

高等学校教学参考书

光化学概论

曹 瑾 编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

光 化 学 概 论

曹 瑾 编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

光 化 学 概 论

曹 瑾 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

二二〇七工厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 5 字数 117,000

1985年5月第1版 1985年5月第1次印刷

印数 00,001—5,160

书号 13010·01063 定价 1.15 元

序 言

近年来,光化学日益的受到人们的重视,不仅在于研究分子吸收光后所生成的激发态性质,激发分子的反应行为等基本理论方面有着迅速的进展,而且在合成化学、精细化学、环境保护以及生物化学等领域也越发得到广泛的应用。人工模拟光合作用和太阳能的有效利用就是突出的例子。

光化学作为一门学科来说,与物理化学、有机化学、辐射化学、激发态化学、激光化学和生物化学休戚相关。研究光化学反应有必要同时研究光物理过程。

本书所介绍的内容是收集了国内外一些专著的部分内容以及有关会议、报导资料编写而成。编写本书的目的无非想通过本书给予大学学生、研究生一些有关光化学的基础知识。本书的前四章叙述光化学的基本概念和基本理论。从第五章起,偏重介绍光化学的应用领域。第八章光响应高分子是材料学科的一个新动向。

由于编者水平有限,书中一定有许多缺点、错误,希望读者多多提出宝贵意见。

本书承蒙清华大学宋心琦同志审阅,华东化工学院朱裕贞同志对本书初稿提出了许多宝贵的修改意见,编者在此一并表示衷心的感谢。

编 者

1984. 3.

目 录

第一章 光化学的一些基本概念	1
1.1. 引论	1
1.2. 热化学和光化学	2
1.3. 光化学定律	3
1.3.1. Lambert-Beer 定律	3
1.3.2. Stark-Einstein 定律	4
1.4. 光化学能量	5
1.5. 光化学反应的轨道类型	6
1.5.1. n -轨道(非键轨道)	7
1.5.2. π -轨道	8
1.5.3. σ -轨道	9
1.6. 电子跃迁方式	10
1.6.1. $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁	10
1.6.2. $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁	11
1.6.3. $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁	14
1.7. 分子激发和激发分子的行为	14
1.7.1. 激发分子中的电子跃迁	15
1.7.2. 电子跃迁几率	15
1.7.3. Franck-Condon 原理	17
1.7.4. 激发单重态和激发三重态	19
1.7.5. 激发分子的结构与性质	20
1.7.6. 电子激发状态图	22
第二章 光化学的实验方法	25
2.1. 光源	25
2.2. 狭光的获得方法	26
2.3. 量子产率的测定	27
2.3.1. 光量计	27
2.3.2. 化学光量计方法测定量子产率	29
第三章 荧光和磷光	31

3.1. 荧光和磷光的产生	31
3.2. 瞬时荧光和延迟荧光	33
3.3. 荧光光谱和磷光光谱的测定方法	34
3.3.1. 吸收谱的测定	34
3.3.2. 荧光辐射谱的测定	34
3.3.3. 磷光辐射谱的测定	36
3.4. 激发态的寿命	37
3.4.1. 寿命的概念	37
3.4.2. 激发单重态和激发三重态寿命的求法	37
3.5. 闪光光解	41
3.6. 化学发光	42
3.6.1. 激发态氧形成的化学发光	42
3.6.2. 过氧化物分解的化学发光	43
3.6.3. 自由基离子间电子移动的化学发光	44
3.7. 生物发光	45
第四章 有机光化学反应	46
4.1. 光异构化反应	46
4.1.1. 经过自由基反应发生的烯烃异构化	46
4.1.2. 敏化和猝灭	47
4.1.3. 蓝光敏化异构化	48
4.1.4. 经过生成自由双基中间体发生的烯烃异构化	50
4.2. 光加成反应	51
4.2.1. 羰基化合物和烯烃的光加成反应	51
1) 芳香族羰基化合物和烯烃的光加成	53
2) 脂肪族羰基化合物和烯烃的光加成	53
4.2.2. 不饱和键分子间的加成环化	54
4.2.3. 协同光加成环化	58
1) 分子内双键的协同加成环化	59
2) 分子间双键的协同加成环化	60
4.3. 有机化合物的光解和光转位	62
4.3.1. 羰基化合物的光解	62
1) Norrish I 型反应	62
2) Norrish II 型反应	63

4.3.2. 伴随自由基发生的光转位.....	64
1) 苯基酮的光转位-Fries 光转位.....	64
2) 丙烯基苯基醚的光转位-Claisen 光转位.....	65
4.3.3. 叠氮化合物的光分解.....	65
4.3.4. 过氧化苯甲酰的光分解.....	66
4.3.5. 偶氮化合物的光分解.....	67
4.4. 光氧化和光还原.....	68
4.4.1. 光氧化反应.....	68
1) I 型光敏化氧化.....	68
2) II 型光敏化氧化.....	69
3) 氧的激发态.....	70
4.4.2. 光还原反应.....	71
1) 羰基化合物激发三重态的性质.....	71
2) 羰基化合物结构的影响.....	72
4.4.3. 光氧化和光还原的反应实例.....	73
1) 染料的光褪色.....	73
2) 光化学烟雾.....	76
3) 高分子的光老化.....	77
第五章 光化学和感光材料.....	81
5.1. 银盐照相.....	81
5.1.1. 照相过程和照相显影.....	82
5.1.2. 化学增感和分光增感.....	82
1) 化学增感.....	83
2) 分光增感.....	84
5.2. 非银盐照相.....	85
5.2.1. 蓝色照相法.....	85
5.2.2. 重氮化合物光分解照相法.....	85
5.2.3. 电子照相法.....	87
5.2.4. 感热照相法.....	89
5.2.5. 光致变色照相法.....	90
5.2.6. 自由基照相法.....	91
5.3. 感光性树脂.....	92
5.3.1. 感光性树脂的光化学反应.....	93
1) 利用光交联反应.....	93

2) 利用生成光二聚物反应	94
3) 利用光聚合反应	95
5.3.2. 感光性树脂的应用	97
第六章 光化学和合成化学	101
6.1. 光化学合成	101
6.1.1. 光卤化反应	101
6.1.2. 光亚硝化反应	102
6.1.3. 光磺羟化反应	103
6.1.4. 光氧化反应	103
6.1.5. 闭环反应	104
6.1.6. 扩环反应	104
6.1.7. 光转位反应	105
6.1.8. 光取代反应	107
6.2. 光亚硝化反应合成 ϵ -己内酰胺(尼龙6单体)	107
6.2.1. 饱和烃的光亚硝化反应	107
6.2.2. 环己烷的光亚硝化反应	108
第七章 太阳能的利用	109
7.1. 光能变换为化学能	109
7.1.1. 原冰片二烯异构化反应	109
7.1.2. 内向式二环戊二酮环化反应	111
7.1.3. 二酰基靛蓝的顺-反异构化反应	112
7.1.4. 其他的变换体系	112
7.2. 光能变换为电能	114
7.2.1. 固体光电池	114
7.2.2. 湿式光电池	116
7.2.3. 半导体电极的色素敏化	118
7.3. 太阳能的变换和贮存	119
7.3.1. 太阳能	119
7.3.2. 太阳能变换效率	121
7.3.3. 太阳能的化学变换	121
7.3.4. 太阳能的光电变换	123
7.3.5. 利用太阳能的光合成——光合作用	135
第八章 光响应高分子	128

8.1. 光响应高分子的结构·····	128
8.2. 光响应高分子的制备方法·····	130
8.3. 光响应高分子的功能·····	132
8.4. 酶活性的光控制·····	137
附录 ·····	139
一、化学光量计测定光子数绝对值的实验方法·····	139
二、光化学中应用的单位换算·····	142
三、各种敏化剂的性质·····	142
主要参考资料 ·····	147

第一章 光化学的一些基本概念

1.1. 引 论

光化学主要是研究在紫外光或可见光的作用下进行化学反应的一门学科，与人类的生活过程有着直接的联系。粮食、蔬菜、棉花和木材等都是光化学反应的产物。许多畜类和禽类的饲料无不直接或间接与大自然中的光合作用有关。在日常生活中常见的印染织物的光褪色和照相过程等都与光化学反应有着直接的关联。

有意识的提出由于光的作用而发生化学变化这个现象开始于18世纪初。1727年Schulze发现了银盐由于日光的作用而变色。1772年Priestly发现了植物在日光作用下产生氧气。1838年Daguerra发明了照相干板。1844年Draper研究了氢和氯的混合气体在光的作用下发生爆炸反应而生成氯化氢。1900年德国Cimician和Silber发现了羰基化合物和烯烃在光作用下的加成反应。这些工作奠定了光化学发展的基础，推动了感光化学和光合成化学的进展。苯在光的照射下与氯反应生成六氯化苯，以环己烷为原料，经光的亚硝化反应，制取尼龙6的单体己内酰胺是光化反应应用于化工生产的例子。

对于光本质的认识，可以追溯到1905年Einstein提出的光子学说，就是说进行光化学反应时，吸收光常以光量子单位($h\nu$)进行，光量子是光能大小的具体量度。在光化学反应中，吸收光量子的数目和反应分子数成比例，由此引进了量子产率的概念。量子产率概念构成了定量光化学反应的基础。

近年来,光化学的研究和应用范围在不断地扩大,例如,染色织物光褪色机理的研究;高分子材料的光老化和防止光老化的方法的研究;感光材料光增感作用的探讨;有些难以用热化学方法合成的有机物常可用光合成来取代等。在环境科学领域里,对于光化学烟雾产生的原因和消除,进行了许多有益的研究工作。结合太阳能的利用,正在进行光-电转换,光-化学能转换的研究。在生命科学方面也有所重大突破,如我国人工合成牛胰岛素并测定其结构及日本人工合氨基酸所取得的成功^①,这不仅为生命起源的实验研究提供了新的途径,而且也为人工合成蛋白质,以及激素和抗生素开辟了道路。

光化学反应的研究和应用涉及到多种学科。不仅要研究光化学的反应过程,而且还要研究分子激发态的性质和行为,只有两者的结合,才能更好地推进光化学的发展。

1.2. 热化学和光化学

热化学和光化学是完全不同的化学领域,但热化学反应和光化学反应就其化学反应本身来说,有相同之点,也有不同之点。相同之点在于热化学反应和光化学反应都可以应用反应分子中电子的再结合来解释化学反应;反应分子中基团的立体化学效应会影响反应速度,以及用协同效应的立体化学过程来观察化学反应的变化。不同之点在于热化学反应中分子的电子状态和光化学反应中激发分子的电子状态不同,以致所造成的化学反应能力不同。热化学反应总是使体系的自由能降低,而光化学反应总是使体系的自由能增加,植物的光合作用就是自由能增加的例子。和基态相比较,处在激发态的分子所具有的内能都很高,对反应产品存在着

^① 产经新闻 昭和 57 年 12 月 10 日。

较大的选择性。比较 $A \longrightarrow B$ 和 $A \xrightarrow{h\nu} A^* \longrightarrow B$ 两个反应, 对多数体系来说, $A^* \longrightarrow B$ 热力学是有利的, 而 $A \longrightarrow B$ 则热力学是不利的。尤其是激发态能够得到内能高的产物, 例如, 自由基, 双自由基或者是张力环状化合物, 而这一些对热化学基态反应来说, 是不易得到的。

在光化学反应中, 由于能量变化大, 许多个别反应步骤反应速度大, 所以激发态、中间产物和最终产物之间很难达到热平衡。

初级光化学反应的速度常数与热化学反应一样, 随温度而变化, 同样符合 Arrhenius 方程。

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

其中 k 为速度常数; A 为常数; E_a 为活化能; R 为气体常数。

然而在热化学反应中, 分子依靠从环境吸收热量而活化, 活化分子间的碰撞, 克服反应活化能垒而发生反应, 因此活化能较大。光化学反应中, 分子通过吸收一定波长的光而激活, 分子发生反应时的活化能一般较小, 通常是 $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)。因而热化学反应速度受温度的影响比光化学反应速度受温度的影响为大。

1.3. 光化学定律

波长从 200 nm (紫外) 到 800 nm (可见) 范围内的光作用于物质, 使物质分子成为激发分子。研究与激发分子相关的化学和物理效应, 就成为光化学的基本任务。

1.3.1. Lambert-Beer 定律

强度为 I_0 的单一波长光, 通过厚度为 d 的物质, 被物质吸收后的光强度 I 服从:

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (1.1)$$

表 1.1 电磁波按波长的分类

波 长	光 谱 区	研究领域
$10^{-2} \text{ nm} \sim 10^{-4} \text{ nm}$	γ 线	光化学
$100 \text{ nm} \sim 10^{-2} \text{ nm}$	X 线	
$200 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$	远紫外	
$400 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$	近紫外	
$800 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$	可见光	
$25 \mu\text{m} \sim 800 \text{ nm}$	近红外	
$1 \text{ mm} \sim 25 \mu\text{m}$	远红外	
$10 \text{ m} \sim 1 \text{ mm}$	超短波	
$50 \text{ m} \sim 10 \text{ m}$	短波	

的指数规则。其中 I_0 为入射光强度； I 为透射光强度； d 为光吸收物质的厚度； μ 为物质的吸收系数。

如果吸收光的物质处在溶液状态的话，溶液中物质的吸收系数 μ 与溶液的浓度有关，改写式(1.1)可得：

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l \quad (1.2)$$

其中 ϵ 为摩尔消光系数； c 为吸光物质的摩尔浓度； l 为光经溶液长度。如果吸光物质不止一种的话，应采用 $\sum_i \epsilon_i c_i$ 来代替 ϵc 。

Lambert-Beer 定律的应用受到下面一些条件的限制，溶液浓度不可以太高并且要求溶液浓度均匀；溶液不应在光辐照下发生光化学反应；不因溶液浓度的改变而使溶液吸收波长改变。例如， K_2CrO_7 的浓溶液是桔红色，而稀薄溶液时呈黄色，在这种情况下，Lambert-Beer 定律就不适用。另外，溶质发生溶剂化以及形成络离子时，Lambert-Beer 定律也不适用。

1.3.2. Stark-Einstein 定律

Stark-Einstein 定律的要点是：光化学反应是分子吸收一个

光子后的结果。这个规则对于反应初级过程无疑是适用的。然而,物质分子吸收一个光子,由于链式反应会生成更多的分子,也有可能发生光聚合、光缔合等过程。因此,基于 Stark-Einstein 定律,导入了表示光化学反应产率——量子产率(Quantum yield) ϕ 这样一个概念,它意味着物质吸收一个光量子后,产生或消失的分子数。

$$\phi = \frac{n}{n_{ph}} = \frac{\text{产生分子数或消失分子数}}{\text{吸收光子数}} \quad (1.3)$$

按此定义,只要测定生成的分子数(或消失的分子数)以及用光量计(见第二章实验方法)测定吸收的光子数,就能方便地计算出量子产率 ϕ 。

量子产率的大小意味着光子利用效率的大小,例如, H_2 和 Cl_2 光化反应生成 HCl , 由于是链式反应,量子产率中可达到 10^6 以上。在光化学合成中,从光子利用效率来说,选择能产生链锁反应的体系是很经济的。

1.4. 光化学能量

根据上述的 Stark-Einstein 定律,1 mol 物质活化需要 1 mol 光子。同时,分子吸收光的能量与其波长有下列的关系:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.4)$$

式中 E 为能量(J); h 为 *planck* 常数($6.62 \times 10^{-34} J \cdot s$); ν 为光频率(s^{-1}); c 为光速(在真空中 $2.998 \times 10^8 m \cdot s^{-1}$); λ 为吸收光波长(nm)。

以 1 mol 作基准,吸收的能量是:

$$E = N h \nu = \frac{N h c}{\lambda} \quad (1.5)$$

式中 N 为 Avogadro 常数($6.023 \times 10^{23} mol^{-1}$)。

因此,物质吸收 1 mol 光子 (6.023×10^{23} 光子或 1 个 Einstein) 的能量, 则为,

$$E = \frac{6.62 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8 \times 6.023 \times 10^{23}}{10^{-9} \times \lambda \times 10^3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 1.197 \times \frac{10^5}{\lambda} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

或者

$$2.86 \times \frac{10^4}{\lambda} \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

按此公式,知道了光的波长,就可以计算出相应的能量。例如,波长 500 nm, 相应的 $E = 57.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或者 $239.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。表

1.2列出了波长和能量相对应的数值。

表 1.2 紫外和可见光区域内波长和能量的关系

波 段	波长/nm	波数/ cm^{-1}	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ①	$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	eV
紫外	200	50,000	598	142.9	6.20
	400	25,000	299	71.4	3.10
紫	450	22,222	266	63.5	2.76
蓝	500	20,000	239	57.1	2.48
绿	570	17,544	209	49.9	2.16
黄	590	16,949	203	48.5	2.10
橙	620	16,129	192	45.9	2.0
红	750	13,333	159	38.0	1.6

① $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.036 \times 10^{-2} \text{ eV}$

1.5. 光化学反应的轨道类型

分子吸收紫外光或可见光, 其物理效果就是低能轨道的一个电子向高能轨道的跃迁, 在高能轨道有电子存在的分子称为激发分子。为了便于理解光化学过程, 有必要先了解电子跃迁的分子轨道模型。

因为分子是由原子组成的, 所以我们有理由假定在分子中, 电子的分布可以近似地用组成原子的电子分布的总和来表示。因而在处理分子问题时, 我们常常采用分子轨道可用相应的原子轨道的线性组合来表示这样一种近似, 称为 LCAO-MO 近似。例如, 像 H_2 一类的双原子分子, 如果分别将两个原子轨道波函数叫做 ψ_a 与 ψ_b 的话, 那么组成分子后, 其分子轨道可以是:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \psi_a + \psi_b \\ \psi_2 &= \psi_a - \psi_b\end{aligned}\quad (1.6)$$

ψ_1 是成键分子轨道, ψ_2 是反键分子轨道 (图 1.1)。

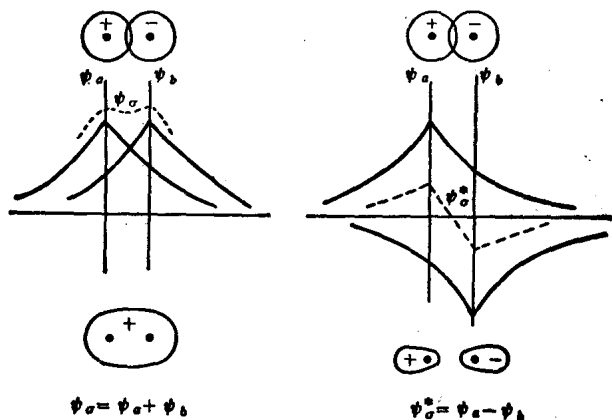


图 1.1 σ 轨道的波动函数

成键分子轨道的能量比孤立原子轨道的能量之和为低, 反键轨道的能量比原子轨道的能量高。

参与光化学反应的轨道有五种类型, 它们分别是非键轨道 n , π -键轨道 π 和其反键轨道 π^* , σ -键轨道 σ 以及反键轨道 σ^* 。

1.5.1. n -轨道 (非键轨道)

在分子中, 若包含了有孤对电子 (即非键电子对) 的杂原子, 例

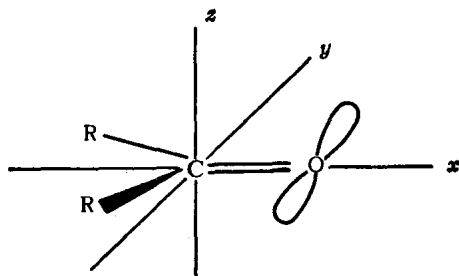


图 1.2 羰基化合物氧原子 n -轨道

如, 羰基化合物中氧原子上两个非键电子, 当吸收光后, 其中一个电子有可能跃迁到 σ^* 或 π^* 轨道, 这样的跃迁称为 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁或 $n \rightarrow \pi$ 跃迁。氧原子上的孤对电子所处的 n 轨道实际上可以看成是氧原子的一个 $2p$ 轨道, 因此在图中画作哑铃形。这里, 应该注意到并不能认为只要原子上有孤对电子就一定是非键电子, 例如, 在苯胺中, 由于 N 上的孤对电子与苯基的 π 体系共轭, 像这种情况, N 上的孤对电子就不能算作非键电子。

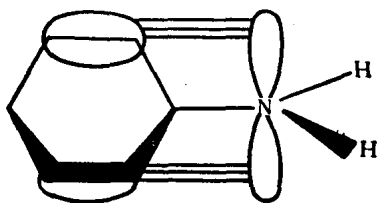


图 1.3 N 上孤对电子和苯基 π 体系共轭

1.5.2. π -轨道

在分子中 π -轨道涉及到二个原子, 通常由两个 $2p$ 电子平行重叠而成。 π -轨道的特征是电子云集中在键轴的上方和下方, 通过键轴有一个节面, 可以把电子云分成两半, 一半在节面上方, 一半在节面下方。