

现代分子光化学

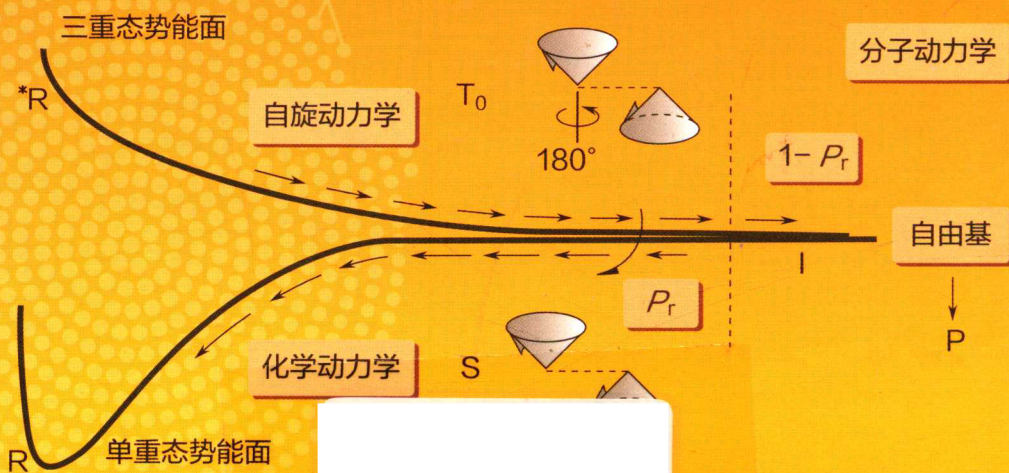
(2) 反应篇

[美] N. J. 图罗 (Nicholas J. Turro)

[美] V. 拉马穆尔蒂 (V. Ramamurthy) 著

吴骊珠 佟振合 等译

[加] J. C. 斯卡约诺 (J. C. Scaiano)



Modern Molecular
Photochemistry
of Organic Molecules



化学工业出版社

现代分子光化学

(2) 反应篇

[美] N. J. 图罗 (Nicholas J. Turro)

[美] V. 拉马穆尔蒂 (V. Ramamurthy) 著

[加] J. C. 斯卡约诺 (J. C. Scaiano)

吴骊珠 佟振合 等译



化学工业出版社

· 北京 ·

《现代分子光化学》是有关分子光化学的经典之作。全书中文版根据内容设置划分为原理篇和反应篇两个分册。“原理篇”系统总结了光化学与光物理的理论基础，如辐射跃迁、非辐射跃迁、电子组态、电子转移和能量转移等。本分册为“反应篇”，基于有机光反应基本原理，对有机光化学反应及其机制进行了深入探讨，涵盖了各类典型的有机分子如分子氧、烯烃、酮、烯酮、芳香族化合物、超分子的光化学。对光化学、光电材料等领域的研究生、科研工作者都会有不同程度的裨益。

图书在版编目(CIP)数据

现代分子光化学 反应篇/[美]图罗(Turro, N. J.),

[美]拉马穆尔蒂(Ramamurthy, V.), [加]斯卡约诺

(Sciaiano, J. C.) 著; 吴骊珠等译. —北京:

化学工业出版社, 2014.11

书名原文: Modern molecular photochemistry of
organic molecules

ISBN 978-7-122-21784-4

I. ①现… II. ①图… ②拉… ③斯… ④吴…

III. ①分子-光化学-化学反应 IV. ①O644.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第207506号

All rights reserved. This translation published under license. Authorised translation from the English language edition published by University Science Books. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyright holder, University Science Books.

本书中文简体字版由 University Science Books 授权化学工业出版社独家出版发行。未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号：01-2010-3679

责任编辑：李晓红

文字编辑：王琳

责任校对：王静

装帧设计：王晓宇

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）

印刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装订：三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张31 字数618千字 2015年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：148.00 元

版权所有 违者必究

I 译者的话 I

呈献于读者面前的这本《现代分子光化学》包括原理篇和反应篇两册。本书英文版由国际著名光化学家 N. J. Turro、V. Ramamurthy 和 J. C. Scaiano 撰写并于 2009 年出版。该书完整地介绍了有机光化学的基础知识，包括光物理和有机光化学反应，内容丰富，论述条理清晰。它不仅为初学者介绍了现代分子光化学的基础，也为专家学者提供了详尽的参考资料，是从事光化学领域教学与研究工作者的必备参考书籍。

Turro 教授生前任职于美国哥伦比亚大学，是美国科学院院士。他是超分子化学、有机光化学、分子光谱学、主-客体化学、化学反应的磁场效应等领域的领导者和开拓者。Ramamurthy 教授现任职于美国佛罗里达州迈阿密大学。他在固体化学、超分子化学以及有机光化学等领域做出了杰出贡献。Scaiano 教授现任职于加拿大渥太华大学。他在光化学及物理有机化学等领域的杰出工作受到了同行的广泛认可。

早在 1987 年，中国科学出版社曾组织翻译出版过 Turro 教授所著的《现代分子光化学》一书（英文版 1978 年出版）。虽然 30 年前出版的这本译著积极推动了我 国光化学研究的发展，但由于当时有关电子转移理论以及超分子化学理论处于成长与发展阶段，相关理论都未成为书中的重要组成部分。因此，Turro、Ramamurthy 和 Scaiano 教授撰写了该图书，增加了 30 多年来光化学理论的发展与应用，弥补了之前的缺憾。同时，该书在结构编排上也做了较大的变动，许多理论用图形给出了清晰的描述，有助于读者理解相关内容。

“原理篇”详细介绍了分子的基态和激发态的电子构型、电子自旋和振动能级，讨论了光和物质的相互作用，深入论述了激发态失活过程，包括辐射跃迁（荧光和磷光）、非辐射跃迁（内转换和系间窜越）以及能量传递和电子转移过程，内容深入浅出，层次分明，使读者，特别是对现代量子力学不够熟悉的化学工作者能够清晰了解现代分子光化学的基础理论。

“反应篇”详细论述了各类激发态能够发生的化学反应，包括反应中间体和反应动力学以及检测相关中间体的技术，从前线轨道理论出发，按照发色团分类对反应机理进行了详尽的描述，具有显著的创新性和前瞻性。

参与本书翻译工作的人员分别是中国科学院理化技术研究所吴骊珠、佟振合、吴世康、陈彬、冯科、李治军、孟庆元、陈玉哲，华东理工大学赵春常，汕头大学佟庆笑，北京师范大学杨清正，北京大学汤新景，中国科学院大连化学物理研究所赵耀鹏，南昌大学周力，以及超分子光化学研究中心的多位研究生王登慧、丁洁、罗林、徐红霞、王文光、刘贤玉、李欣玮、汪晶晶、王晓军、俞茂林、王红艳、程素芳、彭荣鹏、王格侠、王锋、邢令宝等。

“原理篇”由冯科（第1章和第2章）、孟庆元（第3章和第6章）、陈彬（第4章）、李治军（第5章和第7章）进行了修订和润色；“反应篇”由赵春常（第8章）、佟庆笑（第9章）、赵耀鹏（第10章）、汤新景（第11章）、杨清正（第12章）、陈玉哲（第13章）、冯科（第14章）、陈彬（第15章）进行了修订和润色；全书由吴骊珠、佟振合和吴世康进行了最后的汇总、修改和定稿。

由于本书涉及不同学科领域，限于我们水平、肯定存在许多不妥之处，恳请读者批评指正，我们将竭诚欢迎，并衷心感谢。

吴骊珠 佟振合 吴世康

2015年7月于北京

前言

《现代分子光化学》是一本内容全面、特色鲜明的教材。它可以使教师和学生理解有机光化学反应的机制及其在合成上的应用。这本书在详细介绍有机分子光物理和光化学知识的基础上，通过众多生动的实例描述了如何利用先进的光谱技术阐明有机光化学机制，如何利用激发态电子的自旋控制光化学反应的途径，如何利用官能团或发色团研究、分类和理解羰基、烯烃、烯酮、芳香化合物等光化学反应。这本书首次根据主客体非共价键相互作用介绍了超分子光化学，论述了单重态氧参与的有机光化学反应，有助于理解有机官能团光化学反应的本质。

水平和方法

本书意在让研究者和学生能够熟悉有机光化学研究的基本概念和方法。每一章开始都配有详细的案例说明。具备大学普通化学、有机化学和物理基础知识的学生能够容易地理解这些材料。本书的特点在于避免了复杂的数学运算，而将这些理论概念转化为可视化的表达形式，给读者一个完整、统一的理论基础理解光化学反应的光吸收、辐射过程或非辐射过程。例如，结合分子势能面和简化分子轨道理论形象化地描述了光化学发生过程。这使得通过电子激发态将成千上万的有机光化学反应归类成为数不多的基本光化学反应。

这本书的任何更新、补充或勘误表都可以在 www.uscibooks.com 的书页上找到。

发展史

1978年出版的《现代分子光化学》(Modern Molecular Photochemistry, MMP)距今已有30多年，其中的概念和理论已成为当今光化学合成和机制研究的重要组成部分，同时也为物理有机化学、化学生物学、高分子化学、材料科学和纳米科学等领域的发展提供了有用的智能工具。大部分基本理论仍然是当前光化学反应机理研究和应用的基石，但该书对于电子自旋和电子转移过程尚未详细阐述。一本包含电子自旋和电子转移理论并融合MMP成功教学理念的教材显然有益于光化学家和他们的学生，对生物科学、高分子科学、材料科学和纳米科学等众多领域的专家大有裨益，并将光化学和光物理的概念融汇于相关研究和教学之中。

《现代分子光化学》作为一本入门书籍，包括原理篇和反应篇两部分。“原理篇”共7章，它从化学和其他学科学生熟悉的原理入手，介绍了光化学和光物理的概念。书中先介绍初步概念，通过电子激发态的结构、光化学反应中间体和产物，论述了光

物理和光化学过程中光子和反应物分子结构的关系。通过图像化的描述，使得电子激发态、分子振动和电子自旋的相互作用易于理解，并应用于有意义的研究体系之中。对于光化学相关内容，书中首次采用图像化和矢量模型直观地描述了电子自旋及其对光化学和光物理过程的影响。运用这种模型更易于处理光化学和光物理过程中的自旋耦合、系间窜越、磁场效应等过程。此外，书中的光化学相关内容还首次将能量传递和电子转移的概念与其他基本概念集成起来，涵盖了电子转移在理论和实验中近年取得的巨大进展，特别有助于理解分子光化学中所阐述的内容。“反应篇”参照原理篇的这些概念，按官能团分类描述有机分子光化学的机制和反应。

致谢

本书源自有机光化学的课程和讲座。在此感谢我们三个课题组参与其中的学生。他们通过自身探索和不断提问，在求知和理解有机光化学过程中协助了本书的成形；感谢众多同事允许我们“借用大脑”，使得我们能够将一些深奥的数学概念转化为具体的模型表达帮助学生的理解。本书的完成比我们预计的时间要长，在此要感谢光化学委员会对我们的不断敦促，使我们最终能完成这个计划。特别感谢纽约大学 D. I. Schuster 教授和夏威夷大学 R. S. H. Liu 教授对本书初稿的批评和指正。同时感谢光化学家 J. R. Scheffer、F. D. Lewis、L. Johnson、C. Bohne 和 A. Griesbeck，他们仔细阅读了本书，并提出了建设性意见。感谢 J. Michl，通过讨论和阅读他的出版物，我们在光物理方面受益匪浅。

大学科学书籍的 Bruce Armbruster 和 Jane Ellis 一直耐心鼓励和支持我们冒险撰写这本书。感谢 J. Stiefel 对书稿的编辑，J. Choi、T. Webster 和 L. Muller 的版面设计，J. Snowden 和 P. Anagnostopoulos 的排版制作。对我们所有人而言，这是一个美妙而特殊的经历。

特别感谢我们的妻子和家人。在我们近二十年的构思和撰写过程中，正是他们的耐心和包容才成就了这本书。

Nicholas J. Turro

V. Ramamurthy

J. C. Scainano

《现代分子光化学》总目录

(1) 原理篇

- 第1章 绪论
- 第2章 激发态的电子构型、振动及自旋
- 第3章 能态间的跃迁: 光物理过程
- 第4章 辐射跃迁
- 第5章 非辐射跃迁
- 第6章 分子光化学原理
- 第7章 能量转移和电子转移

(2) 反应篇

- 第8章 有机光化学
- 第9章 羰基化合物的光化学
- 第10章 烯烃光化学
- 第11章 烯酮和二烯酮的光化学
- 第12章 芳香化合物的光化学
- 第13章 超分子有机光化学: 通过分子间相互作用控制有机光化学和光物理
- 第14章 分子氧和有机光化学
- 第15章 有机光化学反应归纳

本册目录

CONTENTS

第 8 章 有机光化学	1
8.1 光化学反应机制	1
8.2 有关反应机制根本性质的一些哲学评论	5
8.3 创建一个标准的机制群	5
8.4 合理的动力学在定量分析中的应用	8
8.5 自由基和双自由基反应简介	14
8.6 运用结构标准对反应机制进行分析: 反应中间体 (*R, I) 的结构-反应活性的相关性	24
8.7 反应类型和结构关系在机制分析中的应用	24
8.8 利用结构关系分析机制的示范	26
8.9 从速率定律推及光化学反应机制的一些规则	27
8.10 从量子产率和效率定律推及光化学反应动力学信息的一些规则	31
8.11 测定光化学反应速率常数的实验方法	33
8.12 脉冲激发将 R 转化为 *R	34
8.13 检测高能电子态 (**R) 的技术	35
8.14 低温基质分离技术	36
8.15 双激光闪光光解	37
8.16 激光喷墨技术	38
8.17 Stern-Volmer 分析光化学动力学: *R 单分子和双分子失活过程的竞争	39
8.18 Stern-Volmer 猝灭: 由效率与浓度的关系推断速率常数	41
8.19 Stern-Volmer 分析: 基于应用门控检测的时间分辨测量数据方法	42
8.20 测量光化学速率常数的一些实验例子	43
8.21 动力学参数中的绝对效率的测定	49
8.22 多种激发态参与反应的动力学研究	50
8.23 用探针的方法来检测光谱上“不可见”的瞬态	53
8.24 实验测量非辐射过程的效率: 光声方法	54
8.25 活性中间体 *R 和 I 的实验检测和表征	56
8.26 应用时间分辨红外光谱和顺磁共振光谱对 *R 和 I 的结构特征和动力	

学特征进行分析：以酮类的 α -裂解为例	58
8.27 通过时间分辨红外光谱 (TP IR) 研究 *R 的结构	59
8.28 利用 TP IR 来研究 $^*R \rightarrow I(RP)$ 过程中的 α -裂解	61
8.29 时间分辨电子顺磁共振和 CIDEP	61
8.30 电子自旋极化：自旋的 Boltzmann 分布偏差和对磁共振信号强度的影响	62
8.31 利用 TR EPR 的方法研究 $^*R(T_1)$ 的结构和 $S_1 \rightarrow ^*R(T_1)$ 系间窜越 (ISC) 过程的机制	64
8.32 通过 TR EPR 手段研究初级光化学过程 $^*R \rightarrow I$	66
8.33 通过 TR EPR 直接观察 $I(PR)_{gem}$ 和 $I(BR)$	67
8.34 涉及电子激发态 *R 的实验测试： $^*R(S_1)$ 和 $^*R(T_1)$ 的定性实验	68
8.35 涉及电子激发态 *R 的实验测试：定量实验	70
8.36 利用动力学方法来检测和确定反应中间体 *R 和 I	73
8.37 涉及双自由基中间体的反应	78
8.38 自旋化学：化学反应的自旋选择原则	84
8.39 $I(RP)$ 和 $I(BR)$ 反应的磁效应	85
8.40 磁场效应 (MFE)、磁同位素效应 (MIE)、化学诱导动态核极化 (CIDNP) 的动力学基础	86
8.41 磁场效应对 $^3I(RP)$ 和 $^3I(BR)$ 的反应活性以及产物的影响	87
8.42 磁同位素效应对 $^3I(RP)$ 和 $^3I(BR)$ 的反应活性以及产物的影响	92
8.43 自由基对的化学诱导动态核极化： $^3I(RP)_{gem}$ 化学反应对于核自旋方向的依赖性	94
8.44 构象灵活双自由基的 CIDNP	99
8.45 化学光谱学：利用光化学反应研究激发态的能量和动力学	101
8.46 现代机制有机光化学的进展：超快反应和激光相干光化学	104
8.47 飞秒光化学	104
8.48 单分子光谱	104
8.49 相干激光光化学	105
8.50 多光子显微镜	105
8.51 某些范例的态能级参数	106
参考文献	109
第 9 章 羰基化合物的光化学	112
9.1 羰基化合物的光化学简介	112
9.2 $^*R(n,\pi^*)$ 的分子轨道描述：羰基化合物的初级过程	112
9.3 基于前线轨道相互作用的 $^*R(n,\pi^*) \rightarrow I$ 初级光化学过程	114
9.4 基于自由基对、自由基和双自由基反应的 $I \rightarrow P$ 次级热力学过程	116

9.5	烷氧基自由基: 活性 n, π^* 羰基发色团的类似物	117
9.6	酮类化合物的态能级图	118
9.7	醛酮类化合物的 $^*R(n, \pi^*) \rightarrow P$ 过程	120
9.8	一个由 $n \leftarrow \text{HOMO}$ 引起的 $^*R(n, \pi^*) \rightarrow I$ 过程示例: 分子间抽氢反应的初级光化学过程	120
9.9	自由基-自由基偶合反应中“看不见的瞬态物种”: 通过自由基-自由基偶合反应物种回到起始原料	122
9.10	分子间电子转移的初级过程: n, π^* 态与胺的反应	123
9.11	分子间抽氢反应的构效关系	126
9.12	初级过程中的电子转移反应: $T_1(\pi, \pi^*)$ 反应态	129
9.13	抽氢和电子转移之间的竞争: 轨道结构和氢(电子)给体结构的影响	129
9.14	初级光化学过程的分子内抽氢: Norrish II 型反应	131
9.15	在 II 型反应中的反应性与效率之间的关系	132
9.16	II 型反应中产物形成的 $I(BR) \rightarrow P$ 过程: 一个双自由基的行为范式	133
9.17	抽取 γ -氢的几何学以及其与初级光化学过程竞争的结果	135
9.18	系间窜越在决定由 γ -氢抽取所引起的双自由基产物中的作用	138
9.19	超越 γ -抽氢反应: 分子内 1, n -抽氢反应	141
9.20	n, π^* 的 α -裂解的初级过程: 非环酮	142
9.21	n, π^* 态环酮的 α -裂解初级过程	145
9.22	α -裂解产生的初始自由基对反应	145
9.23	环丁酮的光化学: α -裂解的一个特例	147
9.24	n, π^* 态 α -裂解的初级过程: 结构与反应活性之间的关系	149
9.25	α -裂解的轨道模型	152
9.26	富电子碳-碳键的 n, π^* 态加成反应的初级过程	153
9.27	n, π^* 态对富电子碳-碳双键加成的初级过程: 反应中间体	154
9.28	双自由基中间体的证据	156
9.29	在激发态的羰基化合物与烯烃的光加成反应中的内型-外型选择性	157
9.30	n, π^* 态和缺电子的乙烯类化合物的 [2+2] 环加成: 一个 $\pi^* \rightarrow \pi^*$ 相互作用的例子	158
9.31	n, π^* 态和乙烯 [2+2] 环加成的立体选择性	161
9.32	分子内 [2+2] 光环化加成	163
9.33	β -裂解再复合和歧化作用所引发的光重排实例	164
9.34	β -裂解引发的光化学碎片反应	166
9.35	羰基化合物光反应的合成应用	168
9.36	羰基化合物在光化学成像中的应用	171
9.37	羰基化合物的光化学在设计“光触发剂”和“光保护基团”中的	

应用	172
9.38 小结	173
参考文献	173
第10章 烯烃光化学	177
10.1 烯烃光化学简介	177
10.2 烯烃 $^*R(\pi, \pi^*)$ 的初级过程的分子轨道描述	178
10.3 烯烃的I \rightarrow P次级过程	180
10.4 烯烃的示例状态能级图	181
10.5 顺-反异构化: 烯烃 $S_1(\pi, \pi^*)$ 和 $T_1(\pi, \pi^*)$ 态的常见反应过程	184
10.6 非环烯烃和环烯烃的顺-反异构化	184
10.7 共轭多烯的顺-反异构化: 非平衡激发态旋转异构体原理	185
10.8 芳基取代烯烃的顺-反异构化	189
10.9 有关茛的顺-反异构化研究	190
10.10 $S_1(\pi, \pi^*)$ 态的绝热顺-反异构化: $^*R \rightarrow ^*P$ 过程示例	192
10.11 来自顺式环烯烃的张力反式环烯烃的捕获	193
10.12 通过圆锥交叉的顺-反异构化	196
10.13 烯烃 $S_1(\pi, \pi^*)$ 态的分子内环化反应: $S_1(\pi, \pi^*) \rightarrow F \rightarrow P$ 过程示例	197
10.14 关于1,3-二烯烃的电环化开环与关环反应	197
10.15 1,3-环己二烯的电环化开环和1,3,5-己三烯的关环	202
10.16 三烯的其他电环化反应	205
10.17 茛及其相关体系的电环化关环反应	205
10.18 烯烃 $S_1(\pi, \pi^*)$ 态 σ 键迁移重排反应	208
10.19 二 π -甲烷反应: 广泛的 σ 迁移反应	210
10.20 二 π -甲烷反应: 非环1,4-二烯	211
10.21 二 π -甲烷(DPM)反应: 刚性环1,4-二烯及其相关化合物	212
10.22 $[m+n]$ 光环加成反应	215
10.23 $[2+2]$ 光环加成反应: 烯烃	216
10.24 1,3-二烯的 $[2+2]$ 和 $[4+2]$ 光环加成反应	217
10.25 烯烃和多烯的分子内光环加成	220
10.26 $[2+2]$ 光环化反应: 芳香烯	223
10.27 $S_1(\pi, \pi^*)$ 态的质子转移反应: 两性离子光加成反应	226
10.28 羰基的 (n, π^*) 态反应与烯烃的 $T_1(\pi, \pi^*)$ 态的比较: 烯烃的 $T_1(\pi, \pi^*)$ 态的抽氢反应	226
10.29 β 裂解反应	228
10.30 α 裂解反应	229

10.31	关于烯炔的光诱导电子迁移反应： $*R \rightarrow I(D^+, A^-)$ 过程实例	230
10.32	自由基阳离子和自由基阴离子的结构和反应活性	230
10.33	烯炔自由基阳离子和烯炔自由基阴离子的生成途径	231
10.34	烯炔自由基离子对的反应：胺的加成	231
10.35	烯炔自由基阳离子的生成	234
10.36	电子转移敏化剂的选择	234
10.37	烯炔阳离子自由基的产生：最大化自由基离子对的产率	238
10.38	烯炔阳离子自由基的反应：几何构型异构化	239
10.39	烯炔阳离子自由基的反应：亲核加成	240
10.40	烯炔阳离子自由基的反应：二聚	241
10.41	烯炔阳离子自由基的反应：分子内关环	243
10.42	光致顺-反异构化在生物体系中的应用	244
10.43	作为光开关的顺-反异构化	247
10.44	在液晶、Langmuir-Blodgett (LB) 膜和溶胶凝胶中作为相变和堆积排列光调节器的顺-反异构化	248
10.45	通过顺-反异构化控制离子渗透膜	249
10.46	实验室和工业合成中顺-反异构化的应用	251
10.47	光致周环反应的应用	253
10.48	小结	255
	参考文献	255
第 11 章	烯酮和二烯酮的光化学	259
11.1	烯酮和二烯酮的光化学简介	259
11.2	烯酮 $*R(n, \pi^*)$ 和 $*R(\pi, \pi^*)$ 态的分子轨道描述：烯酮和二烯酮的初级光化学过程	259
11.3	烯酮和二烯酮的 I \rightarrow P 的次级光化学过程	260
11.4	几种典型的烯酮轨道能量示意图及其相关分子结构	261
11.5	β, γ -烯酮的光化学：羰基和烯键分离但距离相近的烯酮光化学范例	262
11.6	β, γ -烯酮的 n, π^* 态的光化学	264
11.7	烯酮 n, π^* 态和 π, π^* 态的反应之间的竞争	264
11.8	从 β, γ -烯酮 $T_1(\pi, \pi^*)$ 态的竞争性反应：氧杂二 π -甲烷重排和顺-反异构化	266
11.9	α, β -烯酮的光化学简介	269
11.10	α, β -烯酮 $T_1(n, \pi^*)$ 态的光化学：与羰基 n, π^* 态初级光化学过程的类比	270
11.11	α, β -烯酮 $T_1(\pi, \pi^*)$ 态的光化学：与烯炔 π, π^* 态初级光化学过程的类比	272
11.12	环己烯酮的 σ 重排：A 型重排和 B 型重排	275
11.13	2-环己烯酮 A 型重排中的几何异构化作用	276

11.14	2-环己烯酮的 B 型重排: 从 $T_1(n,\pi^*)$ 态的 [1,2] 芳香基迁移和 [1,2] 乙烯基迁移	277
11.15	环状 α,β -烯酮的 [2+2] 环加成反应	278
11.16	交叉共轭的二烯酮的 σ 重排	281
11.17	线性共轭环己二烯酮的光化学: 六电子电环化开环反应及 [1,2] σ 重排反应	285
11.18	烯酮和二烯酮光化学在合成上的应用	286
11.19	发展有用的合成方法学用于构建非对映和对映的环丁烷的环	290
11.20	香豆素和补骨脂素的光环化反应: 补骨脂素长波长紫外线 A 治疗	293
11.21	核酸碱基对的光环化反应和皮肤癌	294
11.22	小结	295
	参考文献	296

第 12 章 芳香化合物的光化学

12.1	芳香化合物的光化学简介	299
12.2	芳香化合物的初级光化学过程的分子轨道描述	300
12.3	芳香分子的初级光化学过程	301
12.4	芳香烃能级图实例	302
12.5	周环光化学反应: 芳香环的电环化及相关反应	304
12.6	周环光化学反应: [6e] 电环化反应	307
12.7	芳基-乙烯基二 π -甲烷重排	308
12.8	芳香化合物的光致环加成: 光环二聚反应	310
12.9	苯和其衍生物的光环加成反应	313
12.10	苯和其衍生物的光环加成反应: 邻位或 [2+2] 环加成反应	314
12.11	苯和其衍生物的光环加成反应: 间位或 [2+3] 环加成反应	316
12.12	苯和其衍生物的光环加成反应: [2+2] 光环加成反应和 [2+3] 光环加成反应的竞争	319
12.13	多环芳烃的光环加成反应: 对烯烃的加成	321
12.14	芳基酯及其相关化合物的 C—O 键的 β -均裂: 光 Fries 重排反应和相关重排反应	324
12.15	小环化合物碳-碳键的 β -均裂	327
12.16	β -异裂: 光溶剂化和相关反应	328
12.17	激发态酸性: 碱协助的 β -裂解 (Ar—O—H)	331
12.18	芳基卤化物的 α -均裂: 芳香-芳香偶联反应	334
12.19	电子转移反应: 胺加成	336
12.20	芳香分子作为自由基阳离子形成的敏化剂	338

12.21	光化学芳烃亲电取代反应: 芳香化合物的质子转移反应	340
12.22	通过光诱导电子转移过程的芳烃亲核取代反应	341
12.23	由亲核试剂直接进攻 R^* 参与的光致芳环亲核取代: S_NAr^* 机理(取代, 亲核, 激发态)	343
12.24	由亲核试剂向 R^* 电子转移参与的光致芳环亲核取代反应: $S_N(ET)Ar^*$ 机理(取代, 亲核, 电子转移, 激发态)	346
12.25	经由 $S_{NR}-Ar^*$ 机理的亲核取代反应(取代, 阴离子自由基, 亲核, 激发态)	350
12.26	由光致电离引发的光致亲核取代反应: $S_{NR}+Ar^*$ 机理(取代, 亲核, 阳离子自由基, 激发态)	351
12.27	光致亲核取代反应的总结	353
12.28	芳环光化学反应在合成上的应用	354
12.29	芳烃发光性能的潜在应用: 分子发光探针	357
12.30	基于 Ham 效应的极性探针	358
12.31	基于扭曲分子内电荷转移现象的极性探针	359
12.32	黏度探针	360
12.33	基于 TICT 现象的黏度探针	361
12.34	荧光温度传感器	361
12.35	基于有温度依赖性的非辐射跃迁的荧光温度传感器	362
12.36	基于激基缔合物与激发态单体平衡的荧光温度传感器	362
12.37	基于 TICT 现象的荧光温度传感器	362
12.38	荧光化学传感器	363
12.39	基于电子转移机理的荧光化学传感器	364
12.40	小结	365
	参考文献	366

第 13 章 超分子有机光化学: 通过分子间相互作用控制有机光化学和光物理

13.1	超分子有机化学现有的及新展现的范式	369
13.2	超分子有机化学的范式: 客体@主体配合物	371
13.3	超分子有机光化学的范式	373
13.4	客体@主体配合物中酶作为示例性的超分子主体。通过超分子作用控制活化参数和竞争反应速率	375
13.5	将客体@酶配合物的一些关键结构和动力学特征扩展到有机客体@主体配合物——主体反应孔隙概念	379
13.6	水溶液超分子光化学中的一些示例性的有机客体: 超笼、穴状体和胶囊	382

13.7	固体超分子光化学的一些典型性主体：晶体和多孔固体	388
13.8	超分子有机光化学的时间尺度以及动力学的作用，瞬时和持续的超分子配合物的概念，活门囚笼复合物和囚笼复合物	390
13.9	光化学过程和光物理过程的超分子控制：一般原则	392
13.10	通过客体@主体配合物的预组装进行的单分子光物理过程的超分子控制：室温磷光的提高	393
13.11	通过客体@主体配合物的预组装对双分子光物理过程进行超分子控制：提高*R 激基缔合物的生成	396
13.12	通过囚笼主体壁进行的三重态-三重态能量转移的超分子控制	398
13.13	客体@主体配合物预组装的单分子光化学过程的超分子控制：反应状态的超分子选择性	401
13.14	客体@主体配合物预组装的单分子光化学过程的超分子控制：*R→I 过程的超分子选择性	402
13.15	涉及双自由基中间体的*R 的两个竞争的初级过程的超分子手性效应：在客体@主体组装体中的预控制	406
13.16	双分子初级过程的超分子效应：通过客体/辅助客体@主体超分子组装体的定向效应进行的预排列	408
13.17	固态对*R 的超分子效应：在固态下通过构象和构型控制进行的预排布	411
13.18	对*R 的超分子效应：固态下模板化的光二聚	412
13.19	协同反应以及涉及漏斗效应的反应中*R 的超分子手性效应：客体@主体组装体中的预排布	413
13.20	反应中间体 (I) 的超分子效应：I@主体组装体中的运动控制	416
13.21	对反应中间体 (I) 的时间依赖的超分子效应	420
13.22	对产物的超分子效应 (P@囚笼分子)：活性产物分子 (P) 的稳定化	425
13.23	活性中间体的超分子效应 (I@囚笼分子)：通过分子监禁使瞬时中间体 (I) 持续	427
13.24	小结	428
	参考文献	429
第 14 章	分子氧和有机光化学	433
14.1	分子氧在有机光化学中的角色	433
14.2	基态及激发态氧分子的电子结构	434
14.3	氧及相关物种的热力学和电化学性质	438
14.4	氧与基态有机分子的相互作用	442
14.5	基态氧与有机分子电子激发单重态*R(S ₁)的相互作用	442
14.6	氧对三重激发态 (T ₁) 的猝灭：能量转移过程	444

14.7	单重态氧在三重态光敏作用下的生成机制	447
14.8	三重态猝灭过程中的电荷转移作用	448
14.9	如何选择良好的单重态氧敏化剂敏化生成 $^1\text{O}_2(^1\Delta)$	450
14.10	单重态分子氧的光谱和动力学: 单重态氧辐射过程和非辐射过程的动力学	451
14.11	单重态氧的物理猝灭和化学猝灭	453
14.12	分子间相互作用导致的单重态氧非辐射失活 (物理猝灭)	453
14.13	分子间相互作用导致的化学转化 (单重态氧的化学猝灭)	454
14.14	$^1\text{O}_2$ 与 1,4-二烯及芳烃的可逆[4+2]环加成反应	456
14.15	ene 反应: 有机合成的重要手段	457
14.16	氧对三重激发态的化学猝灭	458
14.17	I(D)+ O_2 氧与反应中间体反应的机理和动力学	459
14.18	游离自由基被氧清除生成过氧化物	459
14.19	双自由基被氧清除生成产物	460
14.20	卡宾与氧的反应	462
14.21	分子氧及其他反应中间体	463
14.22	生物学中的分子氧	464
14.23	氧对反应明显的猝灭现象能够作为包含三重态相关过程的判据吗?	464
14.24	小结	465
	参考文献	465
第 15 章	有机光化学反应归纳	468
15.1	有机官能团光化学反应的范式和策略	468
15.2	图示 15.1 的扩充	470
15.3	硝基 ($\text{R}-\text{NO}_2$)	471
15.4	偶氮 ($-\text{N}=\text{N}-$)	472
15.5	重氮 (R_2CN_2)	473
15.6	硫酮 ($\text{R}_2\text{C}=\text{S}$)	474
15.7	小结	476
	参考文献	476