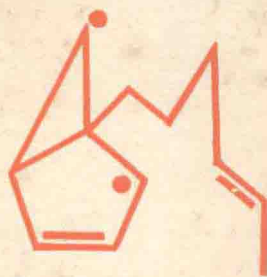
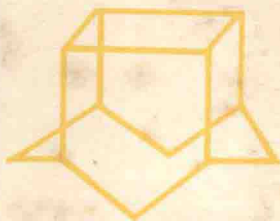
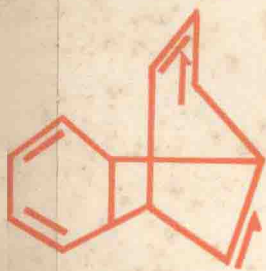
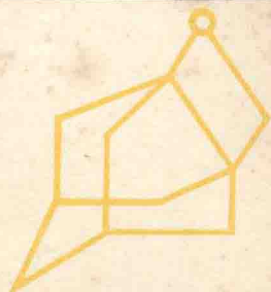
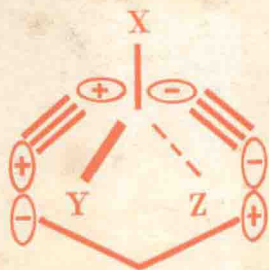
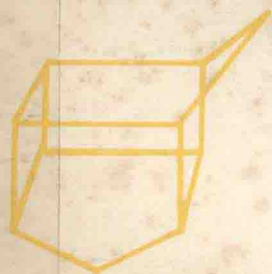


高等学校教学参考书

有机 光化学

高振衡 编译



人民教育出版社

前 言

近二十年来,有机光化学得到了突飞猛进的发展,不仅积累了大量的实验资料,提出了不少的理论说明,而且在应用上也取得了很大的进展,尤其是通过有机光化学反应完成了许多热化学难以完成或根本不能完成的合成工作。有机光化学内容丰富,变化繁多,大量实际工作有待进一步开展,很多理论问题需要深入探讨,展望未来,前景广阔。

本书《有机光化学》主要是参考 W. M. Horspool, "Aspects of Organic Photochemistry", Academic Press, London, New York, San Francisco, 1976 和 J. A. Barltrop and J. D. Coyle, "Excited States in Organic Chemistry", John Wiley and Sons, London, New York, Sydney, Toronto, 1975, 以及 Pure and Applied Chemistry, 1977, 49(3) 中的资料编译的。由于有关资料很多,这里只选择一些典型的、有代表性的资料编入书中。可能遗漏某些更重要的资料,也可能有的理论观点不恰当,甚至有错误,望读者提出宝贵意见,批评指正。

本书可供综合大学化学系高年级学生和研究生参考。

本书内容介绍了一些有机光化学的基本原理和典型反应。第一章概括地阐述了有机光化学的基本原理。第二章简单地介绍了轨道对称守恒——Woodward-Hoffmann 规则。第三章至第八章讨论了不同类型的有机光化学反应,包括反应物的结构、激发态和反应历程。

本书介绍的参考资料绝大多数是评论或综合性报导,也有一部分书籍和期刊。

本书编译之后,蒙中国科学院感光化学研究所蒋丽金教授耐

心细致地、逐字逐句地进行审查和校对，并且提出了很多宝贵意见，特此致以衷心的感谢。此外，在本书编译过程中，南开大学化学系赵学庄、薛价猷同志对部分内容进行了校阅，周一民、潘家杏、李翔同志在绘图和摄影方面作了大量的工作，谨此一并致谢。

高 振 衡

1979, 2, 21 于天津

目 录

第一章 有机光化学中物理概况	1
I 引言	1
II 热化学与光化学	2
III 光化学的基本定律	3
A. Beer-Lambert 定律	3
B. Draper 和 Stark-Einstein 定律	4
C. 可用的能量	5
IV 分子的电子结构	6
A. n -轨道	8
B. π -轨道	8
C. σ -轨道	11
V 电子跃迁	11
A. 三线态和单线态	12
B. 吸收光谱	14
C. 选择规则	14
D. 溶剂对吸收光谱的影响	17
E. 双原子分子	17
VI 电子激发态	20
A. 失活过程	20
B. 辐射过程	21
1. 荧光	22
(1) 暂短荧光	24
(2) 延缓荧光	25
2. 磷光	26
C. 从 S_1 和 T_1 态发生辐射和无辐射跃迁	29
VII 分子间能量传递	31
VIII 光化学反应的动力学研究	33
参考资料	39
第二章 轨道对称守恒——Woodward-Hoffmann 规则	41
I 引言	41

II 分子轨道	42
A. σ -键	42
B. π -键	43
III 周环反应	46
IV 电环合反应	47
A. 前沿轨道探讨	47
B. 相关图	52
V 环加成反应	58
VI σ -键迁移反应	61
参考资料	66
第三章 不饱和体系的光化学	67
I 引言	67
II 顺-反异构化反应	68
A. 敏化的顺-反异构化	69
B. Schenck 历程	72
C. 顺-反异构化例证	73
III 烯炔的氢提取和加成反应	74
IV 烯炔的二聚和炔炔的反应	80
A. 烯炔的二聚	80
B. 炔炔的反应	83
V 双烯的二聚	84
VI 烯炔之间的(2+2)混合加成	89
A. 烯炔的(2+2)加成	89
B. 双烯的(2+2)交错加成	92
VII 共轭多烯的价键异构化	93
A. 共轭双烯的价键异构化	93
B. 环庚三烯类的价键异构化	99
VIII (2+2)加成导致笼状结构	100
IX 在烯和双烯体系中的重排	105
A. 通过基团迁移从烯炔形成环丙烷	105
B. 在烯炔和双烯中的1,3-迁移	107
C. 二- π -甲烷反应	108
D. 从共轭双烯形成双环丁烷	114

E. 从非共轭双烯形成双环化合物	116
F. 从三烯形成双环化合物	117
参考资料	118
第四章 芳香族化合物的光化学	121
I 苯的激发态转变	121
II 加成反应	123
A. 和烯烃的 1, 3-加成	123
B. 对盆烯的 1, 3-加成	125
C. 1, 4-和 1, 2-加成	126
III 苯和杂环体系的重排	130
IV 二聚反应	135
V 侧链重排	138
A. 光 Fries 重排	138
B. 酰基苯胺的光 Fries 重排	140
C. 醚的重排	141
VI 二苯乙烯的环化	142
VII N-氧化物的重排	149
VIII 光取代反应	159
IX 游离基反应	166
参考资料	168
第五章 酮的反应	170
I 激发态——一个简单的模型	171
II Norrish I 型降解反应	172
III Norrish II 型和有关反应	181
A. 一般介绍	181
B. 退减反应	183
C. 环丁醇的形成	185
D. 失共轭反应	190
E. 其他氢转移反应	190
IV 加成反应——氧杂环烷和硫杂环烷的形成	192
A. 加成到富电子烯烃上	192
B. 加成到缺电子体系上	195

C. 形成氧杂环烷的几个例子	197
D. 加成到胞二烯、双烯和炔上	198
参考资料	200
第六章 烯酮的光化学	202
I 烯酮的激发态	202
II 烯酮的氢提取反应	204
III 烯酮的重排	207
A. 环己烯酮重排	209
1. 发生骨架改变的环己烯酮重排	209
2. 涉及基团转移的环己烯酮重排	211
B. β, γ -不饱和酮的重排	213
1. 1,2-酰基转移	214
2. 1,3-酰基转移	215
IV 环己二烯酮的重排	217
A. 交错共轭环己二烯酮	217
B. 线性共轭双烯酮	227
1. 环己二烯酮	227
2. 环庚二烯酮	231
3. 环庚三烯酮	231
V 烯酮环加成反应	233
VI 二聚反应	238
A. 环戊烯酮二聚体	238
B. 肉桂酸的二聚——反应相的影响	240
C. 环己烯酮二聚体	241
参考资料	243
第七章 氧化和还原反应	244
I 和分子氧的反应	244
A. 氧化反应可能的历程	244
B. 氧和烯烃的反应	247
1. 氢过氧化物的形成	247
2. 氧的 1,2-加成	251
3. 二氧杂环丁烷类的热分解	252
C. 氧和双烯以及芳香族化合物的反应	253

1. 和双烯的反应·····	253
2. 和芳香族化合物的反应·····	254
■ 还原-氧化反应·····	256
A. 酮的分子间还原·····	256
B. 不发生光还原的酮·····	259
C. 1, 2-二羰基化合物的反应·····	261
1. 氢提取反应·····	261
2. 环加成反应·····	265
参考资料·····	267
第八章 其他反应 ·····	269
I 脱羰基反应·····	269
II 脱羧基反应·····	272
III 亚硝酸酯的光解·····	276
IV 芳香族硝基化合物的光化学·····	281
A. 分子内的反应·····	281
B. 分子间的反应·····	285
V 脱氮·····	286
A. 偶氮化合物·····	286
B. 重氮盐·····	292
C. 叠氮化物·····	292
D. 重氮化合物·····	295
VI 小环化合物的光化学·····	299
A. 环丙烷·····	299
B. 氮杂环丙烷类和氮杂环丙烯类·····	303
C. 环氧乙烷类·····	306
D. 硫杂环丙烷类和硫化物·····	307
VII 胺的光解·····	308
VIII 含 C=N—O 基团的光化学·····	310
IX σ -金属有机化合物·····	316
参考资料·····	316

第一章 有机光化学中物理概况

I. 引言

光化学领域包括可见光和紫外光引起的所有的化学反应。这些反应一般都是分子的激发态直接参与进行的。许多生命过程,例如光合作用、甾醇的转化、视觉损伤的恢复、牛皮癣的治疗等,都涉及到光化学反应。许多日常生活中的现象,例如摄影、显像、染料褪色等,也都与光化学反应有关。可见光或紫外光作为能源引起的有机化合物的光化学反应的研究已历经多年。在 18 世纪末期 Hales 首次报告了光合作用,引起化学工作者和物理工作者极大的兴趣。至 1900 年左右 Cimician 和 Silber 在一系列的科学论文中报告了他们在有机光化学中的研究成果,表明日光可以引起有机分子的显著的变化。他们的工作可以说是现代有机光化学的开始。大约在 40 年以后, Schönberg 和 Mustafa 发现了一些由日光引起的二聚、提取 (abstraction) 和环加成反应。在这以后,关于气相反应研究得比较多。直到 1950 年才开始集中地和系统地研究液相和固相光化学反应。

在 1900—1940 年之间,在光化学领域中,提出了一些极其重要的理论概念。Einstein 提出一个很基本的原理,就是说在光化学反应里,化合物发生反应,必然吸收了光,继此以后,又提出了能量量子化的概念,并且把量子产率应用到光化学中。所有这些对了解光化学都是极其重要的。

随着研究工作的发展,光化学反应在有机合成中的应用也屡见报导,特别是利用有机光化学的特点,可以出色地完成那些用热

化学方法不能或难以完成的合成工作。远瞩未来，几乎可以肯定有机光化学反应在有机合成中的应用范围必将有更大的发展。

有机光化学的研究发展至今，人们已不仅满足于鉴定产品，或提高在基态进行的反应的产率。现在的目标是完成在基态不能完成的反应，观察反应从光吸收到最终产品，通过的各种中间体，经历的各种反应途径，以及进行反应的动力学。现代物理方法的发展虽然对有机光化学反应的了解提供了很大的帮助，但完成这样细致的、深入的研究还是困难的。目前只对少数相对简单的反应进行了研究。今后迫切需要有机化学、物理化学、量子化学、物理学等方面的科学工作者共同努力，深入研究。有机光化学的广阔前景必将是无可限量的。

II. 热化学与光化学

热化学和光化学是化学的两个不同的领域。在热化学和光化学领域中，可以用同样的基本理论考虑和描述模型。用分子中电子分布和在反应过程中电子再组合来理解观察到的化学变化，在所有化学反应中都能应用。用大基团的立体化学效应对反应速度的影响，或协同反应的立体化学过程，来理解观察到的化学变化，在所有化学中也都能应用。热化学和光化学之间的主要区别在于分子在基态和激发态的电子分布不同，从而导致化学性质的不同。和基态相比，分子的激发态内能比较高（一般高得多），因而对反应产品有更大的选择性。比较反应 $A \longrightarrow B$ 和 $A \xrightarrow{h\nu} A^* \longrightarrow B$ ，许多体系， $A^* \longrightarrow B$ 热力学有利，而 $A \longrightarrow B$ 则不然。特别是激发态可以形成由基态难以形成的内能比较高的产品，如游离基、双基、或有张力的环状化合物。

在光化学反应中，由于涉及到的能量改变很大，和由于许多个

别反应步骤速度非常大，激发态、中间体、产品之间很少能够达到热平衡。因而体系的动力学模型在解释反应历程中是很有价值的。

通过激发态进行的光化学反应的开始步骤的速度常数必须是高的(典型的是 10^6 — 10^9 秒 $^{-1}$)。激发态寿命短，很快地消失为基态，一个高效的光化学反应必须和这个高速的光物理过程竞争，取得胜利。消失过程可能是辐射的(荧光或磷光)，或者非辐射的(内部转变或系间窜跃)。许多光化学反应，由于这种竞争的结果，量子效率过低，可能还没有观察到。

最初，光化学反应速度常数与个别热化学反应步骤速度常数一样，随温度的不同而改变，用 Arrhenius 方程式表示其变化如下：

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

其中， k 是速度常数； A 是常数； E_a 是活化能； R 是摩尔气体常数； T 是绝对温度。

激发态反应的活化能一般很小，通常比 $30\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($7\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) 小。这是只有快速光化学方法才可以察觉的原因。

III. 光化学的基本定律

A. Beer-Lambert 定律

首先，发生光化学反应必须有一个吸收光的过程。在 18 世纪 Lambert 观察到单色光的吸收与吸收光的化合物的厚度成指数关系：

$$I_x = I_0 e^{-\alpha x}$$

其中， I_0 是入射光强度； I_x 是透射光强度； x 是吸收光的物质层的厚度； α 是物质的特性常数。

Beer 发现在溶液中常数(α)和吸收光的物质的浓度成正比，从

而完善了 Lambert 方程式, 这样, Beer-Lambert 的光吸收定律用公式表示如下:

$$I = I_0 10^{-\epsilon c l}$$

或 $\log_{10} I_0/I = \epsilon c l = \text{光密度}$

其中, ϵ 是吸收光的物质的特性常数 (摩尔消光系数); l 是溶液的厚度 (厘米); c 是吸收光的物质的浓度 (克/升)。

Beer-Lambert 定律只对单色光是严格适用的。一个在溶液中的物质的吸收值可以用普通分光光度计测定。紫外光谱 (u. v.) 的“ ϵ ”通常是在最高吸收波长处测量的。

B. Draper 和 Stark-Einstein 定律

在光化学发展的早期, 依据 Draper 研究的氢和氯被光引起的爆炸性的反应和 Einstein 的重大工作, Grotthus 和 Draper 提出“只有被分子吸收的光能引起光化学变化”。Stark-Einstein 用量子理论进一步完善了这个定律, 提出“一个分子只有在吸收光能的一个量子以后, 才能发生光化学反应”。在一般情况下, 光化学反应是符合这个规律的, 但在某些情况下则不然, 例如, 近来发现用激光束进行强烈的连续的照射引起的双光子反应中, 一个分子可以连续吸收两个光量子。在实际应用中, 曾对 Stark-Einstein 定律进行过考验, 结果表明只有很少的化合物表现得很理想, 符合 Stark-Einstein 定律。吸收一个光量子后可以通过链锁反应, 形成比一个多的产品分子, 或者在许多情况下, 吸收一个光量子后, 形成比一个少得多的产品分子, 也就是说吸收好几个光量子, 才产生一个产品分子。

根据这种效率的不同, Stark-Einstein 定律进行了重述, 用量子产率 ϕ 表示光化学反应的效率, 即

$$\phi = \frac{\text{形成产品的分子数}}{\text{吸收的量子数}}$$

或写为:

$$\phi = \frac{\text{光化学过程的速度}}{\text{吸收光的速度}}$$

由于人们能够容易地测定形成的产品的量,因而,这个概念比原来的定律更有实际意义。此外,可以用露光计检查吸收光的量。现代物理方法为测定单位时间吸收的光提供了相对简单而准确的方法。

C. 可用的能量

光化学工作者可用的能量的范围在可见光 700nm 到紫外光 200nm,这概括了一个广阔范围的能量。Planck 和 Einstein 首先提出了光吸收涉及的能学。Planck 提出能量量子化的概念,以说明他在研究黑体辐射所观察到的现象。继而 Einstein 提出了光化学当量定律,“每一个被吸收了的光能的量子应引起一个分子发生变化。”在理想中,分子每吸收一个光量子就应形成一个产品分子,但实际上,很少有这样的情况。在吸收光的过程中,给予一个分子的能量和吸收的光的波长成反比:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

其中, E 是能量(尔格); h 是 Planck 常数, 6.62×10^{-27} 尔格·秒 (6.62×10^{-34} 焦·秒); ν 是吸收光的频率,单位厘米⁻¹(波数); c 是在真空中的光速度, 2.998×10^8 米·秒⁻¹; λ 是吸收光的波长。

摩尔吸收能量的方程式为:

$$E = N h \nu = \frac{N h c}{\lambda}$$

其中, N 为 Avogadro 常数, 6.023×10^{23} 摩尔⁻¹。因此,体系吸收一摩尔光量子 (6.023×10^{23} 个量子或一个 Einstein) 以后,透射的能量为:

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

$$= 1.197 \times \frac{10^5}{\lambda} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ 或 } 2.86 \times \frac{10^4}{\lambda} \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

其中 λ 的单位是纳米 (nm, 10^{-9}m 或 $\text{m}\mu$)。用这个方程式可以计算指定波长的光的有效能量, 例如, 在 500nm, $E=57.2\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $239.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。其他数值列入表 1.1。

表 1.1 不同波长的光的有效能量

波 长	λ, nm	$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	eV*(电子伏)
紫 外	200	143.0	598.5	6.20
	300	95.3	399.0	4.13
紫-蓝	400	71.5	299.3	3.10
绿黄橙	500	57.2	239.4	2.48
红	600	47.7	199.5	2.07

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

在 200—700nm 范围内的高能光是有效的, 应记住有机分子键能恰好就在这个范围内, 因此可以想象到, 一个分子吸收这个范围内的光后将造成键的断裂。

IV. 分子的电子结构

按 LCAO-MO 法分子轨道是由构成分子的原子价壳层的原子轨道的线性组合形成的。原子轨道和分子轨道是电子波函数的描述。例如, 两个相等的原子轨道 ϕ_A 和 ϕ_B 的相互作用给予两个形式的分子轨道:

$$\psi_1 = \phi_A + \phi_B$$

$$\psi_2 = \phi_A - \phi_B$$

一个分子轨道是成键的(也就是说比原来的原子轨道更稳定), 另

外一个分子轨道是反键的(也就是说比原来的原子轨道能量高)。这种情况可描绘如图 1.1 所示。

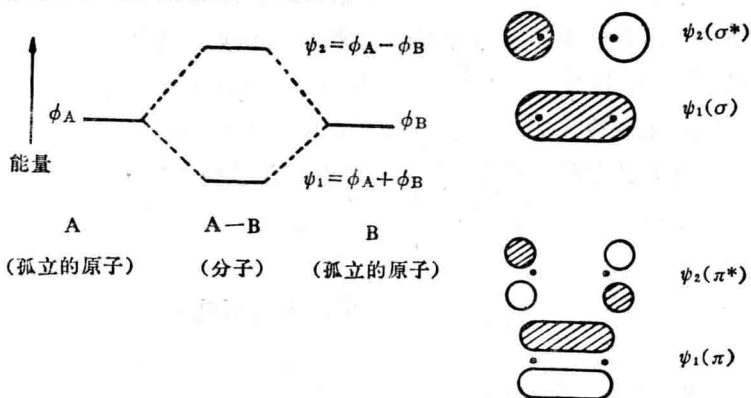


图 1.1 两个相等的原子轨道的相互作用

分子轨道的形状很重要，也描绘于图 1.1 中。围绕原子核之间的轴完全对称的成键轨道标示如 σ -键，反键轨道标示如 σ^* -键。由两个垂直于核轴的而又彼此平行的 p -轨道形成的分子轨道叫 π 和 π^* 。成键轨道，在两个原子核之间，电子存在的几率高；而反键轨道，在两个原子核之间，有一个电子存在几率等于零的与核轴垂直的平面。如果两个原子轨道，每一个都有一个电子占有，或者是如果一个轨道有两个电子，另外一个空的，这样，在分子体系中，电子占据了低能成键分子轨道。这比孤立的原子稳定，这就是电子对共价键的分子轨道描述的基础。

人们感兴趣的分子轨道有五种，即非键电子的 n -轨道、 π -键电子的 π -轨道、 σ -键电子的 σ -轨道、以及反键的 π^* 和 σ^* 的反键轨道。最适当地描述一个分子的电子分布需要 Schrödinger 方程式的解，但是这个方程式的正确的解依赖于电子与核间的静电相互作用、静电排斥、分子振动、以及磁相互作用，而这些只限于简单分子的计算。这里只能用图示表示。

A. n -轨道

在含有杂原子的分子中，杂原子的未共用电子对在非成键轨道中，这种轨道不参与分子的成键体系，例如，在羰基化合物中，氧原子的非成键 $2p$ -轨道 (n -轨道) 上有两个电子 (见图 1.2)。 p -轨道是哑铃式的，在中心原子那里有一个节面。这种电子，在吸收辐射能之后，可以有其中一个电子跃迁到 σ^* 或 π^* 轨道。这种跃迁称为 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁或 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。另外，并不是所有的未共用电子对都不成键，在一些分子中，未共用电子对与 π -体系共轭，如在苯胺中就是这样 (图 1.3)。

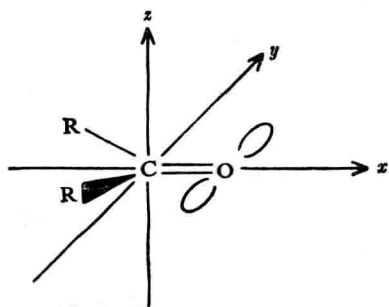


图 1.2 羰基氧上的 n -轨道

未共用电子对都不成键，在一些分子中，未共用电子对与 π -体系共轭，如在苯胺中就是这样 (图 1.3)。

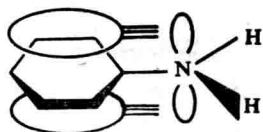


图 1.3 氮的未共用电子对与芳香 π -体系的相互作用

B. π -轨道

原子的 $2p$ -轨道边靠边(平行)重叠，形成 π -轨道。通常这种轨道用图象表示为 p -轨道的线性组合，在分子平面上有一个节面。在烯烃中， π -键电子在分子平面两侧对称分布(图 1.4)。

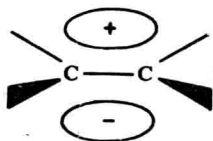


图 1.4 烯烃 π -键

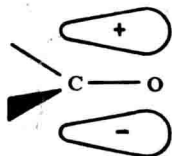


图 1.5 羰基 π -键

体系中引入杂原子(例如在羰基中)，结果电荷密度转向电负性比较强的杂原子(图 1.5)。

与 π -轨道相对应的是 π^* -反键轨道。 π^* -轨道与 π -轨道有关,如图 1.6 所示,两个 p -轨道的线性组合产生两个分子轨道,一个是成键轨道(π),另一个是反键轨道(π^*)。反键轨道能量比成键轨道能量高。

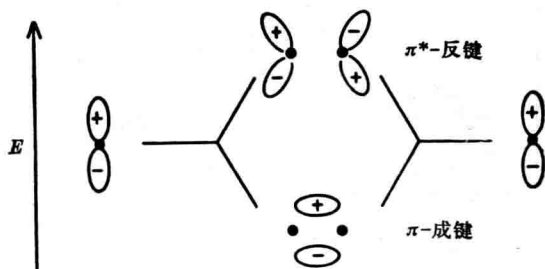


图 1.6 两个 p -轨道的线性组合

反键轨道有两个节面,一个在分子的平面(x, y)中,另一个在以 π -键相连的两个原子之间与分子骨架(y, z 平面)成直角(图 1.7)。

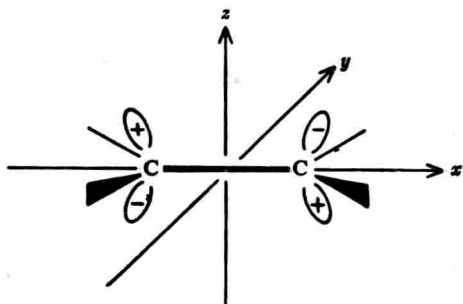


图 1.7

与羰基 π -键中电子分布相反, π^* -键中电子转向碳原子(图 1.8)。

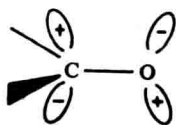


图 1.8