

## Fotokémiai folyamatok leírása



Principles and Applications of  
**Photochemistry**  
Brian Wornat



**Photochemical Key Steps in Organic Synthesis**  
An Experimental Course Book  
Edited by J. Matyjaszewski, A. Gröschel



**Organic Photochemistry**  
Edited by V. Ramamurthy, Kirk S. Schanze

## Gerjesztett molekulák fotokémiai reakciói

- A fotonelnyeléssel képződő **gerjesztett molekulák**:
  - elektronszerkezete és energiája eltér az alapállapotétól,
  - az atommagok koordinátái ekkor még változatlanok (Franck–Condon-átmenet)
- A **legkisebb energiájú gerjesztett állapot**:
  - spinmultiplicitása az alapállapotával egyező vagy különböző is lehet,
  - más magkonfigurációjú, mint az eredeti részecske.
- Mind a Franck–Condon-állapot, mind a „thexi” molekula sokkal reakcióképeesebb, mint az alapállapot.

## Gerjesztett molekulák lehetséges fotofizikai és fotokémiai folyamatai (áttekintés)

**Unimolekuláris**

$AB + kT$  Dezaktywálódás

$AB + h\nu$  Lumineszcencia

**Bimolekuláris**

$AB + Q^*$  Energiátadás

$AB + M$  Fizikai kioltás

**AB\***

**Fotokémia**

Izomerizáció BA

Disszociáció B + A

Ionizáció  $AB^+ + e^-$

Addíció ABC

Elektronátadás  $AB^+ + Q^-$

## I. Fotoizomerizáció

- A legegyszerűbb unimolekuláris fotokémiai reakciók
- A reaktánsnak nem változik az összetétele és az oxidációs állapota, de a szerkezete igen.
- Az átmenetifém-komplexekre jellemző
- Az izomerek közötti átalakulás gerjesztett állapotban keresztül sokkal gyorsabb, így a fotoizomerizáció a kinetikai és kémiai szerkezetkutatás fontos eszköze.
- A szerkezeti átalakulás helye szerinti csoportosítás:
  - Csak a központi atomot érinti – **spin-izomerizáció**,
  - Csak a ligandumo(ka)t érinti – **koordinált ligandumok fotoizomerizációs és tautomerizációs reakciói**,
  - A fémion-ligandum kötések is jelentősen befolyásolja – **foto-indukált geometriai, optikai és kötési izomerizáció**.

## I. Fotoizomerizáció

### I/1. Fotoindukált spin-izomerizáció

- Fe(II)-komplexeznél gyakori, hogy a  $T$  vagy  $p$  függvényében változik a párosítatlan elektronok száma.
- A kis-spinszámú  $\rightleftharpoons$  nagy-spinszámú átalakulás fény hatására is bekövetkezhethet, és a nagy spinszámú izomer kis  $T$ -en csapódhat: „fényvel indukált gerjesztett spin-állapot csapdázás”
- Egyensúlyi folyamat:  ${}^1[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2 \rightleftharpoons {}^5[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ 
  - Energiasorrend:  ${}^1A_{1g} < {}^5T_{2g} < {}^3T_{1g} < {}^3T_{2g} < {}^5E_g < {}^1T_{1g} < {}^1T_{2g}$
  - Szingulett gerjesztett állapotok. Ezek élettartama rövid.
  - Alapállapot kialakulása belső konverzióval (IC).
  - Spinváltó átmenettel (ISC) triplett gerjesztett állapot, majd újabb ISC-vel kis-spinszámú, alapállapotú szingulett vagy nagy-spinszámú kvintett állapot jön létre.
  - $V_m({}^5T_{2g}) > V_m({}^1A_{1g})$ , ez folyadékban és kristályban is mérhető.

## I. Fotoizomerizáció

### I/2. Koordinált ligandumok fotoizomerizációs reakciói

- A komplexek fotogerjesztésekor képződő állapotban az elektroneloszlás eltér a ligandumokon az alapállapotétól.
- Ez kétféle gerjesztés eredménye lehet:
  - Töltésátviteli (CT)
  - Ligandumon belüli (IL = intraligand)
- Az  $[\text{MX}(\text{transz-stpy})_2] \rightarrow [\text{MX}(\text{transz-stpy})(\text{cisz-stpy})]$  **fotoizomerizáció** különböző központi atomok ( $M = \text{Ru(II)}, \text{W(O)}, \text{Re(I)}$ ) esetében is lejátszódik.
  - Az izomerek aránya fotostacionárius állapotban nagyban függ a gerjesztő fény  $\lambda$ -tól.
- **Fototautomerizáció: ditizonáto-komplexek**
  - Az azometin csoport *cisz-transz* izomerizációja együtt jár a L-on belüli protonvándorlással és  $\pi$ -kötés lokalizációjával.

### I. Fotoizomerizáció

#### I/3. Geometriai izomerek fotokémiai átrendeződése

7

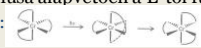

- A fotonabszorpciót követően a komplex szimmetriája megváltozik, de az összetétel, a koordinációs övezet ligandumai és a koordinációs szám ( $n$ ) nem.
  - cis*-*transz* izomerizáció:  $MA_2B_2$  (síknégyzetes) és  $MA_4B_2$  ( $O_h$ )
  - mer-fac* izomerizáció:  $MA_3B_3$
- $cis\text{-}[PtCl_2(PEt_3)_2] \rightleftharpoons trans\text{-}[PtCl_2(PEt_3)_2]$ 
  - Fotostacionárius állapotban az izomerek aránya függ az oldószer polaritásától (polárisban *cis*z, apolárisban *transz*)
  - Triplet thexi állapoton keresztül megy a reakció
  - Disszociatív és „csavarodásos” mechanizmus
- $mer\text{-}[IrCl_3(PEt_3)_3] \rightarrow fac\text{-}[IrCl_3(PEt_3)_3]$ 
  - Disszociatív mechanizmus



### I. Fotoizomerizáció

#### I/4. Fotoindukált optikai izomerizáció

8

- A kétfogú ligandumokkal képzett  $O_h$  komplexeknél gyakori.
- A D és L enantiomerek konverziójának  $\phi$ -je azonos.
- Fotorezolválás: a racém elegyet cirkulárisan polarizált fényvel világítjuk meg. Fotostacionárius állapotban az intenzívebb elnyelést mutató izomer moltipálja nagyobb.
- Csak akkor hatékony, ha nagy a disszimmetria-tényező ( $g$ ):  $g = (\epsilon_{A,\lambda} - \epsilon_{B,\lambda}) / \epsilon_{N,\lambda}$
- Az izomerizáció mechanizmusa alapvetően a L-től függ:
  - „Csavarásos” mechanizmus: 
  - Disszociatív mechanizmus: 

### I. Fotoizomerizáció

#### I/5. Fotoindukált kötési izomerizáció

9

- Többatomos ligandumoknál gyakori, hogy a ligandum atomjainak donorerőssége különböző. A komplexek foton-gerjesztése ekkor a L koordinációjának megváltozásához vezethet.

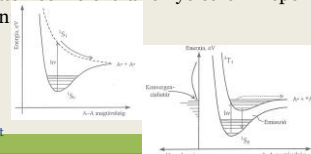
Reakció	$\phi$	$\lambda_{exc}$ (nm)
$[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+} \rightarrow [Co(NH_3)_5(ONO)]^{2+}$	0,13	254
	0,11	313
$[Co(NH_3)_5(SCN)]^{2+} \rightarrow [Co(NH_3)_5(NCS)]^{2+}$	0,15	333
	0,012	470
$[Co(NH_3)_5(O_2CH)]^{2+} \rightarrow [Co(NH_3)_5(CO_2H)]^{2+}$		254

- Általában a kromofór szerkezete (esetleg szimmetriája és a L szerkezete) megváltozik.
- Preparatív kémiai jelentőség: TD kisebb stabilitású és kinetikailag inert izomerek előállítása így lehetséges.

### II. Fotodisszociáció

10

- Legegyszerűbb eset: kétatomos molekula homolitikus kötésfelbontása.
- Ha stabilisabb a gerjesztett állapot, akkor lumineszkál a molekula, és csak akkor hasad, ha megfelelő energiájú molekulával ütközik. Ekkor a disszociációt csak az atomok közvetlen optikai vagy MS megfigyelése bizonyítja.
- Gázhalmazállapotú kétatomos molekulák elnyelési szinképe az UV-Vis tartományban



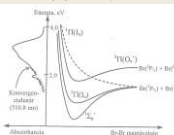
- Folytonos: a molekula gerjesztett állapotának energiája monoton csökken a magtávolság növekedtével ( $F_{21}$ , HI).
- Rezgési és forgási finomszerkezeti: gerjesztett állapotban is van  $E$  minimum. A konvergenciahatár felett ez is folytonos.

### II. Fotodisszociáció

#### II/1. Optikai disszociáció

11

- Akkor következik be, ha egy molekulát a **konvergencia-határnál** nagyobb  $E$ -jú fotonnal gerjesztünk:  $E_{exc} > E_{konv}$
- A disszociációt eredményező foton  $E$ -ja sokkal nagyobb, mint a molekula disszociációs energiája:  $E_{exc} > E_{diss}$

$F_2 \xrightarrow{400-200nm} 2F$	
$Cl_2 \xrightarrow{440-250nm} 2Cl$	
$Br_2 \xrightarrow{5108-300nm} 2Br$	

- Már 818-645 nm tartományban is észlelhető gyenge abszorpció, ami a spin-tiltott  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Pi(I_u)$  átmenettel azonosítható. A  $^3\Pi(I_u)$  állapotról alapállapotú brómatomok képződnek.
- A következő átmenet 640-511 nm között jelenik meg ( $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Pi(O_u^+)$ ). Innen alapállapotú Br és egy metastabil  $^2P_{1/2}$  képződik. Konvergenciahatár: 510,8 nm. Ezt folytonos sáv követi 300 nm-ig.

### II. Fotodisszociáció

#### II/2. Elődisszociáció

12

- Nehezebb atomokból felépülő kétatomos, valamint többatomos molekulák fotodisszociációja gázfázisban gyakran akkor is bekövetkezik, ha  $E_{exc} < E_{konv}$ . (A molekula két gerjesztett állapota közötti átmenettel értelmezhető.)
- Elnyelési szinképekre jellemző, hogy a vibrációs (rotációs) finomszerkezetet mutató tartományon belül sávszélesedés és átapolás figyelhető meg.
  - Oka: az egyébként kis természetes vonalzélességű sávok kiszélesednek, mert a két állapot közötti átmenet oly mértékben csökkenti le a kérdéses vibrációs szintű gerjesztett állapot élettartamát, hogy – a Heisenberg-féle határozatlansági reláció értelmében – a hullámhossz bizonytalansága nő:  $\Delta\lambda = \lambda^2 / (2\pi\tau_\nu)$
  - Ha pl. egy gerjesztett molekula élettartama  $10^{-8}$  s-ről  $10^{-13}$  s-ra csökken, akkor az  $5 \cdot 10^{-6}$  nm-es vonalzélesség 0,5 nm-re nő.

## II. Fotodisszoc

### II/2. Elődisszoc

- I<sub>2</sub> fotolízise: I<sub>2</sub> → 2I
  - Alapállapota: <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>
  - E<sub>diss</sub> = 1,542 eV
  - Az elnyelési színek összetett: 930-830 nm-nél <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> → <sup>3</sup>Π(I<sub>u</sub>) finomszerkezetű átmenet.
  - 840-499 nm: újabb vibrációs szerkezetet mutató sávrendszer, ami a <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> → <sup>3</sup>Π(O<sub>u</sub><sup>+</sup>) átmenethez rendelhető. Ez egy széles, szerkezet nélküli elnyelési sávra szuperponálódik. Erről az állapotról egy alap- és egy gerjesztett I keletkezik (<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub> és <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>), ha E<sub>exc</sub> > E<sub>konv</sub>. Ennél kisebb energiáknál csak alapállapotú I keletkezik elődisszociációval, a <sup>3</sup>Π(O<sub>u</sub><sup>+</sup>) → <sup>3</sup>Π(I<sub>u</sub>) spinváltó folyamat eredményeként, vagy a rendszer foszforeszkál.
  - 499,5 nm a **konvergenciahatár**, inentől a színek folytonos. A disszociáció során alapállapotú I atomok (<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) képződnek.

## II. Fotodisszociáció

### II/3. Indukált elődisszociáció

- Az elődisszociációt eredményező átmenet valószínűsége bizonyos esetekben nagyon kicsi, így gyakorlatilag csak lumineszcencia következik be.
- Külső hatásra sérülhet a kiválasztási szabály:
  - **Ütközéssel indukált elődisszociáció:**
    - Az elnyelési színek finomszerkezete elmosódott lesz.
    - Nyomás növelésével érhető el.
    - A fotonabszorpció nem követi a Beer–Lambert-törvényt, a látszólagos abszorbanca meredekebben növekszik.
    - I<sub>2</sub> lumineszcencia intenzitása csökken, I hozama nő.
  - **Külső elektromos vagy mágneses tér:**
    - Erős mágneses tér teljesen kiotlja a I<sub>2</sub> lumineszcenciáját, a disszociáció hatásfokát pedig növeli. A ΔJ = 0 nem érvényes.

## II. Fotodisszociáció

### II/4. Fotodisszociáció heterolitikus kötélfelszakadással

- A koordinációs vegyületek fotonelnyeléséből 3-féle gerjesztett molekula képződhet:
  - **Ligandumon belüli, IL (= IntraLigand) gerjesztés,**
  - **CT gerjesztett állapot:** mind a M, mind a L környezetében megváltozik az elektronok tartózkodási valószínűségi sűrűsége.
    - Ezek általában redoxireakciók prekurzorai.
  - **Ligandumtér, LF (Ligand Field) vagy d-d gerjesztett állapot:** betöltetlen d-alhéjú M komplexeinél
    - Innen általában ligandumcsere-reakciók játszódnak le.
      - Asszociatív mechanizmus: az elsődleges fotokémiai reakcióban képződő részecske koordinációs száma n+1
      - Disszociatív mechanizmus = heterolitikus fotodisszociáció
- [NiX<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] → *transz*-[NiX<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] + PMe<sub>3</sub>

## III. Fotosubsztitúció

- \*Koordinációs vegyületek reaktív dezaktiválódása:
  - Koordinációs övezet szerkezetének változásával (LF állapotból)
  - Redoxireakció révén (CT gerjesztett állapotból)
  - Csak valamely ligandum szerkezetét vagy összetételét megváltoztató folyamattal (ligandum-ligandum (L-L) állapotból)
  - A valóság gyakran ennél összetettebb, mert
    - Az elnyelési színek különböző típusú sávjai gyakran átfednek,
    - IC-val vagy ISC-vel átalakulhatnak egymásba a gerjesztett állapotok,
    - A reakció végtermékei sokszor alapvetően különböznek az elsődleges fotokémiai reakcióban keletkező részecskéktől.
- [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>3+</sup>-komplekek LMCT gerjesztésekor pl.
  - Φ<sub>ligandumcsere-reakció</sub> ≈ Φ<sub>redoxireakció</sub> (habár az elsődleges fotokémiai reakcióban [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub>]<sup>2+</sup> és L keletkezik)

## III. Fotosubsztitúció

### III/1. A reaktív gerjesztett állapot jellemzése

- Cr(III)-komplexeke nagyon sok adat van, ezek értelmezése fontos volt a szakterülete fejlődéséhez.
- Fő kérdés: a fotoaktív állapot **duplett vagy kvartett?**
- Jelenleg leginkább elfogadott elmélet:

## III. Fotosubsztitúció

### III/1. A reaktív gerjesztett állapot jellemzése

- Cr(III)-komplexeke nagyon sok adat van, ezek értelmezése fontos volt a szakterülete fejlődéséhez.
- Fő kérdés: a fotoaktív állapot **duplett vagy kvartett?**
- Jelenleg leginkább elfogadott elmélet:

### III. Fotoszubsztitúció

#### III/2. Mechanizmus

19

- Az alapállapot  $O_h$  szimmetriájú, a gerjesztett kvartett térszerkezete gyakran más (pl. tetragonális,  $D_{4h}$ ).
- Két határesetet a mechanizmusra:
  - Disszociatív:** az első lépés a gerjesztett fotoaktív részecskében valamely M-L kötés heterolitikus szakadása  $n$  csökkenésével:
    - $[ML_nX]^* \rightarrow [ML_{n-1}] + X$
  - Asszociatív:** az első lépésben általában egy oldószermolekula (S) koordinálódik a gerjesztett komplexhez:
    - $[ML_n]^* + S \rightarrow [ML_nS]$
- A két mechanizmus között az aktiválási térfogat mérésével (nyomásfüggő kinetikai kísérlet) lehet különbséget tenni.
- Az oldószert koordinációs hajlama befolyásolja a reakció sebességét és a mechanizmus típusát is:
  - Gyenge oldószert koordinációnál a disszociatív út a valószínűbb.

### III. Fotoszubsztitúció

#### III/3. Szabályok

20

- Adamson-féle szabályok:** 6-os koordinációs számú Cr(III)-komplexek termikus és fotokémiai reaktivitásának megfigyelése alapján:
  - A gerjesztés során a 3 tengely közül a legkisebb átlagos ligandumterületű ligandumai válnak labilissá, s a szubsztitúciós reakció  $\Phi$ -je kb. akkora lesz, mint annak az  $O_h$  szimmetriájú komplexnek a  $\Phi$ -je, amelynek ligandumai azonos térfertősségűek a kérdéses tengely átlagos ligandumterület-erősségével.
  - Ha a labilissá vált tengelyen két különböző L van, akkor vizes oldatban az erősebb terű L aktiválódása kedvezményezett. (Ez a koordinációs kémiai *transz*-szabály egy változata.)
- A  $d^3$  és  $d^6$  konfigurációjú M-t tartalmazó komplexekre (melyek általában termikus reakciókban inerteek, pl. Co(III), Rh(III)) hasonló megfigyeléseket tettek.

### III. Fotoszubsztitúció

#### III/4. Cr(III)-komplexek ligandumcsere reakciói

21

- Inert Cr(III)-komplexek:
    - Termikus reakció:  $[Cr(NH_3)_5X]^{2+} + H_2O \rightarrow [Cr(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + X^-$
    - Fotokémiai reakció:  $[Cr(NH_3)_5X]^{2+} + H_2O \rightarrow [Cr(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + X^-$
- | X   | $\Phi$   | $\Phi_{rel}$ |
|-----|----------|--------------|
| F   | 0,004    | 0,43         |
| Cl  | 0,007    | 0,37         |
| Br  | 0,01     | 0,36         |
| NCS | 0,025    | 0,47         |
| CN  | < 0,0005 | 0,33         |
- Adamson-féle szabályok illusztrálása:  $Cl^-$  kisebb erőterű, mint az  $NH_3$ , ezért a gerjesztett állapotban az  $NH_3-Cr(III)-Cl$  tengely mentén gyengül meg a kötés. Mivel ezen a tengelyen (2. szabály) az erősebb terű ligandum labilizálódása kedvezményezett, ezért az  $NH_3$  kicserélődésének nagyobb a valószínűsége, így a termékben így maradó 4  $NH_3$  egy síkban van.

### III. Fotoszubsztitúció

#### III/5. $d^6$ komplexek ligandumcsere reakciói

22

- Fe(II), Co(III), Ru(II), Rh(III) és Ir(III) komplexek vizsgálata.
  - Co(III) aminkomplexei fotoinerteek,  $\Phi \approx 10^{-3}$ .  $\Phi$  jelentősen nő a gerjesztő fotonok  $\lambda$  csökkenésével, így a ligandumcsere reakció nagyobb valószínűséggel következik be a gerjesztett állapot nagyobb vibrációs szintjeiről, mint a thexi állapotból.
    - $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O \rightarrow [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + Cl^-$
    - A folyamat termikus aktiválási energiája  $101 \pm 4$  kJ/mol, ez nagyon hasonló a fotokémiai reakció gerjesztési küszöb-energiájához ( $109 \pm 13$  kJ/mol).
  - Rh(III) és Ir(III) aminkomplexek lényegesen fotoaktívabbak,  $\Phi \approx 10^{-1}$ . A ligandumcsere a thexi állapotból is lejátszódik.
  - Fe(II) hexaciano-komplex  $\Phi$ -je nagy, de erősen pH-függő, vagyis a  $CN^-$  protonálódásának is szerepe van.

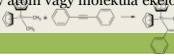
### IV. Fotoaddíció és fotobeeikelődés

23

- Fotoaddíció:** újabb ligandum kötődése a M-hoz, így  $n$  nő.
  - $d^8$  elektronkonfigurációjú, síknegyzetes M esetén
  - Különösen jellemző merev, négyfokú ligandumokkal, pl. OEP, Mb, Hb + Ni(II)
  - $[Ni(OEP)] + 2 py \rightarrow transz-[Ni(OEP)(py)_2]$
  - $transz-[Cr(en)_2F_2]^+ + H_3O^+ \rightarrow [Cr(en)(enH)(H_2O)F_2]^+$ 
    - Gerjesztés hatására a koordinált ligandum pK-a nő

Komplex	Gerjesztés	Ligandum	pK	pK*
$[Ru(bpy)_3](MClbpy)]^+$	MLCT	4-karboxil-4'-metil-bpy	3,0	4,85
$[Ru(bpy)_3](DChbpy)]^+$	MLCT	4,4'-dikarboxil-bpy	1,8	3,7
$[Ru(bpy)_3](CN)_3]$	MLCT	CN <sup>-</sup>	1,2	4,3
$[Ir(bpy)_3(OH)]^{2+}$	IL + MLCT	2,2'-bipiridil	3,0	3,5
$[Cr(DChbpy)_3]^{3+}$	LF	4,4'-dikarboxil-bpy		pK = pK*

- Fotobeeikelődés:** M és L közé egy atom vagy molekula ékelődik be,  $n$  változatlan.



### V. Fotoredoxi reakciók

24

- Első lépésben a gerjesztés egyfajta töltésselkülönülést eredményez, majd az „egymástól elválasztott” ellentétes töltések spontán rekombinációjából különböző módon hasznosítható E-hoz jutunk.
  - Fontos kutatási irány pl. a Napenergia hasznosításában,
  - a légkörben lejátszódó fizikai és kémiai folyamatokban
  - és a fotobiológiában (fényenergiát hasznosító élő szervezetek).
- A reakció molekularitása szerint:
  - Unimolekuláris:
    - Molekulán belüli elektronvándorlás (két- vagy többmagvú komplexeknél), ionizáció ( $e^-$  *solv* képződés), homolitikus kötéshasadás
  - Bimolekuláris:
    - Külsőszerű elektronkicserélődési reakciók, oxidatív vagy redukatív addíció.

V. Fotoredoxi reakciók  
V/1. Elektronátadás a molekulán belül

25

- A komplex két különböző átmenetifém központi atomot tartalmaz, közöttük hídligandum van.
- Fontosak a fotoindukált redoxireakciók mechanizmusának a tanulmányozásában: szisztematikusan szabályozható...
  - a reaktáns és termék redoxipotenciálja,
  - az elektron donor és akceptor közötti távolság.
  - A hídligandumnak is jelentős közvetítő szerepe lehet.
- $[(S)_2ClRu^{III}(L)Ru^{II}Cl(bpy)_2]^{3+} \rightarrow [(S)_2ClRu^{II}(L)Ru^{III}Cl(bpy)_2]^{3+}$
- Az IVCT (= InterValence Charge Transfer) gyakran a komplex bomlásához vezet:
  - $[(NH_3)_5Co^{III}(NC)Ru^{II}(CN)_6]^- \rightarrow [Ru^{III}(CN)_6]^{3-} + Co^{2+} + 5 NH_3$

V. Fotoredoxi reakciók  
V/2. Fotoionizáció, fotoelektronképződés

26

- Gázfázisban** jól ismert reakciótípus.
  - $NO \rightarrow NO^+ + e^- < 134 \text{ nm}$
  - $O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2^+ + e^- 103 \text{ nm}$
  - $O_2^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + NO$  (a légkörben ez termeli az  $NO^+$ -t)
- Kétatomos molekulák fotoionizációját előidéző fotonok  $E$ -ja jóval nagyobb, mint a fotodisszociációhoz szükségesé.
- Oldatban** gyakori anionokból az  $e^-_{solv}$  keletkezése. Pl:
  - $I^- \rightarrow I + e^-_{solv} 280-300 \text{ nm}$
- Hasonló folyamatban  $e^-_{solv}$  képződése akár fémionokból is végbemehet, pl: Co(II), Fe(II), V(II), Eu(II), Cr(II)
- $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -ből a hidratált elektron képződésének  $\phi$ -je érzékenyen függ a hullámhossztól (229 nm-en már 0,9).
- Az  $e^-_{solv}$  számos másodlagos reakcióban vehet részt.

V. Fotoredoxi reakciók  
V/3. Fotoredoxi átrendeződés a belső szférában

27

- Szerves vegyületeknél sok nagy jelentőségű fotoindukált átrendeződés ismert. Szervetlen vegyületeknél jóval kevesebb. Pl:
  - $[(CO)_4Fe^0(BrHC=CBrH)] \rightarrow [(CO)_4Fe^{II}Br(HC=CBrH)]$
  - $[(PPh_3)_2Pt^0(N\equiv C-C\equiv C-N)] \rightarrow [(PPh_3)_2Pt^{II}(CN)(C\equiv C-C\equiv N)]$ 
    - A  $Pt^0$  komplexek fotoaktivitása jól alkalmazható új ligandumok előállítására (preparatív célú felhasználás)

V. Fotoredoxi reakciók  
V/4. Reakciók homolitikus kötőfázisakadással

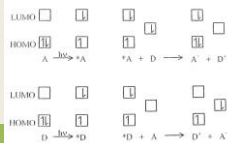
28

- Paramágneses, adott sztöchiometria mellett nem a legstabilisabb átmenetifém-komplex MLCT gerjesztése a koordinatív kötéssel kialakult M-L kapcsolat homolitikus felhasadásához vezet:
  - $[Mo(CN)_6]^{3-} \rightarrow [Mo(CN)_7]^{3-} + CN^-$
  - $[CuCl_4]^{2-} \rightarrow [CuCl_3]^{2-} + Cl^-$
  - $Cl^- + Cl^- \rightarrow Cl_2^-$
- A Fe(III) tetrakloro-komplexből viszont első lépésben nem klóratom, hanem  $OH^-$  képződik, mert nem a  $[FeCl_4]^-$  hanem a  $[Fe(OH)_xCl_{4-x}]^-$  a fotoaktív részecske.

V. Fotoredoxi reakciók  
V/5. Elektronátadás külsőszféra mechanizmussal

29

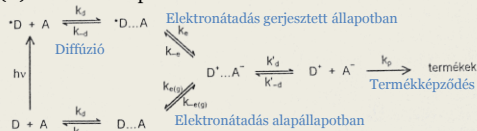
- Gerjesztett molekulák mind **oxidációs**, mind **redukciós potenciálja** nagyobb, mint az alapállapotú molekuláé:
  - A gerjesztett molekulának van nagyobb  $E$ -jú elektronja, mint az alapállapotúnak, ezért jobb redukálószer.
  - Van kisebb  $E$ -jú betöltetlen pályája is, ezért jobb oxidálószer.
  - Így a gerjesztett állapot „kioltható” Lewis-savval és Lewis-bázissal is.
- Elektronakceptorra vagy -donorra hatékony fotoindukált elektronátadás csak akkor következhet be, ha a gerjesztett molekula élettartama  $> 0,1 \text{ ns}$ . Ezért **fluoreszcenciát mutató rendszerekben** a fotoredoxi reakciók ritkák vagy nagyon kis hatásfokúak.



V. Fotoredoxi reakciók  
V/5. Elektronátadás külsőszféra mechanizmussal

30

- Kinetikai séma fotoindukált elektronátadáshoz, ha a kioltó (A) elektronakceptor:

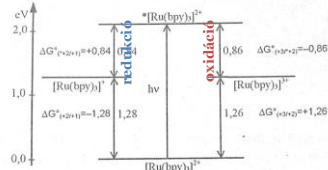


### V. Fotoredoxi reakciók

#### V/5. Elektronátadás külsőszféra mechanizmussal

31

- A  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  nagyon kedvező fotofizikai és redoxitulajdonságú komplex:
  - Nagy stabilitás alapállapotban.
  - A gerjesztett állapot oxidációs és redukciós potenciálja is nagy és közel azonos.
  - A foszforeszcenciát mutató gerjesztett részecske képződésére  $\phi \approx 1$ , élettartama  $> 1 \mu s$ .



### V. Fotoredoxi reakciók

#### V/6. Ionpárok fotoredoxi reakciója

32

- A külső koordinációs övezetre jellemző (gyenge) kölcsönhatások tanulmányozására nyújt lehetőséget.
- Ionpárok = pusztán elektrostatikus kölcsönhatásokkal összetartott adduktumok.
- **Fuoss-egyenlet:**  $K_{IP} = \frac{4\pi N_A d^3}{3000} \exp\left(-\frac{z_+ z_- e^2}{\epsilon_s d \left(1 + \sqrt{\frac{8\pi N_A e^2 I d^2}{1000 \epsilon_s RT}}\right)}\right)$ 
  - $K_{IP}$ : az ionpár-képződés egyensúlyi állandója
  - $d$ : a két ion sugarának összege
  - $\epsilon_s$ : az oldószer sztatikus permittivitása
- Az ionpár önálló fotoaktív részecskének számít, amely nem izolálható.
- A gerjesztése vagy IPCT, vagy csak aniongerjesztés, vagy csak a kation gerjesztése.

### V. Fotoredoxi reakciók

#### V/7. Koordinált ligandumok fotoredoxi reakciói

33

- Csak olyan komplexek gerjesztésekor észlelhető, amelyek jellemző, intenzív elnyelési sávjai L-L átmenetekhez tartoznak, és M redoxi szempontból stabilis (pl.  $Zn^{2+}$ ).
- Általában telítetlen többfogú makrociklusos ligandumok komplexei (pl. porfirin, ftalocianin)

