

有机光化学原理

[美] D.O. 科恩 著
R.L. 德里斯科
丁树明 史永基 译

科学出版社

有机光化学原理

11.21

[美] D. O. 科 恩 著
R. L. 德里斯科

丁树明 史永基 译

科学出版社

1989

II

II

内 容 简 介

本书是一本有机光化学方面的教科书。作者以循序渐近的方式介绍了光化学和光物理的概念,以及为理解各种光化学反应所必需的化学、物理的技术和理论知识,详细阐述了几个重要的光化学反应机理,以及它与产物结构的关系。

本书可供从事光化学工作的科研人员参考,尤其适于大专院校有机化学和生物化学专业的教师、研究生和高年级学生参考。

D. O. Cowan and R. L. Drisko

ELEMENTS OF ORGANIC PHOTOCHEMISTRY

Plenum Press, 1976

有机光化学原理

[美] D. O. 科 恩 著
R. L. 德里斯科

丁树明 史永基 译

责任编辑 陆晓明

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1989年7月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1989年7月第一次印刷 印张: 19

印数: 0001—1 650 字数: 501 000

ISBN 7-03-001045-0/O·248

定 价: 18.90 元

前 言

在过去 15 年中,有机光化学发生了巨大的变化。人们对这一领域比对有机化学的任何其它领域更感兴趣。由此产生的结果是研究人数急增,越来越多的有机化学家不断发表许多重要的、激动人心的有机光化学方面的研究论文。但是, Bryce-Smith 教授在最近一卷专题定期报告(光化学,第 6 卷,综述一年间的光化学文献)的序言中指出:“光化学文献的数量少于 2、3 年前的高水平……”。然而,该卷 764 页的评论却是优秀而又简明的。

我们预期有机光化学机理的研究能以目前的速度继续发展,因为已经建立了一些新方法,这些方法能更详细、更迅速地探测旧的和新的光化学反应动力学。由于光化学不再是专家独占的领域,我们可以相当有把握地预言:在不久的将来,有机光化学的合成和工业应用将以惊人的速度增加。

本书部分来自过去 13 年霍普金斯 (Hopkins) 提供的有机光化学教程。为了保持适当的篇幅,我们意识到必须慎重地选择专题,因此,许多重要的光反应不得不省略。我们的目的不是编著一部有机光化学大全,而是一本教科书,供具备有机化学和物理化学基础的大学生学习,进而达到如下程度:能够阅读近代光化学文献并理解它的重要性,从而着手这一领域的研究工作。为了达到这一目的,我们以循序渐进的方式将光化学和光物理的概念与理解各种光反应所必需的化学和物理技术紧密结合起来。本书详细阐述的许多重要例子反映了作者的兴趣。但是,书中广泛汇编的文献将使学生能找到其他一些使他们感兴趣的例子。

我们感谢 Tami Isaacs 女士在校对本书时所给予的帮助,并向以前的教师、同事和每一代光化学的先驱者致以衷心的感谢。

D. O. 科恩 R. L. 德里斯科

马里兰州,巴尔的摩

10002/10

目 录

前言.....	vii
第一章 光物理和光化学的基本概念.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 受激分子中的能量分配.....	2
1.2a 光吸收.....	4
1.2b 内转换和系间窜越.....	6
1.2c 荧光和磷光.....	8
1.3 光化学动力学: 浓度, 速率, 产率和量子产率.....	9
1.4 分子的电子跃迁的分类和激发态.....	12
1.4a $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁.....	13
1.4b $n \rightarrow \pi^*$ 和 $I \rightarrow \sigma_n$ 跃迁.....	15
1.4c 分子内的电荷-转移跃迁 (CT).....	17
习题.....	17
第二章 光化学技术和蒽及其有关化合物的光二聚作用.....	19
2.1 吸收光谱和发射光谱.....	19
2.1a 跃迁几率.....	19
2.1b 偏振光谱.....	25
2.1c 荧光光谱和荧光量子产率的测量.....	29
2.1d 荧光寿命的测量.....	33
2.2 蒽和有关化合物的光二聚作用.....	36
2.2a 结构特点: 取代基对光二聚作用的影响.....	37
2.2b 制备的光化学技术.....	47
2.2c 蒽光二聚作用动力学和机理.....	57
2.3 蒽的三重态.....	69
习题.....	72
第三章 光化学技术和酮的光化学.....	73
3.1 芳香酮光还原: 激发态的性质.....	74
3.2 闪光光解.....	78

3.3 芳香酮的光还原: 结构特性	90
3.4 芳香酮的光还原: 二次反应	98
3.5 芳香酮的光还原: 合成应用	108
3.6 链烷酮的光还原	115
3.7 酮分子内提取氢(II 型分裂)	115
3.7a 激发态的多重性	116
3.7b 空间电子效应	119
3.7c 取代基效应	121
3.7d 合成应用	124
3.8 非羰基基团提取氢	127
习题	130
第四章 简单羰基化合物的光化学: I 型分裂和氧杂环丁烷的生成	131
4.1 I 型分裂	131
4.1a 激发态的性质: 第 I 部分	132
4.1b I 型分裂反应的一些实例和合成应用	141
4.1c 导致一氧化碳损失的 I 型分裂反应	160
4.1d 环丙基酮的 β -分裂	170
4.1e 激发态的性质: 第 II 部分	180
4.2 羰基和链烯生成的氧杂环丁烷	182
4.2a 由链烯、芳香酮和芳香醛生成的氧杂环丁烷	183
4.2b 生成氧杂环丁烷的合成应用	188
4.2c 由链烯、脂肪醛和脂肪酮生成氧杂环丁烷	193
4.2d 应用于氧杂环丁烷生成的微扰分子轨道理论 (PMO)	198
习题	203
第五章 三重态	206
5.1 引言	206
5.1a 磷光态与三重态的同一性	206
5.1b 三重态的定义和性质	207
5.2 三重态能级的确定	209
5.2a 磷光光谱	209
5.2b 单重态 \rightarrow 三重态吸收光谱	215
5.2c 磷光激发光谱	218
5.2d 闪光光解	219

5.2e 电子激发	221
5.2f 有机分子的最低三重态能级	224
5.3 系间窜越效率的确定	226
5.3a 闪光光解	229
5.3b 敏化三重态异构化	231
5.3c 光氧化	235
5.3d 延迟荧光	237
5.3e 电子自旋共振光谱	238
5.3f 有机分子的系间窜越量子产率	239
5.4 三重态寿命的确定	241
5.4a 闪光光解	242
5.4b 发光衰减	243
5.4c 氘化作用对三重态寿命的影响	244
5.4d 各种有机分子的三重态寿命	249
5.5 激发态几何结构	249
5.6 自旋-轨道偶合和系间窜越	252
5.6a 自旋-轨道偶合的性质	252
5.6b 重原子对芳香化合物中相互组合跃迁的影响	257
5.6c 重原子对羰基和杂环化合物中相互组合跃迁的影响	260
5.6d 外重原子效应和电荷转移	262
第六章 电子能量转移	265
6.1 发色团体系内的激发转移	265
6.1a 内转换和系间窜越理论	265
6.1b 无辐射跃迁: 磷光微波双共振	266
6.1c 零场光学探测磁共振 (ODMR)	270
6.2 两个发色团间的激发转移理论	273
6.2a 辐射转移(一般机理)	273
6.2b 共振转移(长程转移)	274
6.2c 经由交换相互作用的能量转移	277
6.2d 激子转移(强耦合)	278
6.3 两个发色团间的激发转移	280
6.3a 单重态-单重态能量转移 (Förster 型)	280
6.3b 经由碰撞的单重态-单重态能量转移	284
6.3c 分子间三重态-三重态能量转移	284
6.3d 三重态-三重态能量转移的应用	287

6.3e Schenck 机理	288
6.3f 分子内三重态能量转移	289
6.3g 激子相互作用	297
6.4 激态复合物猝灭	300
第七章 二烯酮和烯酮光化学	302
7.1 二烯酮光反应	302
7.2 二烯酮到环丙基酮	303
7.2a 3-5 键序	304
7.2b 两性离子中间物对双基中间物	305
7.2c 绕心轴旋转对不稳定滑动机理	309
7.3 二烯酮到羟基酮	312
7.4 环丙基酮	315
7.5 2,4-环己二烯酮	318
7.6 环己酮光重排	320
7.6a 芳基取代的环己酮	321
7.6b 烷基取代的环己酮	325
习题	329
第八章 二-π-甲烷光重排	331
8.1 无环二- π -甲烷光重排	331
8.1a 区域专一性和立体化学	334
8.1b 中心 sp^3 碳原子的取代和二- π -甲烷的反应性	337
8.1c 反应速率常数	340
8.2 芳基二- π -甲烷光重排	340
8.3 双环二- π -甲烷光重排	344
8.3a 巴里烯	344
8.3b 苯并巴里烯	347
8.3c 萘并巴里烯	350
8.3d 蒽巴里烯	351
8.3e 选择的其它一些例子	352
8.4 氧杂二- π -甲烷重排	354
习题	358
第九章 烯炔的光化学顺-反和价异构化	360
9.1 引言: 萘的顺-反异构化	360
9.2 势能图	361

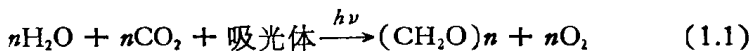
9.3 光敏化蒽异构化	362
9.4 非垂直能量转移	367
9.5 蒽经由直接光解的异构化	369
9.5a 振动激发基态	369
9.5b 三重态机理	369
9.5c 单重态机理	371
9.6 取代的蒽	373
9.7 戊间二烯光化学	375
9.8 烯炔光异构化	379
9.9 分子内环化加成反应	382
9.9a 原理	382
9.9b 分子内(2+2)环加成反应和环复原反应	387
9.9c 分子内(4+2)光环化加成反应	392
9.10 光电环化反应	397
9.10a 原理	397
9.10b 电环化反应的例子	402
习题	409
第十章 生成环丁烷的光二聚作用和光环化加成反应	411
10.1 链烯和多烯的光二聚作用和光环化加成反应	411
10.1a 链烯和多烯的光二聚作用	412
10.1b 链烯和多烯的环化加成反应	432
10.2 芳族化合物光二聚作用和光环化加成反应	444
10.3 α , β -不饱和羰基和酸性衍生物的光二聚作用和光环化加成 反应	448
10.3a α , β -不饱和羰基衍生物和酸性衍生物的光二聚	448
10.3b α , β -不饱和羰基衍生物和酸性衍生物的光环化加成反应	457
10.4 固相中的二聚作用	466
第十一章 光消除、光加成和光取代反应	472
11.1 光消除反应	472
11.1a 氮的光消除	472
11.1b 有机亚硝酸盐光消除氧化氮	493
11.1c 各种光消除	503
11.2 光加成反应	507
11.2a 水、醇和羧酸的光加成反应	507

11.2b 各种光加成反应	516
11.3 光取代反应·····	524
第十二章 光生物学引论 ·····	537
12.1 光合作用	537
12.1a 光合作用的器官	538
12.1b 光合作用的机理模型	543
12.2 视觉光化学	549
12.2a 人眼的构造	549
12.2b 视觉色素和视觉化学	550
12.3 趋光性和向光性	553
12.4 光损伤和光修复(光再生)	555
12.4a 核酸光化学	556
12.4b 光再生	557
参考文献 ·····	562

第一章 光物理和光化学的基本概念

1.1 引言

虽然,人类不能观测大约出现在亿万年前最初光化学反应过程,但是,高能太阳辐射 ($\lambda < 2000 \text{ \AA}$), 对高分子、聚合物和由原始地球的还原气氛(甲烷、氨和氢)最后形成的多肽的发展,肯定是一个重要的因素。然而,从人类的观点来看,当最初少数光量子被一种基本的光合成单元所吸收,导致分子氧释放到大气中,从而为所有高级生命的出现铺平道路时:



光化学出现了最大的“突破”。

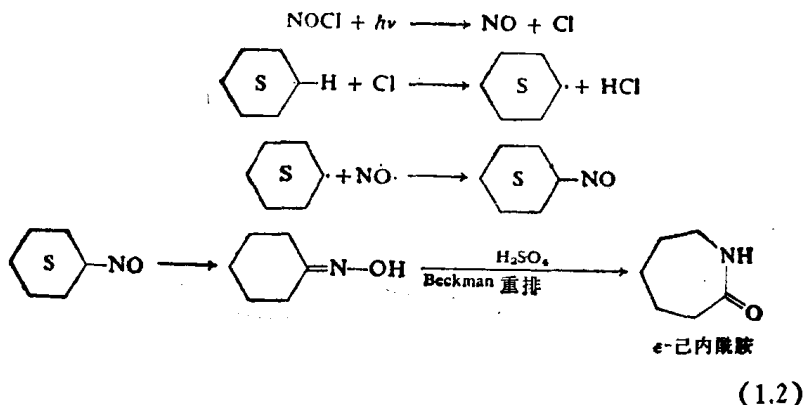
考虑到光化学在人类历史上的重要性,令人吃惊的是仅在在过去 10 到 15 年间才对光化学反应进行了广泛的研究。虽然,在此期间该领域发展如此迅速,报道新光化学发现的文献与日俱增,但这并不能说明在本世纪 50 年代以前的光化学完全可以忽略。事实上,远至 1912 年一位最早的光化学家 Giacomo Ciamician 就认识到光化学有巨大的潜力,他曾预言:“太阳能在地球表面的分布是不均匀的;有些地区充足,其他地区因受气候影响光照较少。…在不毛之地上,将会出现没有烟和烟囱的工业基地,玻璃管道将遍布平地,玻璃建筑也将耸立各处”^{*}。虽然 Ciamician 预言的实现按理能吸引当今因污染而苦恼的工业,但是光化学的许多近代飞速进展却来自于方便而有效的高强度光源技术的发展,而不再依赖于太阳光。所以,在 50 年以前,用太阳光辐照一种反应要花费数周时间才能得到足以表征一种产物的产量,现在,雨天在实验室里只用几小时就能完成。光谱技术的发展和利用以及分子轨道理论的

^{*} 引自 R. C. Cookson, *Quart. Rev.*, 22, 423(1968).

1106575

发展,在这一领域的萌芽时期具有同等重要意义。利用由这两方面得到的信息,有机光化学家将来能预测和控制光化学反应的产物。

人们所期待的未来发展,不仅是为了获得对许多光化学反应机理的更深刻的理解,而且还为了使这些反应适于大规模的工业合成而提供一种方法。后者的情况可以从东洋人造公司(The Toyo Rayon Company)利用环己烷的光致亚硝化作用生产 ϵ -己内酰胺(尼龙6单体)得到理解。在此过程中,亚硝酸氯被光解,按下列步骤反应:



在名古屋(日本)地区只有一个工厂,每天能生产120吨己内酰胺。此外,正在用同样的方法由环十二烷来制备尼龙12单体(月桂基内酰胺)。

在本章,我们介绍研究光化学所必须的许多基本概念和术语。

1.2 受激分子中的能量分配

由于吸收光而引发的分子内部的各种过程在图1.1中概略地说明。在激发分子中可能出现的能级和光物理过程的这种示意图,常称为 **Jablonski 图**。在该图中,垂直方向对应着能量的增加;水平方向没有物理意义。电子态用粗水平线表示,符号 S_0 , S_1 和 S_2 分别表示基态,第一和第二激发单重态(电子自旋反向平行

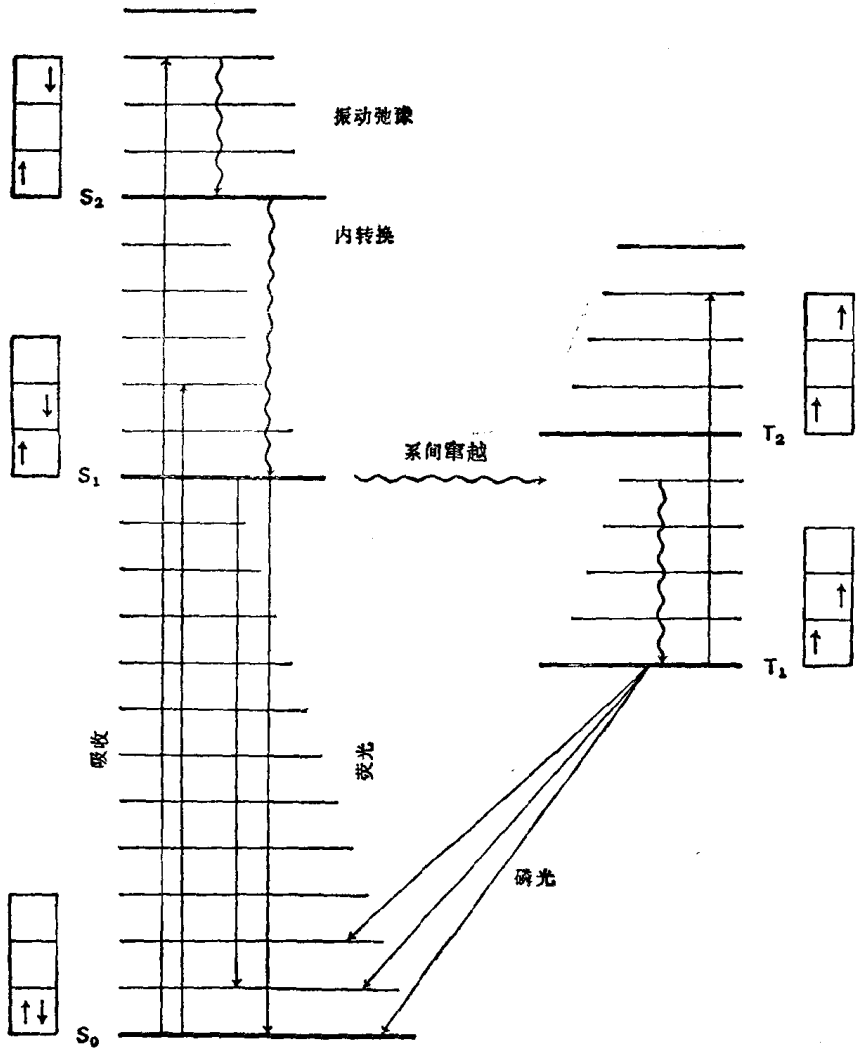


图 1.1 Jablonski 图.

或成对), T_1 和 T_2 表示三重态(电子自旋平行或不成对)。这些能级组通常称为单重态和三重态。激发就是一个基态 (S_0) 的电子上升到一个较高的电子能级。激发电子相对于基态中电子的位置和自旋表示在方框里。最后, 细水平线对应于电子态的振动能级。

按照 Hund 定则,最低三重态能级 (T_1) 位于最低激发单重态能级 (S_1) 之下。最大多重性的态(未成对电子最多)能量最低。因为有相同自旋量子数(未成对自旋)的两个电子不能同时处于同一位置 (Pauli 不相容原理),他们相互排斥。这就导致态的能量降低,因为三重态中带负电的电子间的斥力相对于对应的单重态较小,理论上单重态中的电子可以同时处于空间中的同一区域。在图 1.1 中,用直线表示的每种辐射过程(光吸收,荧光,磷光)和用波形线表示的无辐射过程(内转换和系间窜越),在本节简要地描述,在后面几章再详细讨论。

1.2a 光吸收

在激发光波的一个振动周期内,分子吸收光而被激发。波长 λ 等于 300nm 的光相应于 10^{-15} sec.

$$\begin{aligned}\text{频率 } \nu &= c/\lambda = (3 \times 10^{10} \text{cm/sec}) / (3 \times 10^{-5} \text{cm}) \\ &= 10^{15} / \text{sec}\end{aligned}$$

激发时间等于一个周期的时间,即等于 $1/\nu$ 或 10^{-15} sec.

这个时间周期太短,分子几何构型不能发生变化(分子的振动很慢)。因此,开始形成的激发态几何构型必定与基态相同。对于简单的双原子分子,这种情形如图 1.2 所示。图中所示曲线称为 Morse 曲线,它表示作为原子核间距离函数的双原子体系的相对能量。不难看出,每一个能态在对应于平衡原子间距离的特定核间距离上能量最小。较高的能态 (S_1) 用较大的平衡核间距离画出。这样做的理由将在本章后边讨论。

对于沿曲线上的所有点,分子的核是静止的,即能量完全是势能。在这些势能曲线的势阱中的水平线,表示振动能级。在沿着这些水平线上的中间各点上,原子核在运动(振动),总能量(纵坐标)为分子势能和动能的和。在 25°C,大多数分子都处在它们的最低振动能级;因此,激发将在这一能级出现。由于在激发期间分子几何构型不改变,故该分子在吸收光后象以前那样必定自动保持同样的核间距离 (Franck-Condon 原理)。它相对于图 1.2 中

的垂直箭号,称为垂直跃迁或 Franck-Condon 跃迁.

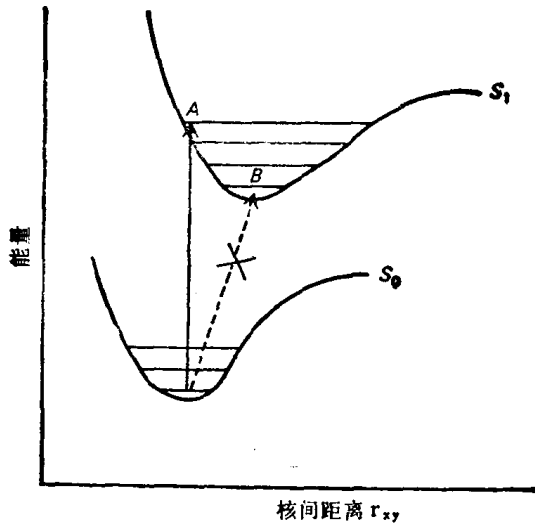


图 1.2 双原子分子的能量曲线和 Franck-Condon 跃迁.

与吸收光子有关的能量正比于频率 ν , 由下列方程表示:

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu} \quad (1.3)$$

例如,

$$E_{\lambda=800\text{nm}} = 35.75\text{kcal/mole}$$

$$E_{\lambda=200\text{nm}} = 143\text{kcal/mole}$$

一些实用的换算因子汇集在表 1.1 中.

为了定量的研究光化学, 必须知道被吸收的投射在样品上的光的量. 对于大多数体系, 可用 Beer 定律方便地确定,

$$OD = \epsilon cd$$

式中光密度 OD 定义为

$$OD = \log(I_0/I_t)$$

ϵ 是摩尔吸收系数(也称为摩尔消光系数), 是表征有关分子的一个常数, c 是摩尔浓度*, d 是光强, I_0 是人射光强度, I_t 为透过

* 注意 c 即用作摩尔浓度又用作光速, 每次应用该符号时要从上下文搞清意义.

表 1.1 换算因子

参 数	简写或函数式	换算因子
波长, 埃	$\lambda, \text{\AA}$	$1 \text{\AA} = 10^{-8} \text{cm} = 10^{-6} \mu$ $= 10^{-1} \text{nm}$
能量, 卡	E, cal	$1 \text{cal} = 4.2 \times 10^7 \text{erg}$
单一量子 (λ 用 nm 表示)	$h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu}$	$(1.986 \times 10^{-9}/\lambda) \text{ergs}$ $= (1240/\lambda) \text{eV}$
一摩尔量子 (即每 einstein; N 是 Avogadro 数; λ 以 nm 表示, $\bar{\nu}$ 以 cm^{-1} 表示)	$Nhc/\lambda = Nhc\bar{\nu}$	$(12.01 \times 10^{14}/\lambda) \text{erg/einstein}$ $= (2.86 \times 10^7/\lambda) \text{cal/einstein}$ $= 2.86\bar{\nu} \text{cal/einstein}$
功率, 瓦	P, W	$1 \text{W} = 1 \text{J/sec} = 10^7$ erg/sec
强 度	功率/面积	$1 \text{W/cm}^2 = 10^7 \text{erg/cm}^2 \text{sec}$ $= 8.326 \times 10^{-9} \lambda \text{ einstein/}$ $\text{cm}^2 \text{sec} (\lambda \text{ 以 nm 表示})$

样品的光强度。如果已知入射光强度, 则可计算吸收光强度 I_a , 因为

$$I_a = I_0 - I_t$$

因此, 由 Beer 定律可得

$$I_a = I_0(1 - e^{-2.3\epsilon cd}) \quad (1.4)$$

有两种情况应用这个方程比较容易: (1) 如果全部入射光被吸收 ($OD > 2$), 那么 $I_a = I_0$; (2) 如果仅有非常少的光被吸收 ($OD \geq 0.05$), 那么 I_a 近似于 $2.3\epsilon cd/I_0$.

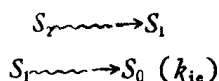
1.2b 内转换和系间窜越

激发后, 在激发态去激活中有几个重要过程。本节将讨论无辐射过程, 即不涉及光发射的过程。

如图 1.2 所示, 一个分子因激发经历垂直跃迁可以达到激发态。这时核间距离 (A 点) 明显地不同于对应的最小能态 (B 点)。

在回复到平衡核间距离时,分子会发现它在A点比最小能量(B点)要高三个振动能级。换句话说,分子处于热振动状态。过剩振动能可通过与溶剂分子的双分子碰撞耗散掉。这个过程称为振动弛豫,它比包括电子态间跃迁的分子内过程快几个量级。这意味着包括电子态变化的大多数过程都发生于低振动能级。例如,图 1.1 中的荧光表示为辐射跃迁,它起源于第一激发单重态的最低振动能级。

内转换是同种多重性态间的无辐射跃迁(例如,单重态到单重态,三重态到三重态,但不能从单重态到三重态):



从 S_i 到 S_j 的转换是一个等能过程,跟随着新的热振动态的振动弛豫。

不同多重性态间的无辐射跃迁称为系间窜越:

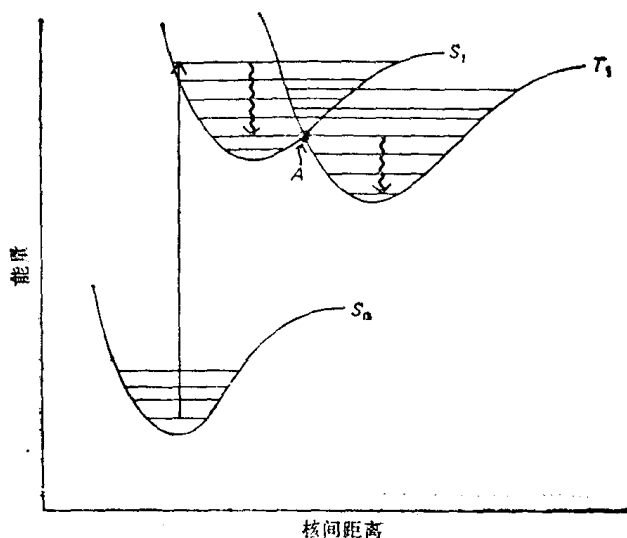
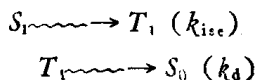


图 1.3 双原子分子势能曲线和A点的系间窜越 ($S_1 \rightsquigarrow T_1$).