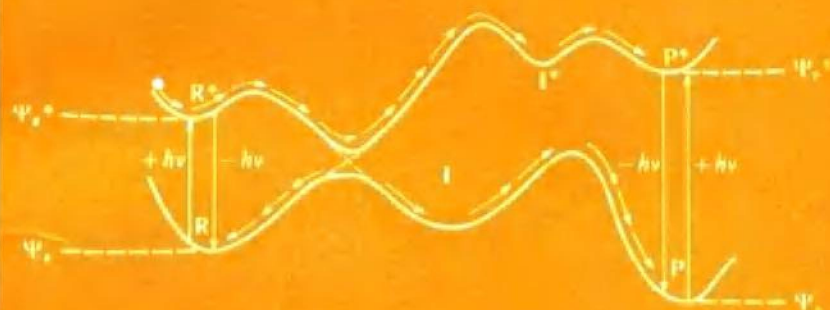


[美] N. J. 特罗 著



现代分子光化学

科学出版社

现代分子光化学

[美] N. J. 特罗 著

姚绍明 等 译

蒋丽金 张俊逸 等 校

科学出版社

1987

内 容 简 介

本书的特点是：使用势能面作为统一的理论，讨论发生在分子这一基本结构单位上的光吸收、光发射、无辐射过程和光反应，从而把分子结构和能学、动态学的概念结合起来形成一幅统一的图象；实例丰富，理论叙述生动、形象。

全书共有十四章，第一到九章介绍光化学过程的共同规律、理论基础和某些共同的研究方法。第十至十三章系统阐述了若干类有机光反应。第十四章探讨化学发光问题。

本书可作为大学生或研究生的有机光化学主要教科书，亦可作为有关研究工作者的基本参考书。

Nicholas J. Turro

MODERN MOLECULAR PHOTOCHEMISTRY

Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc. (1978)

现代分子光化学

〔美〕N. J. 特罗 著

姚绍明 等 译

蒋丽金 张俊逸 等 校

责任编辑 陆晓明

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 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

1987年12月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1987年12月第一次印刷 印张：22 5/8

印数：0001—2,100 字数：595,000

统一书号：13031·3941

本社书号：4704·13—4

定价：6.70 元

目 录

第一章 有机光化学——概论	1
1.1 有机分子的分子光化学	1
1.2 光化学反应	2
1.3 有机分子的电子激发和去激作用	3
1.4 态能级图：电子异构体和自旋异构体	4
1.5 分子大小和分子运动的衡量标度	6
1.6 分子能学和反应动力学的衡量标度	8
1.7 电子激发态的核几何构型	12
1.8 一种以势能面来描述分子光化学的方法	13
1.9 有机光反应	15
1.10 小结	16
参考文献	17
第二章 电子轨道、电子组态和电子态	18
2.1 分子波函数和分子结构	18
2.2 Born-Oppenheimer 近似	18
2.3 使用量子力学算符的实质意义	20
2.4 原子轨道、分子轨道、电子组态和电子态	21
2.5 基态的电子组态	22
2.6 由电子组态建立电子态	24
2.7 电子自旋的形象化描写：一种简单的矢量模型	26
2.8 由单一的组态所产生的单重态和三重态的矢量表示法	27
2.9 单重态与三重态的电子能量差	30
2.10 轨道能量的实验测定：光电子能谱	35
2.11 结语	39
参考文献	39
第三章 各态间的跃迁——化学动态学	41

3.1 态间跃迁的化学动态学	41
3.2 经典动态学: 一些预备性的说明	41
3.3 量子动态学: 各态间跃迁的 Golden 规则	43
3.4 各态之间的跃迁: 跃迁几率的估算	44
3.5 核运动; 电子振动态	46
3.6 单重态-三重态相互转化	50
参考文献	55
第四章 势能面	56
4.1 势能曲线和势能面	56
4.2 经典粒子在表面上的运动	56
4.3 形象化地描述分子行为的势能曲线和势能面	60
4.4 谐振子的量子力学描述	60
4.5 碰撞和振动对代表点运动的影响	67
4.6 在势能面之间的跃迁	69
4.7 Franck-Condon 原理和辐射跃迁: 一个经典模型	70
4.8 Franck-Condon 原理和无辐射跃迁: 与振动弹簧的类比	75
4.9 无辐射跃迁的化学机制和物理机制的形象化描述	78
4.10 总结和计划	81
参考文献	81
第五章 辐射跃迁——光吸收和光发射	83
5.1 有机分子的吸收光谱和发射光谱	83
5.2 有机分子的典型实验吸收光谱和发射光谱	83
5.3 光的性质: 电磁波和振荡电偶极子	85
5.4 光作为粒子流: 光子	92
5.5 吸收光谱和发射光谱的形状	99
5.6 态混合: 打破单一轨道组态近似和纯多重性近似	104
5.7 光吸收和光发射的实验测量: 分子的电子光谱	112
5.8 自旋-轨道偶合和自旋禁阻的辐射跃迁	128
5.9 自旋禁阻辐射跃迁的实验例子: $S_0 \rightarrow T$ 吸收和磷光	133
5.10 闪光光谱	143
5.11 激发态结构和偶极矩	145

5.12	包含一个以上分子的辐射跃迁: 吸收复合物和激基复合物	148
5.13	缓发荧光和磷光	161
5.14	从“高级的”激发单重态和三重态发生的发射; 冀反常(现象)	163
	参考文献	164
第六章 光物理的无辐射跃迁		169
6.1	作为电子弛豫形式之一的光物理的无辐射跃迁	169
6.2	无辐射电子跃迁的经典解释——在势能面之间的跳跃	169
6.3	各态之间无辐射跃迁的波动力学解释	171
6.4	无辐射跃迁的参量化模型公式	177
6.5	无辐射跃迁的速率和效率同分子结构的关系	187
6.6	影响振动弛豫速率的因素	192
6.7	根据发射参数量值计算无辐射过程的速率常数	194
6.8	内转换 ($S_2 \rightarrow S_1$, $T_2 \rightarrow T_1$, $S_1 \rightarrow S_0$)	198
6.9	从 S_1 到 T_1 的系间窜越	204
6.10	系间窜越 ($T_1 \rightarrow S_0$)	208
6.11	对自旋禁阻无辐射跃迁的微扰作用	211
6.12	光物理无辐射跃迁和光化学过程之间的关系	214
	参考文献	216
第七章 理论有机光化学		220
7.1	有机光反应的定性理论	220
7.2	轨道的最大正重叠原理	222
7.3	轨道相互作用	223
7.4	轨道相关图和态相关图	228
7.5	为某一选定的反应坐标建立电子轨道相关图和电子态相关图	229
7.6	关于协同的光化学周环反应的典型态相关图	231
7.7	包含双自由基中间体的光反应的态相关图	237
7.8	非协同光反应的典型的态相关图: 包含中间体(双自由基和两性离子)的反应	242
7.9	酮类 α 分裂的态相关图	248
7.10	π , π^* 和 n , n^* 态的一套标准的初级光反应	252
7.11	结论: 势能面作为反应地图或反应坐标图	254

参考文献.....	255
第八章 机制有机光化学	257
8.1 机制	257
8.2 在定量的机制分析中应用动力学的可行性	260
8.3 在机制分析中结构判据的用途和反应活性中间体的作用 ...	264
8.4 从速率定律推及光化学反应机制的一些规则	268
8.5 从效率定律进而推断光化学反应机制的一些规则	269
8.6 测定光反应速率常数的实验方法	272
8.7 光化学速率常数测量的实验例子	275
8.8 反应活性中间体: 检测和表征特性的实验方法	282
8.9 反应活性中间体的实验检验	283
8.10 对涉及自由基和双自由基的实验检验	292
8.11 检测自由基、自由基对和双自由基的磁共振方法.....	294
8.12 化学诱导核极化和自由基对的实验检测	305
8.13 化学光谱学 (chemical spectroscopy): 利用光化学反应研究 激发态能学和动态学	322
8.14 某些原型态能级图	325
参考文献.....	329
第九章 能量转移	331
9.1 用势能面概念描述电子能量转移和能量递降作用	331
9.2 电子能量转移的“通常”机制(即辐射机制): 光谱重迭积分...	333
9.3 无辐射能量转移理论: 一般阐述	334
9.4 在库仑相互作用下发生能量转移的具体描述: 发射机-天线机制	337
9.5 以电子交换来进行的能量转移: 重迭机制或碰撞机制	340
9.6 能学在能量转移机制中的作用	345
9.7 在液态溶液中, 分子扩散在能量转移过程中的作用; “扩散控制的” 猝灭	348
9.8 扩散的距离-时间关系.....	352
9.9 无扩散时的能量转移: Perrin 公式	354
9.10 能量转移的速率和效率对距离的理论上的依赖关系比较...	356

9.11	单重态-单重态能量转移的实验例子	358
9.12	三重态-三重态能量转移	367
9.13	在液态溶液中的三重态-单重态能量转移	377
9.14	单重态-三重态能量转移	378
9.15	共轭发色团间的激发作用转移	379
9.16	“多光子”能量转移过程;三重态-三重态湮没;缓发的光致发光	382
9.17	由高级激发态发生的能量转移	384
9.18	非垂直的能量转移	385
9.19	可逆的能量转移	389
9.20	有机光化学中的光敏化作用和猝灭作用	391
9.21	分子氧的猝灭作用	395
9.22	能量跃移或能量迁移	396
	参考文献	400
第十章 光加成反应和光取代反应		404
10.1	光化学的加成反应和取代反应的分类	404
10.2	羰基化合物和烯类的光还原反应:氢提取反应所引起的线性 加成	405
10.3	在 n, π^* 和 π, π^* 态氢提取反应中自由基模式的应用 ...	405
10.4	酮的氢提取反应和电子提取反应的理论分析 ^[9]	409
10.5	光化学氢提取反应在合成上的应用	410
10.6	酮类光还原反应的机制分析	415
10.7	光还原效率的定量分析	420
10.8	氢提取和电子提取反应之间竞争的实验例证	427
10.9	分子内的氢提取反应:II型类的反应	430
10.10	羰基衍生物及不饱和含氮化合物的光化学氢提取及电子提取 反应	438
10.11	非环烯类的加成反应	441
10.12	光化学的芳香取代反应	451
10.13	摘要	456
	参考文献	457

第十一章 环化加成反应	453
11.1 环化加成反应的分类	463
11.2 通过双自由基两性离子以及激基复合物等中间体的光环化加成 反应	466
11.3 羰基化合物 [2+2] 光环化加成反应	483
11.4 苯的光环化加成反应	506
11.5 共轭烯酮类的光环化加成反应	513
11.6 涉及不饱和含氮化合物与硫酮的光环化加成反应	520
11.7 摘要	522
参考文献	522
第十二章 异构化和重排反应	528
12.1 光化学重排反应的分类	528
12.2 不饱和化合物的顺-反异构化反应	528
12.3 骨架和位置的光异构化: σ 重排	538
12.4 电环化反应	549
12.5 共轭碳氢化合物的分子内环化加成反应	564
12.6 杂原子共轭体系的电环化反应和分子内环化加成反应	567
12.7 β, γ - 不饱和烯酮类的 σ 键迁移异构化	579
12.8 摘要	580
参考文献	580
第十三章 光碎裂反应	587
13.1 光碎裂反应及光消除反应	587
13.2 酮类的 α 均裂反应; 烷氧自由基模型	589
13.3 由 α 分裂反应引起的 β, γ -不饱和酮的 σ 键重排反应	601
13.4 偶氮化合物的光消除反应	607
13.5 重氮、叠氮及有关化合物中的光消除氮反应	615
13.6 小环的光化学开裂反应	622
13.7 过氧化物、卤化物和亚硝基化合物的各种 α 分裂反应; Barton 反应	634
13.8 摘要	638

参考文献	638
第十四章 单重态氧和化学发光有机反应	645
14.1 光反应和化学发光有机反应之间在概念上的联系	645
14.2 分子氧: 基态 ($^3\Sigma$) 和激发单重态 ($^1\Delta$ 和 $^1\Sigma$)	650
14.3 1, 2-二氧杂环丁烷和桥(内)过氧化物的化学发光	662
14.4 化学激发应用于光化学的问题	675
14.5 绝热光反应: 化学发光光反应的例子	677
14.6 “红光到蓝光”的实验和“上升的”光敏化作用	679
14.7 有机光化学与化学发光有机反应的相互影响	681
参考文献	681
跋	685
索引	687
英中文对照表	706

第一章 有机光化学——概论

1.1 有机分子的分子光化学

什么是“分子光化学”？适合本书意图的定义是：“分子光化学是一门科学，它用基于分子结构及其内在性质的具体的机制模型来描述由于吸收光子而引起的物理和化学变化过程”。本书将讨论有机化合物的分子光化学。分子光化学是一门范围很广的学科，它包括能量、结构和动态过程等很多方面的内容。分子光化学的“分子”一词强调把分子作为一个关键的和统一考虑的单位，利用它从微观水平上给光化学的各个过程——从开始吸收一个光子到最终分离出各种产物——定出参数，把过程系统化，并形象化地描述它们。分子光化学的“光”这个词是历史遗留下的，现在看来，限制太死；因为后来已弄清楚，分子的电子激发态（electronically excited state）是所有“光过程”的核心，虽然光子是引发光化学过程的最合适的手段，但是就产生电子激发态来说，吸收光并不是必要的，用热也可以有效地产生激发态（excited state），由此可以引起“在黑暗中”的光反应。

这一章将提出本书纲要。结构、能学和动态学（dynamics）的概念对理解分子光化学起着关键的作用。所谓结构是指一个分子的组成、构造和组态。每一种稳定的电子组态和电子自旋位形（spin configuration）都对应于一个稳定的核几何构型（nuclear geometry），并具有相应的能量。第二章的论题就是按分子(状)态列举这些结构，把它们分类并作具体描述。

在给出各种可能存在的结构之后，下一步就要考虑初始结构转化为不同的最终结构的问题；这个问题将在第三章中用分子动态学概念从各分子态之间的跃迁来讨论。第四章用势能面把结构、

动态学和能学的概念联系起来，由此可以使各分子态相互转化的途径能得到很好的形象化的表达。

第五章用势能面概念讨论如何把辐射跃迁(吸收和发射)的速率同分子结构定性和定量地联系起来。第六章讨论无辐射跃迁速率。第五、六章讨论的跃迁称作是“光物理的”，这是因为它们发生在核几何构型十分相似的始态和终态之间。第七章考虑相当于化学反应的无辐射跃迁理论，我们提出了一种理论，它用势能面概念对光化学反应作了形象化的描述。

第八、九两章叙述研究光反应机制和电子能量转移的实验方法。以下四章(第十、十一、十二和十三章)概述几种重要类型的有机光反应。最后，第十四章讨论化学激发概念，也就是用热反应来产生电子激发态，即所谓的“黑暗中的光化学”。

1.2 光化学反应

光化学反应在以下几个重要方面不同于热反应：

1. 光反应的活化主要通过吸收光引起，而热反应的活化则主要由加热引起。
2. 一般来说，光化学活化分子与热活化分子的电子分布及核构型有很大不同，所以激发分子实际上就是相应基态分子的电子异构体。
3. 由于吸收光子而激发的分子含有过多的能量，因而一个光激发分子远比一个基态分子容易转变为热力学上有利的产物。

活化光反应是靠吸收光而不是靠吸热，这个事实使我们能实现选择性活化(因为只有吸收了光的分子才被激发)，也使得光反应可以在所有三相中甚至在很低的温度下发生；事实上，已经知道某些光反应甚至能在接近于绝对温度零度下发生！

光反应按先后顺序可以分为三个阶段：

1. 吸收作用，即光子和分子相互作用，导致吸收光子和形成电子激发态分子。

2. 初级光化学过程, 在这个过程中, 涉及电子激发态分子的变化。

3. 次级过程, 即“暗”过程, 它是从初级光化学过程产生的中间体发生的。

要全面地掌握光反应, 就要了解从吸收作用到产物的离析或鉴定过程中在分子水平上发生的情况。分子光化学就是通过理论和实践的相辅相成, 确定上述三个阶段发生的分子结构(电子、核和自旋)随时间、空间变化的历程。

1.3 有机分子的电子激发和去激作用

有机分子吸收紫外光或可见光后, 它的一个电子就从原来的较低能量的轨道被激发到先前未被(电子)占据的较高能量的轨道

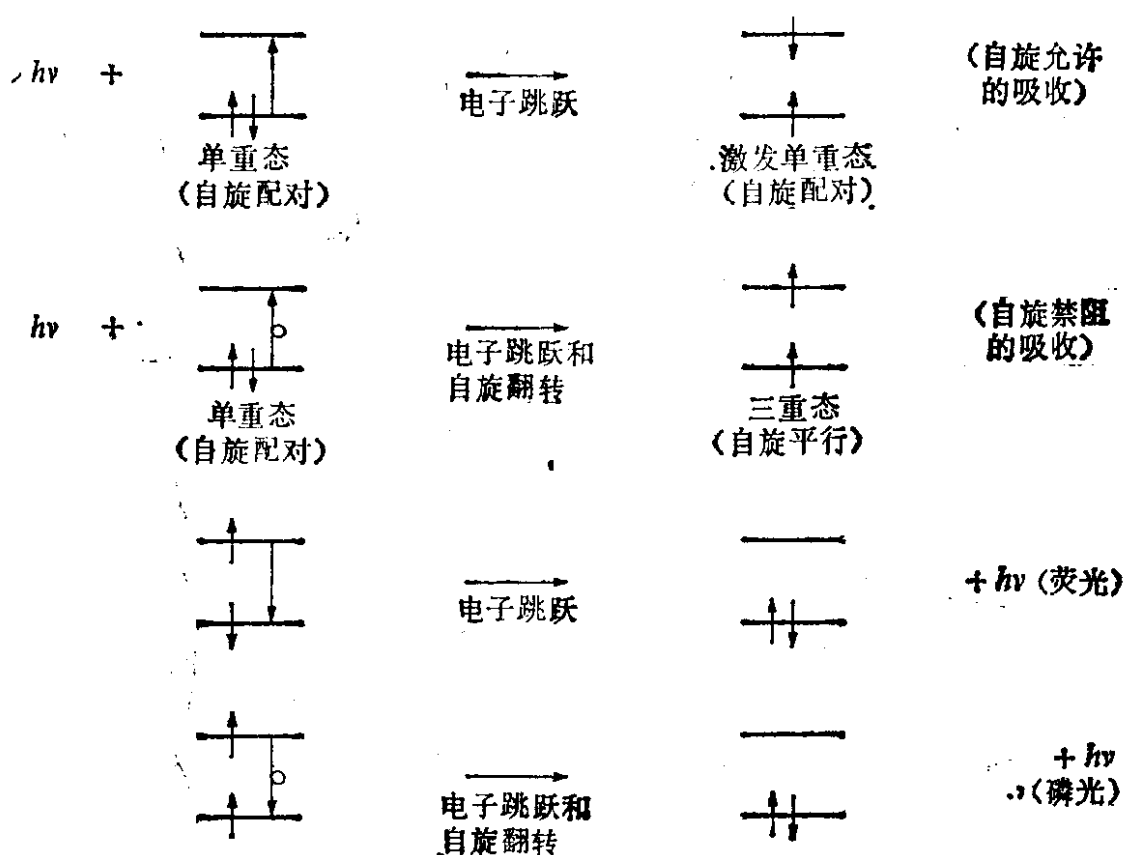


图 1.1 以轨道能级描述吸收和发射。与能级交叉的箭头代表电子, 箭头方向代表电子自旋的取向。

上去。我们可用很简单的方法来描述这种过程, 如图 1.1 所示。

被吸收的光子的能量是用于增加一个电子的能量，并使之“跳跃”到一个较高能级的轨道上去。吸收光后所产生的电子轨道组态 (electronic orbital configuration) 形成两种激发电子态：在一种态中，两个电子的自旋是配对的(反平行的)，在另一种态中，两个电子的自旋是不配对的(平行的)。自旋配对的态的总自旋磁矩为零，而自旋不配对的态则产生净自旋磁矩。自旋配对的态在(实验室的)磁场中保持单一量子态，所以称为单重态 (singlet)。自旋不配对的态与(实验室的)磁场相互作用并分裂为三个量子态，因此称为三重态 (triplet)。

有三种态对于理解有机光反应是最重要的，在本书中用以下符号来表示：

1. S_0 = 基态, 单重态;
2. S_1 = 最低能量激发单重态;
3. T_1 = 最低能量三重态。

根据这三种态的概念, 就可以用态能级图 (state energy diagram) 来讨论大多数有机分子的光化学。

1.4 态能级图: 电子异构体和自旋异构体

态能级图是表示在一个给定的固定核几何构型之下, 分子的基态、激发单重态和三重态的相对能量的图(图 1.2)。一般假定, 在一张单一态图中, 所有态的核几何构型与基态的平衡的核几何构型没有很大的不同。尽管分子的组成相同, 但它的每一个激发态却都不同于基态, 也就是说在一张能级图中的所有的态都是异构的。那么, 异构化的根据是什么呢? 它就是图中所展示的各态之间的电子(组态上)的差别和自旋的差别: 各 S_n 态彼此互为电子异构体, 各 T_n 态也彼此互为电子异构体, 而 S_n 和 T_n 态则是自旋-电子异构体。

光物理过程可定义为各激发态之间或各激发态与基态之间发生相互转化的跃迁。一些重要的光物理过程又可分为辐射的和无

辐射的过程。

如图 1.2 所示,通常遇到的光物理辐射过程是

①“允许的”吸收即单重态-单重态吸收 ($S_0 + h\nu \rightarrow S_1$), 实验上用摩尔消光系数 $\epsilon(S_0 \rightarrow S_1)$ 表征;

②“禁阻的”吸收即单重态-三重态吸收 ($S_0 + h\nu \rightarrow T_1$), 实验上用摩尔消光系数 $\epsilon(S_0 \rightarrow T_1)$ 表征;

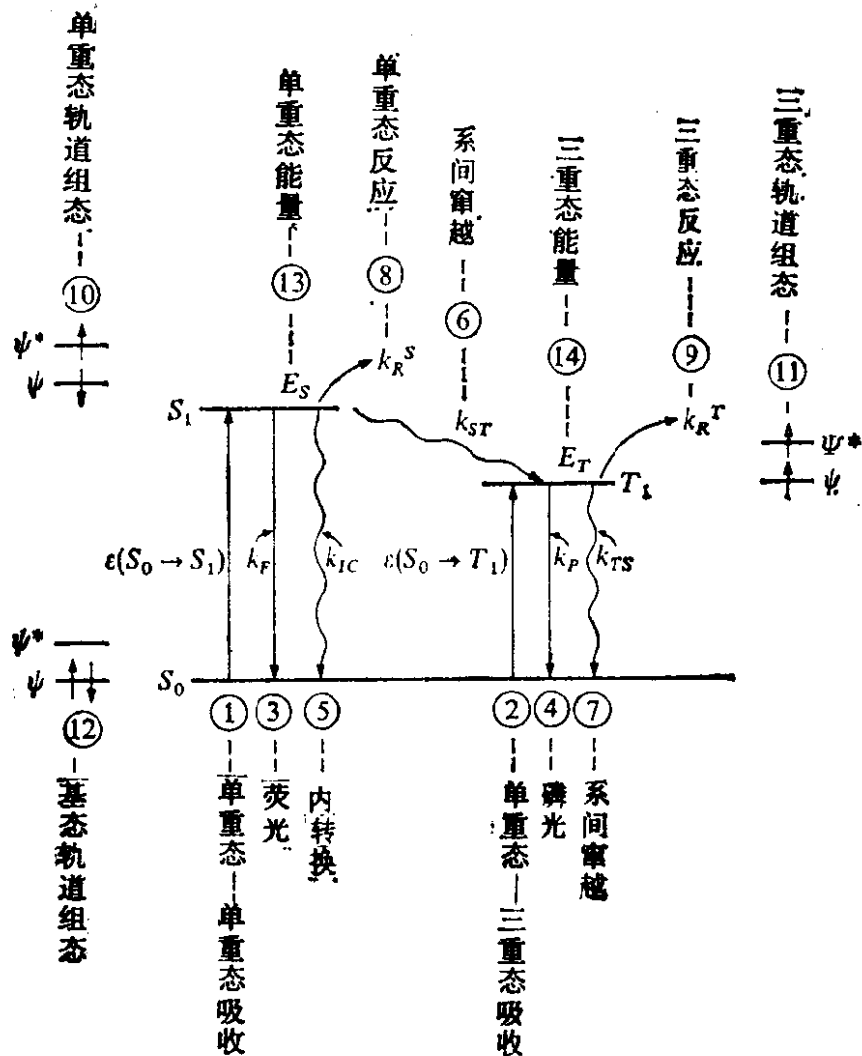


图 1.2 态能级图, 标准的表示法。

③“允许的”发射即单重态-单重态发射, 称为荧光 ($S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$), 以辐射速率常数 k_F 表征;

④“禁阻的”发射即三重态-单重态发射, 称为磷光 ($T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$), 以辐射速率常数 k_P 表征。

通常遇到的光物理无辐射 (radiationless) 过程是

⑤ 相同自旋的各态之间“允许的”跃迁，称为内转换 (internal conversion) (例如： $S_1 \rightarrow S_0 + \text{热量}$)，用速率常数 k_{IC} 表征；

⑥ 不同自旋的各激发态之间的“禁阻的”跃迁，称为系间窜越 (intersystem crossing) (例如： $S_1 \rightarrow T_1 + \text{热量}$)，用速率常数 k_{ST} 表征；

⑦ 各三重态与基态之间“禁阻的”跃迁，也称为系间窜越 (例如： $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$)，以速率常数 k_{TS} 表征。

光化学过程可定义为是这样的转变，通过它们，分子由某一电子激发态生成不同于 S_0 态组成或组态的结构。通常遇到的光化学过程类型数是比较少的，在以后的章节中将要讨论到。一般来说，这些反应由 ⑧ S_1 或 ⑨ T_1 态的分子发生，分别用速率常数 k_R^S 和 k_R^T 表征。

1.5 分子大小和分子运动的衡量标度

当我们研究原子或基团吸收光或发生光反应时，一般来说，这些基团的大小是 2 \AA 到 10 \AA 的数量。一个以光速行进的粒子(光子)的速度是 $3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1} = 3 \times 10^{18} \text{ \AA} \cdot \text{sec}^{-1}$ 。如果把光的波长同光子的大小联系起来，则蓝光光子的大小是 4000 \AA 左右。可以用光子和一个分子的碰撞情况来说明光子的“大小”。例如，一个“蓝”光子穿过空间中一个点所需要的时间是 $t = d/v = 4000 \text{ \AA} / 3 \times 10^{18} \text{ \AA} \cdot \text{sec}^{-1} \sim 10^{-15} \text{ sec}$ 。粗略地说，这个时间相当于一个分子吸收这样一个光子所需的最大“相互作用时间”。

一个电子在此时间之内能够进行一次轨道间的跳跃吗？电子在 Bohr 轨道上作一次完整循环时，它的速度约为 $10^{16} \text{ \AA} \cdot \text{sec}^{-1}$ 。因此，在 10^{-15} sec 内，一个电子可以移动约 10 \AA 。因为 10 \AA 是很多常见的吸光基团(发色团)的大小，所以我们推断光子作用和电子运动这两者的时间标度是同数量级的。

根据光和电子的波动模型，可以讲光波振动的频率与电子波振动的频率叠加。因此，如能满足共振条件，电子就会从振动着的

光波中吸收能量,并使其自身进入振动。

$\sim 10^{-16}$ sec 的时间间隔给化学变化的时标定了一个下限,这是因为在电子运动发生之前不会发生任何化学变化。因此,这个时间间隔就成为最快速的化学或光化学事件的衡量标度。

什么是直接与光化学有关的最慢过程的衡量标度呢?此过程是由电子激发的分子的辐射寿命限定的。已知有机分子的最长荧光 (S_1) 寿命约为 10^{-6} sec, 最长磷光 (T_1) 寿命是 30 sec 左右。

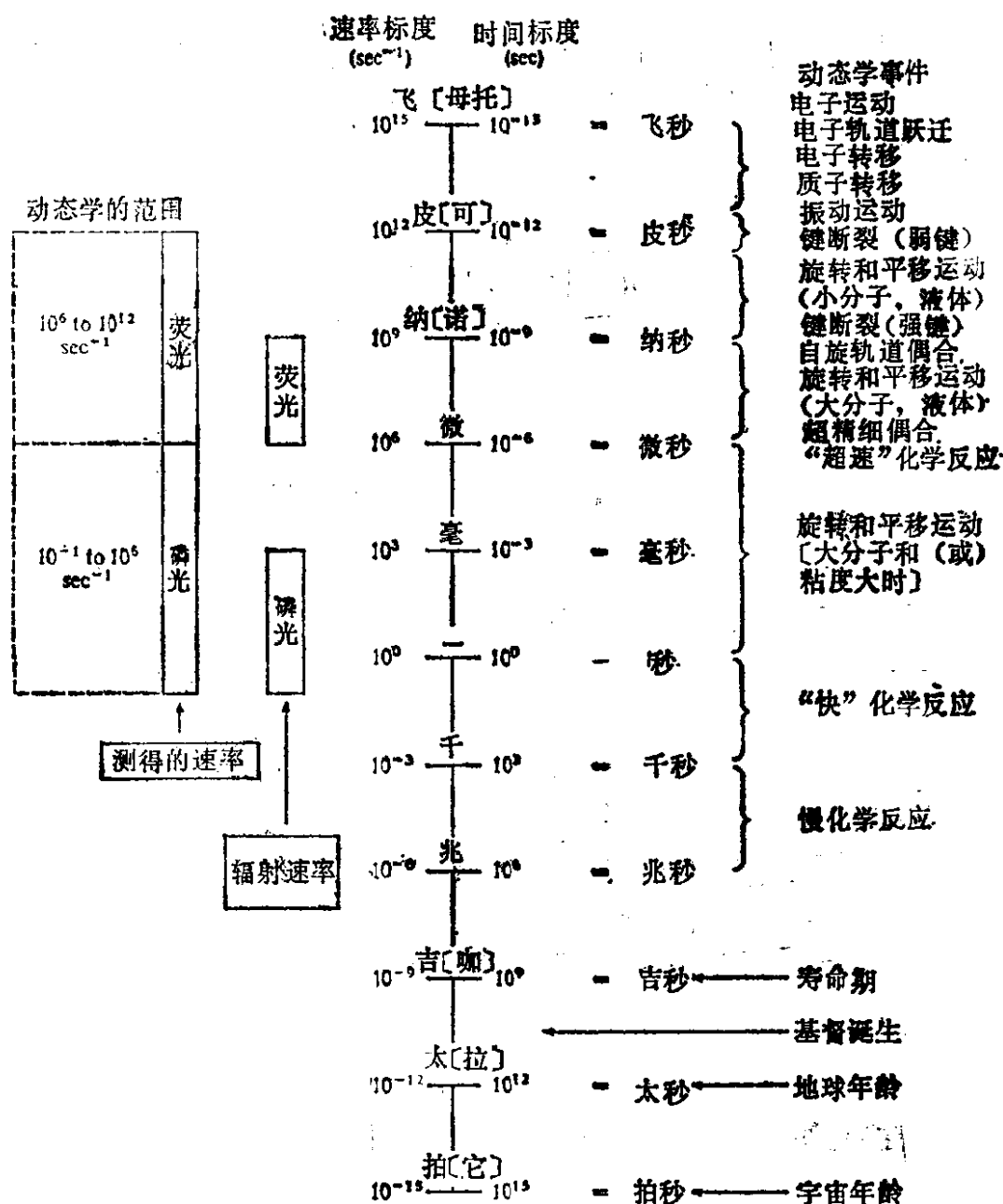


图 1.3 与光化学有关的事件 ($\sim 10^{-15}$ sec—1sec) 和宏观事件 (1sec— 10^{15} sec) 时间标度的比较。