parova



			iskorištenje / %	iskorištenje / %
0,01	0,01	0,01	0,35	0,38
0,01	0,01	0,06	0,31	0,32
0,01	0,01	0,22	0,28	0,82

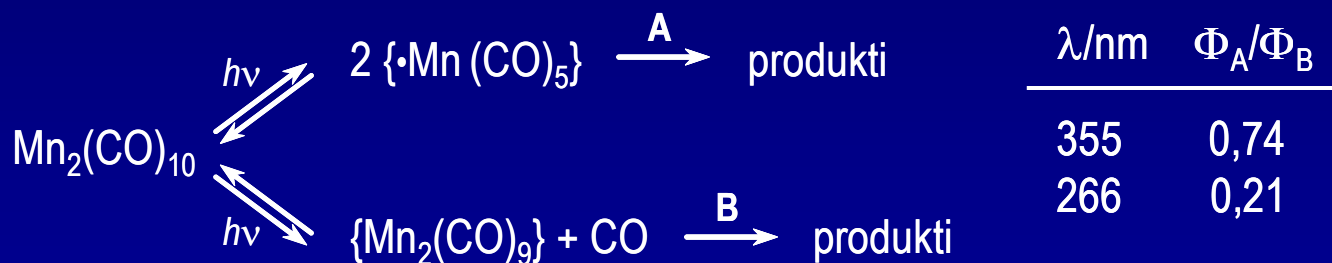
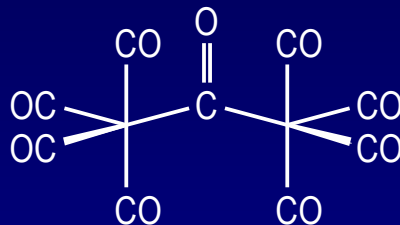


Mn₂(CO)₁₀ i srodni sustavi

Mn₂(CO)₁₀ istraživani je kao prauzor za sustave s vezom između dva atoma metala
 Zračenje može uzrokovati pucanje veze Mn–Mn ($E_d \approx 40 \text{ kJ mol}^{-1}$) zbog čega se stvara $\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5$

Pri višim energijama zračenja dolazi do disocijacije molekule CO ($E_d \approx$

100 kJ mol^{-1}) i nastaje Mn₂(CO)₉



fotoliza pri 355 nm dovodi do 30% disocijacije CO i tek nakon toga do supstitucije

disocijacija CO je sve dominantnija kako se valna duljina zračenja smanjuje od 355 do 255 nm (u plinskoj fazi potvrđeno do 193 nm)

