

姜月顺 杨文胜 编著 ●

化学中的电子过程



科学出版社

www.sciencep.com

化学中的电子过程

姜月顺 杨文胜 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书在介绍小分子、有机化合物和络合物前线轨道特征的基础上,描述了振动光谱、紫外光电子能谱和电子光谱中的电子过程,化学反应中前线轨道的相互作用,电化学与光谱电化学,有机导体和导电高分子,电子顺磁共振和磁性,光化学以及色素-蛋白复合物中电子转移、质子转移和能量转移过程等。

本书为从事化学和材料科学等领域的基础和应用研究人员提供了理解相关基础理论和技术的途径,也可作为这些领域的高年级本科生和研究生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化学中的电子过程/姜月顺,杨文胜编著. —北京:科学出版社,2004
ISBN 7-03-014093-1

I. 化… II. ①姜… ②杨… III. 光化学 IV. O646

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 080078 号

责任编辑:周巧龙 吴伶俐 王国华 / 责任校对:张 琪
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:东方上林

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004年9月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2004年9月第一次印刷 印张: 28

印数: 1—2 500 字数: 530 000

定价: 68.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈环伟〉)

前 言

近年来,一些围绕光、电、磁等新型功能材料进行研究的新学科正在迅速发展。在这些领域中受到广泛关注的问题就是功能材料分子在无机化学、有机化学、电化学、光物理和光化学、超分子化学、电子学、磁学、生物化学和生物物理过程中的电子行为。例如:在热反应和光反应中电子在前线轨道之间的非定域化作用;电化学中电子在电极与电子给体、电子受体和给-受体的前线轨道之间的转移行为;光致激发态的产生与激发态的发光过程中电子在前线轨道之间的跃迁行为;光氧化与光还原反应中激发态的电子转移作用;光敏剂和光催化剂的光诱导电荷分离作用;伴随电子转移和电子跃迁发生的质子转移和能量转移;有机导体和导电高分子中电子或空穴的转移;电致发光中电致激发态的产生及发光;电子顺磁共振中未成对电子的自旋运动及磁性体中电子的自旋相互作用;前线轨道上电子的光电离;在生物体的超分子相互作用下,酶催化和光合作用中发生的电子转移、能量转移和质子转移等。围绕这些领域的研究工作已经发表和出版了大量的学术论文和专著,涉及化学、物理、生命科学等多个学科。如此广泛和丰富的内容往往使初涉此领域的研究者感到无从着手,很难较快地掌握基本的研究理论和思想并用于解决实际问题。

分子轨道理论,尤其是前线轨道理论,是阐述分子间相互作用的基本理论,曾成功地用于解释有机分子的化学反应机理。作者在吉林大学和在国外从事合作研究期间一直从事光、电、磁功能材料的研究,通过多年的研究认识到,将前线轨道理论应用于功能材料分子体系中,通过分析前线轨道的特性和分子间前线轨道的相互作用来理解功能材料中不同的电子过程,是从分子水平把握这一研究领域中发生的微观机理的一个简明有效的方法。同时,作者在 20 多年的研究生教学过程中也发现,这种方法易于被学生理解和接受。因此,在总结 20 多年研究成果和教学经验的基础上,收集整理了大量文献,并参考了相关领域中的最新研究进展,编写了本书。本书以简单的群论知识和分子轨道理论,在描述各种分子的前线轨道特性的基础上,给出了上述各种电子过程的原理及相关理论,并通过直观易懂的大量图形和表格,解释了这些电子过程的微观机理。

本书内容共分 10 章。第 1、2 章应用群论和分子轨道理论,描述了小分子、有机化合物和络合物的前线轨道特性。第 3 章为振动光谱和紫外光电子能谱。第 4 章为化学反应中前线轨道的相互作用——化学反应的机理,根据福井谦一的前线轨道理论,介绍了有机化学、超分子化学和配位催化反应中前线轨道相互作用。第

5章为分子的电子光谱,主要介绍吸收光谱和发射光谱的原理及各种功能材料的光谱特点。第6、7章介绍了电子给体、电子受体、给-受体及导电高分子的电化学行为、电致变色、电致发光及导电特性。第8章介绍电子顺磁共振的原理和磁性材料的最新研究成果。第9章为光化学,介绍了在有机光化学反应、激发态的能量转移和电子转移及激发态的光诱导电荷分离过程中前线轨道相互作用。第10章介绍了生物中色素-蛋白复合物在酶催化、光合作用和光异构化反应中的电子转移、质子转移和能量转移的最新研究成果。

本书在编写过程中,得到原吉林大学化学系光化学研究室李铁津教授、肖良质教授、白玉白教授、王德军教授、张昕彤副教授和庄家骐、王刚、江林、张晓冬等同学的大力协助,在此表示感谢。最后作者感谢吉林大学“十五”规划教材项目对本书出版所给予的资助。

由于本书所涉及的领域较广,选材较新,作者水平有限,书中难免有论述不完善或不妥当之处,恳请读者提出宝贵意见。

姜月顺 杨文胜

目 录

前言	i
1 小分子和有机化合物的前线轨道	1
1.1 群论的有关知识	1
1.1.1 分子点群的对称操作	1
1.1.2 本书涉及的几种点群	2
1.1.3 特征标表	8
1.1.4 配位体轨道的特征标及可约表示的约化	12
1.1.5 直积	14
1.1.6 不可约表示的相关	15
1.2 轨道相互作用原理	17
1.2.1 两个轨道相互作用	17
1.2.2 三个轨道相互作用	19
1.2.3 四个轨道相互作用	22
1.3 AH_2 型分子和 AH_3 型分子的前线轨道	24
1.3.1 AH_2 型分子的轨道对称性和轨道形状	24
1.3.2 AH_3 型分子的前线轨道	25
1.3.3 Walsh 规则与 AH_3 型分子的形状	27
1.4 双原子分子	28
1.4.1 同核双原子分子	28
1.4.2 AB 型异核双原子分子	30
1.4.3 AH 型异核双原子分子	31
1.5 AB_2 型分子	31
1.5.1 B_2 的群轨道	32
1.5.2 AB_2 型分子的分子轨道	33
1.5.3 Walsh 规则与 AB_2 型分子的形状	34
1.6 苯、吡啶、环戊二烯负离子、吡咯和噻吩的前线轨道	36
1.6.1 苯	36
1.6.2 吡啶	37
1.6.3 环戊二烯负离子	38
1.6.4 吡咯和噻吩	39

1.7 取代苯	40
1.7.1 单取代苯	40
1.7.2 双取代苯	42
1.8 单取代环戊二烯负离子和 TTF	43
1.8.1 单取代环戊二烯负离子	43
1.8.2 TTF	45
参考文献	46
2 络合物的前线轨道	47
2.1 八面体络合物	47
2.1.1 配位体只有 σ 配位轨道的八面体络合物	47
2.1.2 配位体提供 σ 和 π 配位轨道的络合物	50
2.1.3 配位体提供 σ 配位轨道和 π^* 反馈轨道的络合物	54
2.1.4 单取代六配位络合物	59
2.2 正八面体络合物的 Jahn-Teller 效应	59
2.2.1 Jahn-Teller 效应	59
2.2.2 状态对称性	60
2.2.3 稳定的正八面体	61
2.2.4 畸变八面体	62
2.3 平面四配位络合物	64
2.3.1 平面正方形络合物	64
2.3.2 其他平面四配位络合物(D_{2h} 群)	67
2.4 四面体络合物	70
2.4.1 正四面体络合物的前线轨道	70
2.4.2 Jahn-Teller 效应	73
2.5 二茂铁(π 络合物)	74
2.5.1 两个茂环的群轨道	74
2.5.2 二茂铁的分子轨道	75
2.6 金属卟啉和金属酞菁	77
2.6.1 卟啉环的群轨道	77
2.6.2 金属卟啉的前线轨道	79
2.6.3 金属卟啉和酞菁衍生物	81
参考文献	84
3 振动光谱和紫外光电子能谱	85
3.1 小分子的振动状态	85
3.1.1 双原子分子	85

3.1.2	三原子分子	87
3.1.3	NH ₃ 分子	90
3.2	红外光谱和拉曼光谱的原理	91
3.2.1	光与分子的相互作用	91
3.2.2	红外光谱的原理和测试	93
3.2.3	拉曼光谱的原理和测试	96
3.2.4	红外光谱和拉曼光谱的特长	100
3.3	小分子和有机化合物的振动光谱	102
3.3.1	双原子分子的振动光谱	102
3.3.2	三原子分子的振动光谱	103
3.3.3	NH ₃ 的振动光谱	104
3.3.4	苯的振动光谱	104
3.3.5	功能团的振动光谱	107
3.4	络合物的振动光谱	108
3.4.1	氨合物和水合物的振动光谱	108
3.4.2	X ⁻ 、SCN ⁻ 、N ₃ ⁻ 络合物的振动光谱	110
3.4.3	CN ⁻ 、CO 和联吡啶的络合物的振动光谱	111
3.4.4	卟啉衍生物的振动光谱	113
3.5	小分子的紫外光电子能谱	115
3.5.1	紫外光电子能谱原理和测试	115
3.5.2	双原子分子的紫外光电子能谱	117
3.5.3	水和甲醛分子	121
3.5.4	CO ₂ 和 NO ₂	123
3.6	有机化合物的紫外光电子能谱	124
3.6.1	苯和取代苯	124
3.6.2	TTF 和 BEDO-TTF	125
	参考文献	127
4	化学反应中前线轨道的相互作用——化学反应的机理	128
4.1	前线轨道理论	128
4.1.1	反应体系的稳定化机制	128
4.1.2	相互传递体系的前线轨道相互作用	130
4.1.3	给体和受体体系的前线轨道相互作用	131
4.1.4	光反应体系的前线轨道相互作用	133
4.1.5	膺激发体系的前线轨道的相互作用	133
4.1.6	三体相互作用	134

4.2 周环反应	135
4.2.1 Diels-Alder 反应	136
4.2.2 [2+2]光环加成	138
4.2.3 电开环与电环合	139
4.2.4 H-迁移和 σ -迁移	140
4.2.5 ene 反应	141
4.3 给体和受体之间隙激发反应	142
4.3.1 [2+2]环加成	142
4.3.2 BH_3 在烯烃上加成	143
4.3.3 烯烃上卤化氢的亲电加成	144
4.4 取代反应	145
4.4.1 卤化物、醇、胺的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应	145
4.4.2 萘	146
4.4.3 苯和取代苯	146
4.4.4 吡啶	148
4.4.5 噻吩	148
4.5 酯的水解反应——酸碱催化	149
4.6 分子间弱相互作用——氢键	150
4.7 分子间弱相互作用—— π - π 相互作用	154
4.7.1 部分电荷转移络合物和有机导体	154
4.7.2 π -共轭分子的聚集	155
4.8 分子间弱相互作用——小分子的配位	157
4.8.1 NO	158
4.8.2 分子氧	159
4.8.3 二氧化碳	160
4.9 烯烃的络合催化加氢和一氧化碳的氢甲酰化反应	162
4.9.1 烯烃的络合催化加氢反应	162
4.9.2 氧化加成	163
4.9.3 烯烃的配位	164
4.9.4 插入反应	165
4.9.5 还原消除	166
4.9.6 一氧化碳的氢甲酰化反应	166
4.10 环加成和环开环的络合催化反应	168
4.11 醇的络合催化氧化	169
参考文献	170

5	分子的电子光谱	171
5.1	吸收光谱的原理	171
5.1.1	辐射的吸收和 Lambert-Beer 定律	171
5.1.2	辐射跃迁的选择定则和吸收强度	174
5.1.3	选择定则的应用例子——甲醛、苯和吡啶的吸收光谱	177
5.1.4	溶剂对于吸收光谱的影响	181
5.2	发射光谱的原理	182
5.2.1	激发态的光物理和光化学行为	182
5.2.2	辐射与无辐射跃迁的速率	185
5.2.3	荧光光谱的测试	187
5.2.4	Franck-Condon 原理和谱带形状	187
5.3	激发态的猝灭和激发复合物的荧光	191
5.3.1	激发态的猝灭途径	191
5.3.2	激基缔合物的荧光	192
5.3.3	激发复合物的荧光	193
5.4	有机化合物的光谱	194
5.4.1	共轭多烯	194
5.4.2	链状 D- π -A 型分子	196
5.4.3	聚噻吩和偶氮苯	197
5.4.4	取代苯	199
5.5	聚集体的光谱	201
5.5.1	电荷转移络合物的吸收光谱	201
5.5.2	电子给体聚噻吩衍生物聚集体的吸收光谱	202
5.5.3	电子受体亚甲蓝聚集体的吸收光谱	202
5.5.4	花青染料和偶氮苯衍生物聚集体的吸收光谱	203
5.5.5	关于染料聚集体 ICT 带的红移和蓝移的探讨	205
5.5.6	巴比妥酸衍生物聚集体的吸收光谱和荧光光谱	206
5.6	过渡金属络合物的 d \rightarrow d 跃迁	208
5.6.1	Ti(III) 络合物	209
5.6.2	Cr(III) 络合物	210
5.6.3	Co(III) 和 Fe(II) 络合物	213
5.6.4	Co(II) 和 Ni(II) 络合物	215
5.6.5	Mn(II) 络合物	216
5.7	过渡金属络合物的电荷转移跃迁	217
5.7.1	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	217

5.7.2	Cr(CO) ₆ 和 Mo(CO) ₆	219
5.7.3	TiO ₂	219
5.7.4	[Rh(NH ₃) ₅ I] ²⁺	220
5.7.5	普鲁士蓝	220
5.8	卟啉和酞菁衍生物	221
5.8.1	PH ₂ 、PcH ₂ 、ZnTPP 和细胞色素 c 的光谱	221
5.8.2	叶绿素和细菌叶绿素	223
5.8.3	金属酞菁	223
	参考文献	227
6	电化学与光谱电化学	229
6.1	前线轨道能量及其测量	229
6.1.1	前线轨道能量	229
6.1.2	循环伏安法	230
6.1.3	电极反应的可逆性	233
6.2	有机电子给体的电化学反应及电聚合	234
6.2.1	TTF 及其衍生物的电化学反应	234
6.2.2	苯胺、吡咯和噻吩的电聚合	236
6.2.3	二聚苯胺和齐聚吡咯的电化学反应	238
6.3	有机电子受体的电化学反应	240
6.3.1	TCNQ 和醌类	240
6.3.2	NADP ⁺ 和 NAD ⁺	242
6.3.3	偶氮苯衍生物	243
6.3.4	富勒烯 C ₆₀ 和 C ₇₀	244
6.3.5	N-乙基-吩嗪和亚甲蓝	244
6.4	D-π-A 型分子的电化学反应	246
6.4.1	氰基乙烯基苯胺衍生物	246
6.4.2	巴比妥酸衍生物	249
6.5	络合物的电化学反应	249
6.5.1	在 d 轨道上氧化还原行为	250
6.5.2	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	250
6.5.3	金属二噻烯和 M(dmit) ₂	252
6.5.4	卟啉衍生物的电化学反应	252
6.5.5	金属酞菁	254
6.5.6	叶绿素	255
6.6	二茂铁衍生物的电化学反应和紫外-可见吸收光谱	256

6.6.1	二茂铁衍生物的电化学行为	256
6.6.2	吸电子取代基对二茂铁轨道能级的影响	257
6.6.3	推电子取代基对二茂铁轨道能级的影响	258
6.6.4	二茂铁衍生物的紫外-可见吸收光谱	259
6.6.5	二茂铁衍生物的前线轨道能级	261
6.7	有机化合物的光谱电化学	263
6.7.1	光谱电化学原理	263
6.7.2	TCAQ	265
6.7.3	β 胡萝卜素	267
6.7.4	紫精衍生物的电致变色	267
6.8	络合物的光谱电化学	269
6.8.1	卟啉衍生物	269
6.8.2	普鲁士蓝的电致变色	270
6.8.3	过渡金属氧化物的电致变色	272
6.8.4	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的电致变色	272
	参考文献	273
7	有机导体和导电高分子	275
7.1	一维导体	275
7.1.1	$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$	275
7.1.2	面对面对接的酞菁聚合物	276
7.1.3	(TTF)(TCNQ)晶体	276
7.2	扩展的 TTF 衍生物盐	277
7.2.1	$(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ 和 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$	277
7.2.2	BDT-TTP	278
7.2.3	$[\text{R}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$	279
7.3	$[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$	281
7.4	聚乙炔的电子结构与性质	283
7.4.1	中性聚乙炔的电子状态	283
7.4.2	少量掺杂聚乙炔的电子结构和性质	284
7.4.3	多量掺杂聚乙炔的电子结构和性质	286
7.5	聚吡咯和聚噻吩氧化态的性质	286
7.5.1	聚吡咯和聚噻吩氧化态的电子结构	286
7.5.2	聚吡咯的电致变色	288
7.5.3	聚噻吩的电致变色	289
7.5.4	聚噻吩和聚吡咯氧化态的电导和 EPR	291

7.5.5 聚3-烷基噻吩(P3AT)	294
7.6 聚苯胺的性质	295
7.6.1 聚苯胺的氧化还原性质	295
7.6.2 聚苯胺的电致变色与导电特性	297
7.7 π -共轭高分子的电致发光	298
7.7.1 电致发光原理	298
7.7.2 PPV 和 PFPV 的电致发光	300
7.7.3 PPV/CN-PPV 双层结构	302
7.7.4 PHPY/MEH-PPV	303
7.7.5 聚噻吩衍生物	304
参考文献	305
8 电子顺磁共振和磁性	307
8.1 电子顺磁共振的原理	307
8.1.1 共振条件	307
8.1.2 微细结构	309
8.1.3 超精细结构	309
8.2 络合物的电子顺磁共振	313
8.3 磁矩和磁性物质	313
8.3.1 磁矩	313
8.3.2 顺磁性、铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性	315
8.4 O_2^- 配位过渡金属络合物的磁性	316
8.4.1 CrO_2	316
8.4.2 $LaFeO_3-LaCrO_3$ 超晶格	317
8.4.3 $La_{1.4}Sr_{1.6}Mn_2O_7$ 的晶体	318
8.5 CN^- 配位过渡金属络合物的磁性	319
8.5.1 $Cr(II)/Cr(III)$ 混合价态 CN^- 络合物	319
8.5.2 Fe 和 Co 的六氰基络合物	321
8.6 自旋交叉和转换	323
8.6.1 自旋交叉络合物	323
8.6.2 自旋转换聚合物	325
8.7 有机自由基晶体和有机聚合物的磁性	327
8.7.1 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl	328
8.7.2 spiro-biphenalenyl neutral radical	329
8.7.3 有机 π -共轭聚合物	331
参考文献	331

9 光化学	332
9.1 顺-反异构化反应	332
9.1.1 势能面	332
9.1.2 无辐射跃迁和光异构化	334
9.1.3 烯烃与偶氮苯的顺-反异构化反应	335
9.1.4 丁二烯的顺-反异构化	336
9.1.5 二苯乙烯的顺-反异构和电环化反应	337
9.2 光致变色	338
9.2.1 螺吡喃的光致变色	338
9.2.2 席夫碱的光致变色	340
9.3 苯的价键异构化反应	342
9.4 羰基化合物的光化学反应	345
9.4.1 光反应原初过程中的轨道相互作用	345
9.4.2 氢提取反应	346
9.4.3 与胺的电子提取反应	347
9.4.4 与富电子烯的环加成反应	347
9.4.5 与缺电子烯的环加成反应	348
9.5 激发态的能量转移	349
9.5.1 激发态的能量转移机制	349
9.5.2 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*} \rightarrow [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow \text{O}_2$ 的能量转移	350
9.5.3 ${}^3\text{C}_{60}^*(T_1)$ 与分子氧的能量转移	351
9.5.4 卟啉与分子氧的能量转移	351
9.6 激发态的电子转移	351
9.6.1 激发态的首次电子转移	351
9.6.2 第二次逆向电子转移	354
9.6.3 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ 的电子转移反应	354
9.7 C_{60} 激发态的电子转移反应	356
9.7.1 C_{60} 激发态的性质	356
9.7.2 ${}^3\text{C}_{60}^*$ 与 NADH 型分子的光氧化-还原反应	356
9.7.3 ${}^3\text{C}_{60}^*$ 与 AcrH_2 的光氧化-还原反应	358
9.7.4 ${}^3\text{C}_{60}^*$ 与胺的反应	359
9.7.5 C_{60} 与聚噻吩的二重光诱导电子转移反应	360
9.8 共轭高分子的光敏氧化降解反应	361
9.8.1 [BCHA-PPV] 的光氧化降解	361
9.8.2 聚噻吩衍生物 PCBET 的光降解	362

9.9 色素的光诱导电荷分离作用和色素敏化太阳能电池	364
9.9.1 光诱导电荷分离和电子传递	364
9.9.2 色素敏化太阳能电池	366
9.9.3 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/\text{TiO}_2$ 太阳能电池	367
9.9.4 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{SCN})_2/\text{TiO}_2$ 太阳能电池	369
9.9.5 CdSe/P3HT 混合物太阳能电池	370
9.10 光催化反应	371
9.10.1 光催化	371
9.10.2 光催化分解水和固 CO_2	372
9.10.3 有机物的光催化氧化分解	373
9.11 光电变色	374
9.11.1 PB/ TiO_2 / CH_3OH 体系的光电变色	374
9.11.2 $[\text{NiFe}(\text{CN})_6]^-/\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 体系的光电变色	375
9.11.3 VSH Q-CdS 体系的光电变色	375
参考文献	377
10 色素-蛋白复合物中电子转移、质子转移和能量转移	378
10.1 色素-蛋白复合物	378
10.1.1 蛋白质	378
10.1.2 光系统 II 反应中心 D2 亚单元的结构	379
10.1.3 菌紫质的结构	380
10.2 肌红蛋白和血红蛋白的输氧作用	381
10.3 氧化呼吸链中电子转移和质子转移	383
10.3.1 NADH-Q 还原酶	383
10.3.2 细胞色素 bc_1 电子传递酶	386
10.3.3 细胞色素 c	387
10.4 细胞色素 c 氧化酶对分子氧的还原作用	388
10.4.1 细胞色素 c 氧化酶的结构	388
10.4.2 在细胞色素 c 氧化酶中分子氧的还原	390
10.5 细胞色素过氧化物酶和细胞色素 P450 的催化作用	391
10.5.1 细胞色素过氧化物酶的结构和酶催化作用	391
10.5.2 细胞色素过氧化物酶的电子顺磁共振和分子光谱	393
10.5.3 细胞色素 P450	394
10.6 紫色光合细菌的反应中心结构及光诱导电荷分离作用	395
10.6.1 光反应中心的立体结构	395
10.6.2 RC 的光诱导电荷分离和电子转移	398

10.6.3 类胡萝卜素的光保护作用·····	400
10.7 紫色光合细菌的聚光天线结构及光诱导能量转移·····	401
10.7.1 LH- II 的结构及其能量转移·····	401
10.7.2 LH- I 和 RC 构成的光合作用核心结构·····	404
10.7.3 紫色光合细菌光系统中能量传递·····	405
10.8 光系统 II 中能量转移和电子转移·····	405
10.8.1 LHC- II 的结构与能量转移·····	406
10.8.2 PSII 光反应中心的结构和光诱导电荷分离·····	408
10.9 光系统 I 中电子转移和能量转移·····	409
10.9.1 光系统 I 的 RC 结构和光诱导电荷分离·····	409
10.9.2 光系统 I 和紫色光合细菌的反应中心的特点·····	410
10.9.3 PSI 的核心聚光天线复合物·····	411
10.10 植物的光合作用·····	411
10.10.1 植物光反应过程中的电子传递和 NADPH 的合成·····	412
10.10.2 植物光合作用中分子氧的生成·····	415
10.10.3 光合磷酸化·····	416
10.11 视紫红质的超分子相互作用和光异构化·····	417
10.11.1 视紫红质的超分子相互作用·····	417
10.11.2 视紫红质中视黄醛的顺-反异构化·····	419
10.12 BR 的光诱导顺-反异构化和质子转移·····	420
10.12.1 顺-反异构化反应的光循环·····	420
10.12.2 BR 的质子泵作用·····	421
10.12.3 BR 中视黄醛的光异构化反应·····	422
参考文献·····	424
附录·····	426
附录 1 本书相关点群的特征标表·····	426
附录 2 20 种氨基酸的结构·····	430

1 小分子和有机化合物的前线轨道

20 世纪,诺贝尔化学奖获得者 Woodward-Hoffmann 和福井謙一分别提出了对称性守恒规则和前线轨道理论,指出前线轨道的特性决定了化学反应性质。之后,人们对于功能材料的光、电、磁及生物活性的研究进一步表明,不仅一个化合物的化学活性与前线轨道的特性密切相关,其电化学、电子学、光物理、光化学、磁性及生物活性也主要取决于分子的前线轨道的性质。所以,要从分子水平上去把握化合物的特性,就必须对其前线轨道的特性有清楚的认识。为此,第 1 章和第 2 章应用群论和分子轨道理论,详细描述了小分子、有机化合物及络合物的前线轨道特性。

1.1 群论的有关知识^[1]

群论是化学工作者从分子水平把握分子的电子结构及电子行为的重要工具。本书应用群论知识,描述了前线轨道和电子状态的特性。为方便读者掌握群论方法,这一部分避免了复杂的数学推导,简单介绍与本书有关的群论知识。

1.1.1 分子点群的对称操作

群是按照某种规律相互联系着的一些元素的集合。分子点群是由一系列可作用于分子的对称操作所组成的群,即由对称操作作为群元素的群。对称操作能使分子中等同的原子互换位置而保持分子的几何构型不发生变化,即经对称操作后分子完全复原。对称操作有恒等操作、旋转操作、反映操作、旋转-反映操作和反演操作五种操作方式。

1) 恒等操作

恒等操作是指不动的操作,用符号 E 表示,任何点群都有恒等操作 E 这一群元素。

2) 旋转操作

旋转操作是指一个分子绕某一轴按逆时针方向旋转 $360^\circ/n(2\pi/n)$ 角度后使其完全复原的操作,用符号 C_n 表示。 C_n 称为 n 重对称轴, C_n 有 $C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}$ $n-1$ 个对称操作,右上角的 $2, 3, \dots, n-1$ 表示分子进行 C_n 操作的次数。例如,对四重对称轴 C_4 有 $C_4, C_4^2(=C_2), C_4^3$ 三个对称操作。所以对 C_n 群有 E 和 $C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1}$ 这些对称操作。