

12. 有机光化学

Organic Photochemistry



(6 学时)

分子的不同运动形式相应的光子能量：

紫外(200 ~ 400 nm)

可见(400 ~ 800 nm)

红外(850 ~ 10,000 nm)

微波($10^7 \sim 10^9$ nm)

无线电波(100 m)

电子-轨道运动

核-振动运动

电子-自旋运动

核-自旋运动

UV/VIS

IR

ESR

NMR

激发有机分子的电子跃迁，所需能量为 $600 \sim 150 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。这个能量相当于紫外-可见光区 (200~800 nm) 的光子能量

12.1 激发电子态

1. 光的吸收

A. 电子跃迁

发色团	$>C=O$	$>C=C<$	烷烃
(基本发色单元)	$n \rightarrow \pi^*, \pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\sigma \rightarrow \sigma^*$

同一分子中各跃迁形式所需能量：



最小能量的跃迁：**HOMO** \rightarrow **LUMO** 最长波长的吸收峰(λ_{\max})

B. 光物理过程

分子吸收光子后，被激发到电子激发态。激发态的分子有多种失活途径。

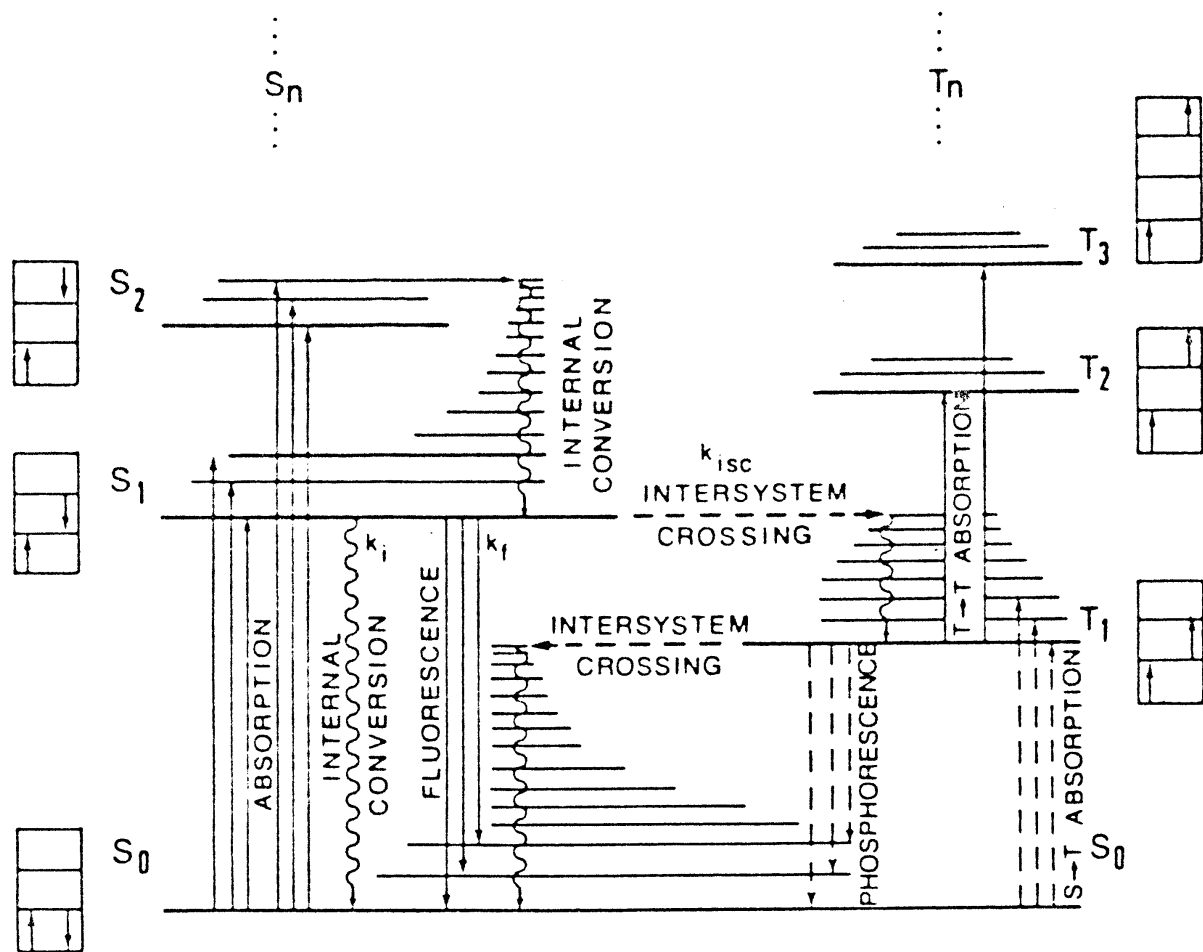


Figure 1.1 Schematic Jablonski diagram indicating the lower energy levels of an organic molecule with an even number of electrons and the various transitions that can occur between these states. Straight lines correspond to radiative transitions, wavy lines to nonradiative ones (internal conversion and intersystem crossing). Vibrational substates of each electronic state are also shown. Times are typical. As seen in the text nucleic base excited state lifetimes differ substantially from typical values (see Section 1.3).

辐射跃迁:

光吸收(10^{-15} s)

荧光发射($10^{-9} \sim 10^{-12}$ s)

磷光发射($10^{-4} \sim 10^5$ s)

无辐射跃迁:

振动弛豫(VR, 10^{-14} s)

内转换(IC, 10^{-12} s)

系间窜越(ISC, 10^{-6} s)

三个重要的电子态:

基态 S_0

最低激发单重态 S_1

最低激发三重态 T_1

光吸收(10^{-15} s)

内转换(IC, 10^{-12} s)

荧光发射($10^{-9}\sim 10^{-12}$ s)

系间窜越(ISC, 10^{-6} s)

磷光发射($10^{-4}\sim 10^5$ s)



C. 光化学定律

- a. 只有被一个系统吸收的光才可引起化学变化（光化学第一定律）；
- b. 量子效率：衡量某一光物理或光化学过程的分子数占所吸收总分子数的比值。

$$\Phi = \frac{\text{发生某种形式变化的分子数}}{\text{吸收的光子数}}$$

2. 自旋多重性

自旋轨道相互作用引起能态分裂成 $(2S+1)$ 个值的自旋多重度

通常有机分子是自旋成对的, $+1/2$, $-1/2$

多重性相同的能级间的跃迁是允许的

多重性不同的能级间的跃迁是禁阻的

3. 敏化与猝灭

A. 能量转移

光敏剂



当直接激发效率很低、无效时, 即被敏化对象在这一波段无吸收或 Φ_{ISC} 很低, 须采取敏化。

B. 电子转移

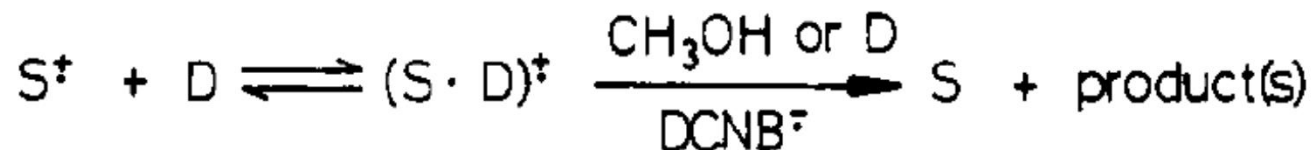
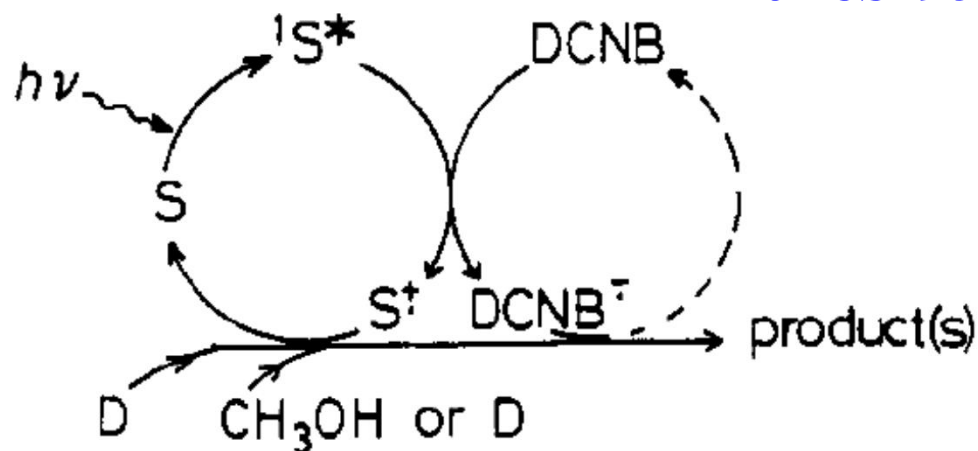
激发态 具有较高能量，可引起氧化还原反应。激发态的分子比基态分子具有更强的氧化还原性质。光吸收导致单电子在激发态和基态分子间转移，可作给体、受体，形成偶对离子，进而发生化学反应

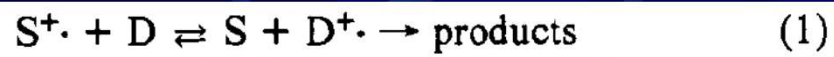


基态 exciplex 自由基离子对

Scheme I

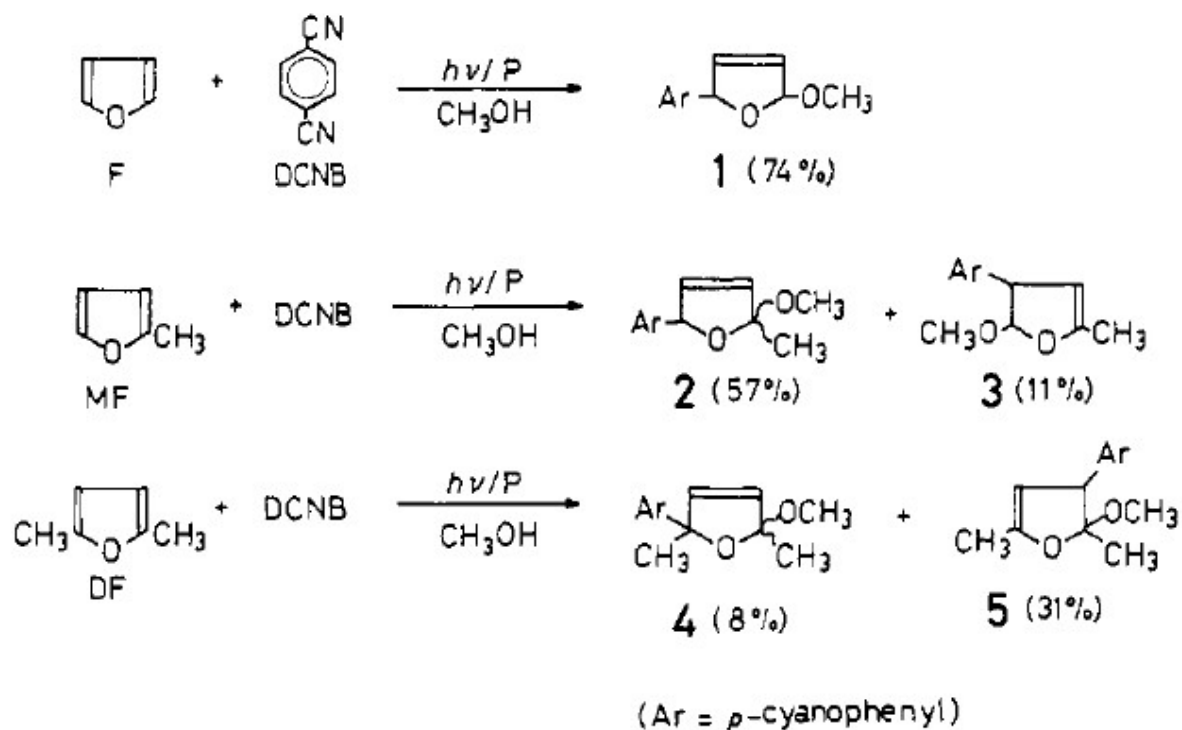
JACS1981, 103, 4499.



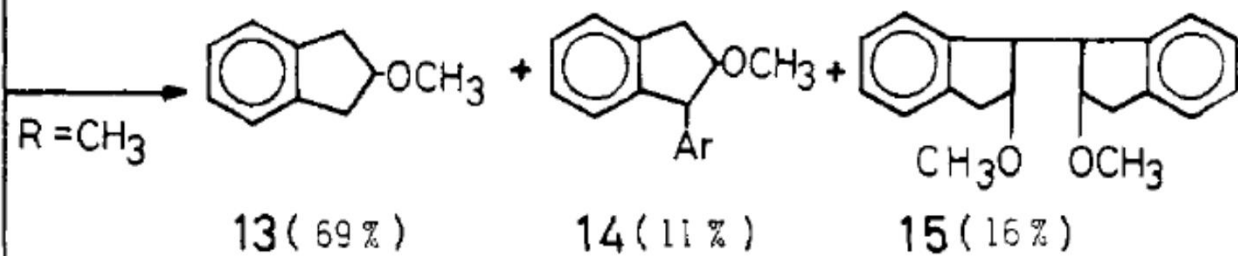
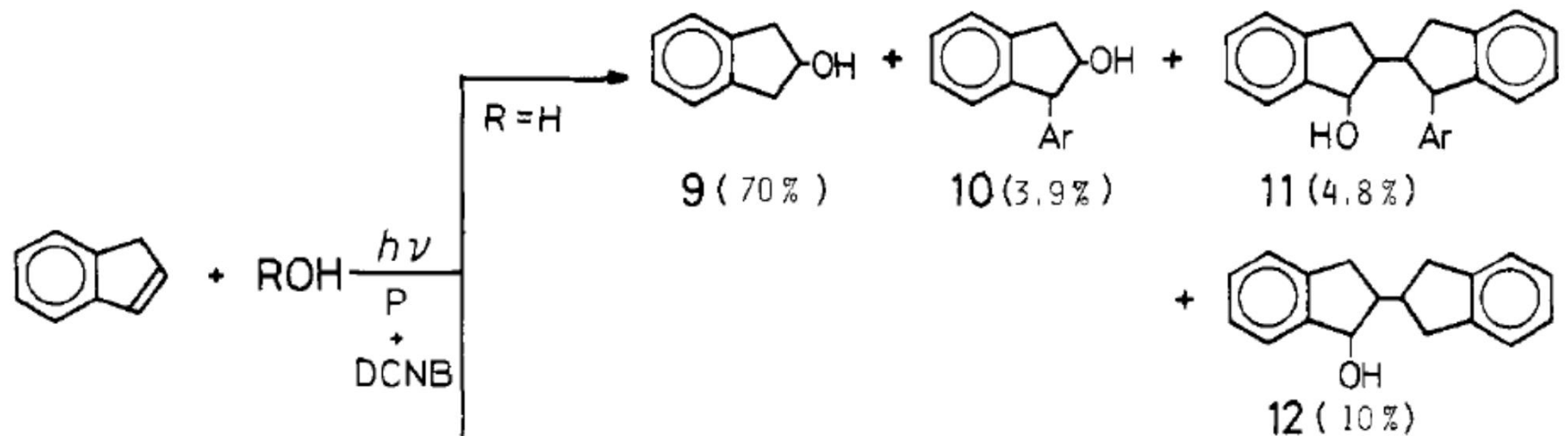
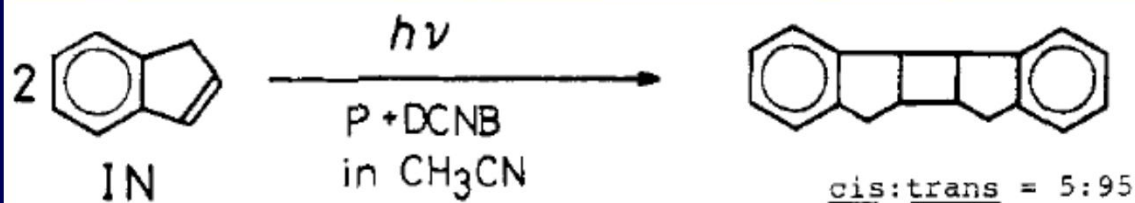


$$\Delta G = 23.06 \left[E_{p/2}^{\text{ox}}(S) - E_{p/2}^{\text{red}}(\text{DCNB}) - e^2/\epsilon a \right] - E_{0-0}({}^1S^*) \quad (3)$$

Scheme II



Irradiation of a 4: 1 acetonitrile-methanol solution containing phenanthrene (P), furan (F), and *p*-dicyanobenzene (DCNB) in a Pyrex vessel with a high-pressure mercury lamp



- $\text{R} = \left\{ \begin{array}{l} \text{ethyl; } \underline{16} \text{ (63\%)} \\ \text{2-propyl; } \underline{17} \text{ (62\%)} \\ \text{t-butyl; } \underline{18} \text{ (51\%)} \\ \text{benzyl; } \underline{19} \text{ (41\%)} \\ \text{cyclohexyl; } \underline{20} \text{ (47\%)} \end{array} \right.$

(Ar = p-cyanophenyl)

4. 光化学技术

A. 光源

B. 反应器 单色器

C. 光强度测定

D. 有关仪器：

UV/VIS absorption spectrometer,

Fluorescence spectrometer,

单光子计数技术(single-photon count),

激光闪光光解(Laser flash photolysis)

电子顺磁共振波谱仪(ESR or EPR)

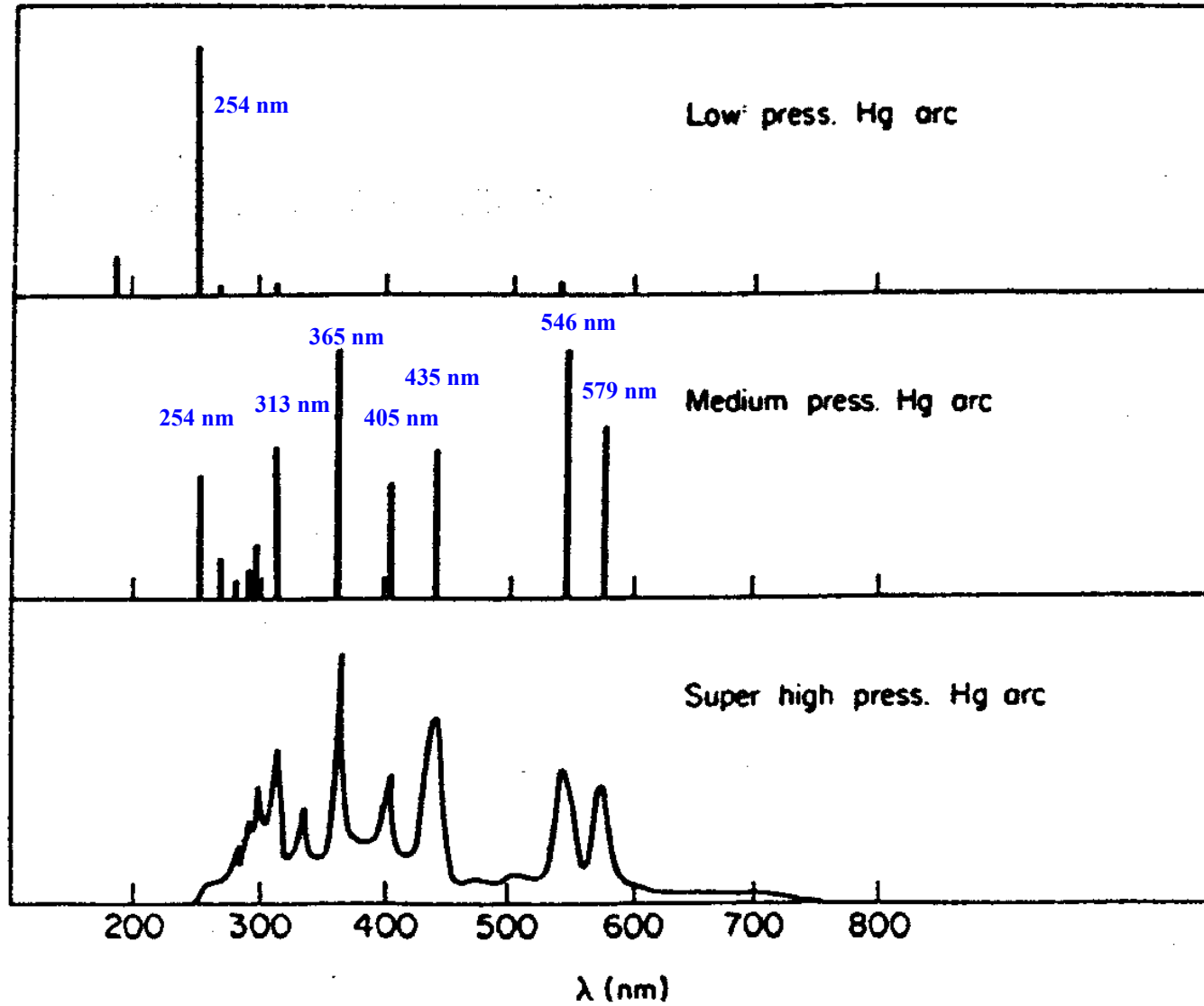


Fig. 2.1 Spectral emission from mercury arc lamps.

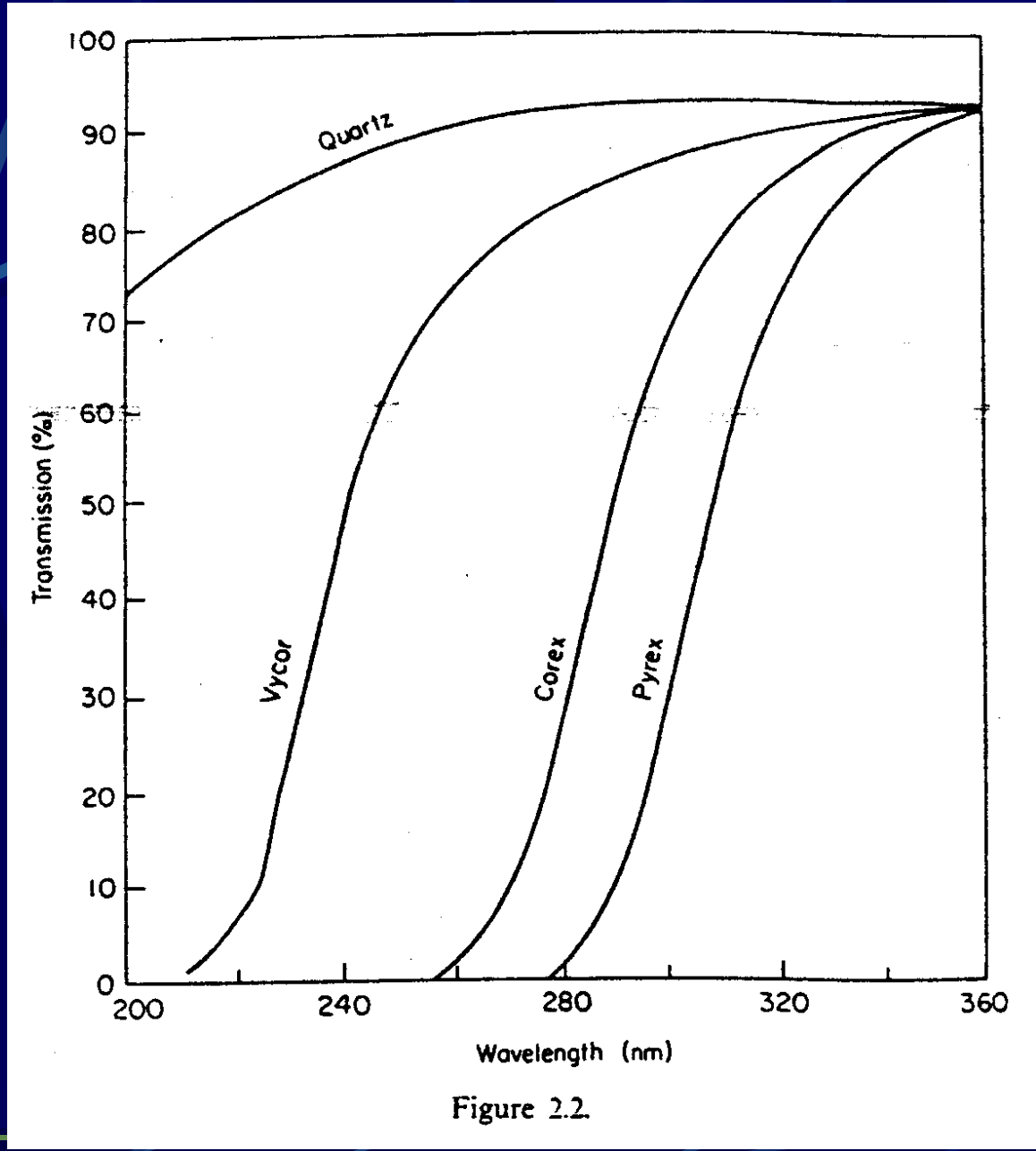


Figure 2.2.

Table 2.3 Absorption characteristics of some solvents

Solvent	Wavelength (nm) above which there is absorption (for a 0.5 cm pathlength)
Water	200
Hydrocarbons	240
Alcohols	240
Benzene	308
Acetone	344
Acetonitrile	240

12.2 碳-碳双键的光化学

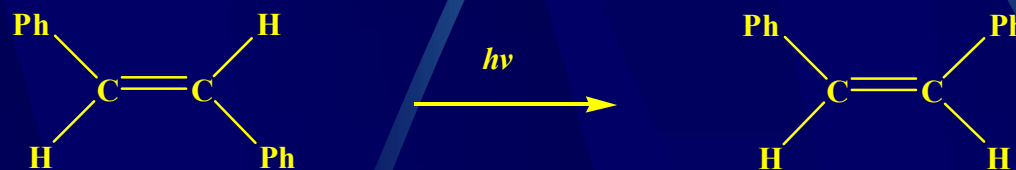
$C=C$ λ_{max} 180 nm 每增加一个共轭双键，吸收波长增加35 nm

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 S_1 (分子几何形状：两个半双键垂直)， T_1 有近似的几何形状

简单烯烃：荧光、磷光的 Φ 都小

1. 几何异构

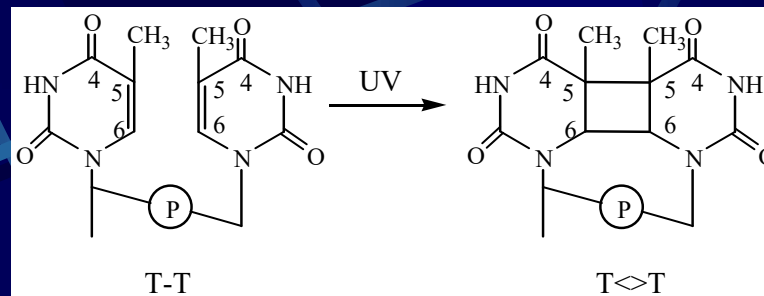
P842 视紫红质



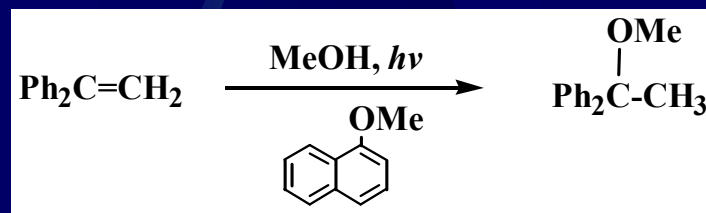
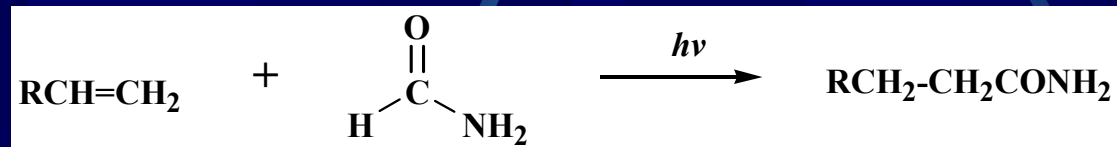
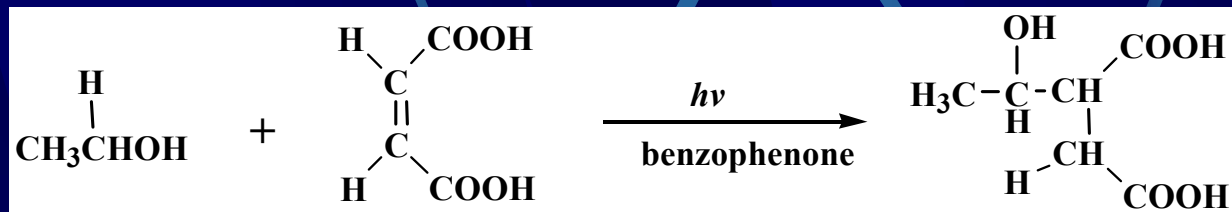
$\epsilon_{反} > \epsilon_{顺}$

2. 周环反应

[2+2]



3. 烯炔的光加成



12.3 羰基化合物的光化学反应

脂肪族醛、酮：强吸收 215 ~ 220 nm $\pi \rightarrow \pi^*$

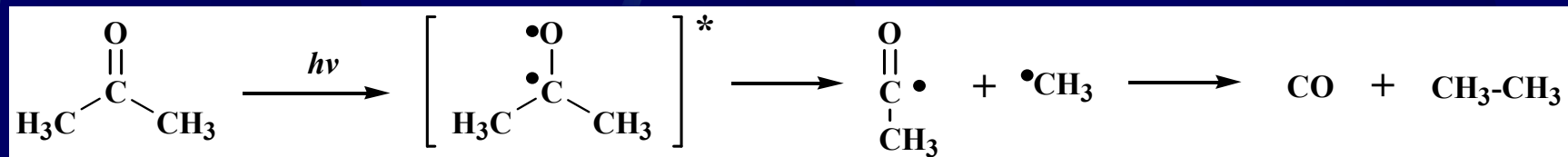
弱吸收 280 nm $n \rightarrow \pi^*$

$S_1 \rightarrow T_1$ Φ_{ISC} 较高

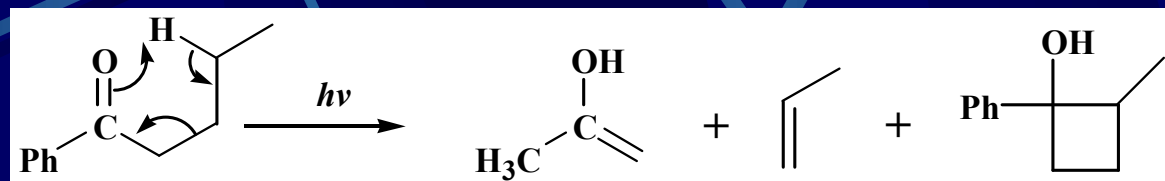
α 、 β -不饱和酮、芳香酮 320 nm

1. 碳-碳键的断裂

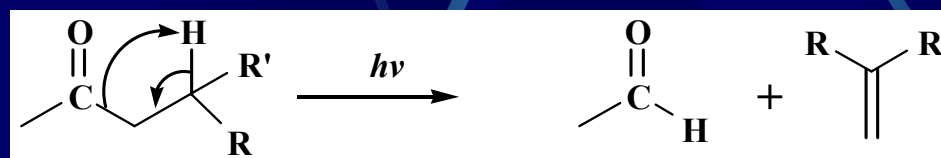
Norrish I型反应：产生酰基的 α -裂解



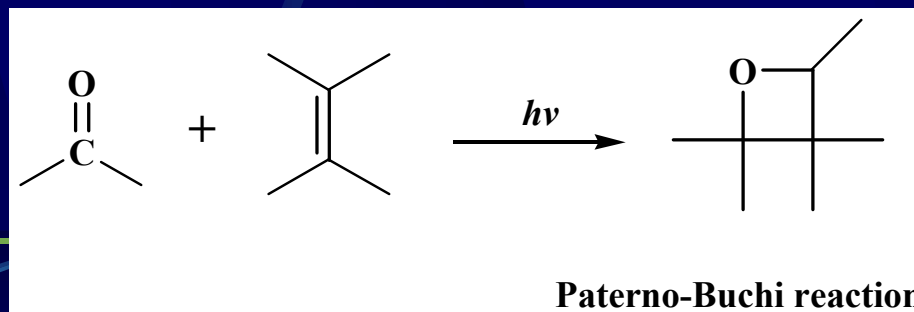
Norrish II型反应： 具有 γ 氢原子的羰基化合物中，反应以 γ 氢移到氧原子上开始，接着裂解成开链烯炔和烯醇



Norrish III型反应： 与 α 裂解一起进行的分子内氢的抽取过程



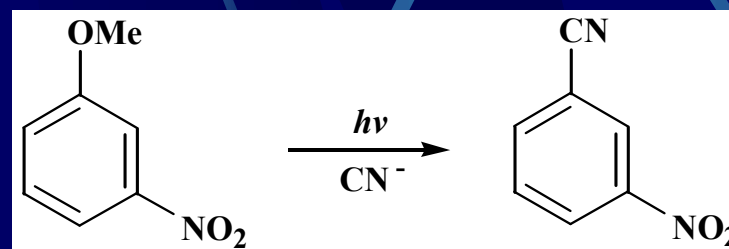
2. 环加成



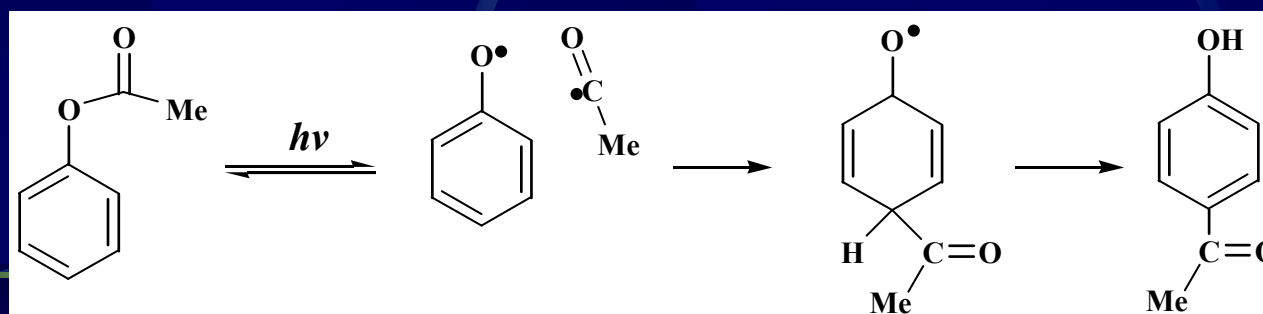
12.4 芳香族化合物的光化学

苯及其同系物	180 ~ 220 nm	强吸收
	260 nm	弱吸收

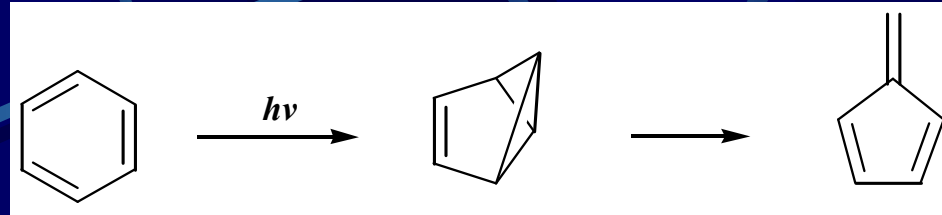
1. 芳环上的光取代



2. 光-Fries重排



3. 价键异构

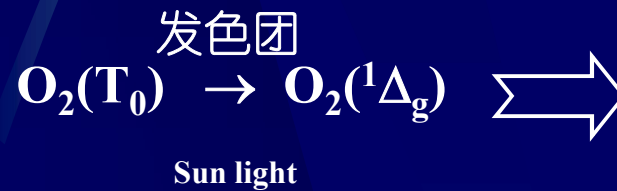


12.5 光氧化

单线态氧



高聚物的光氧化、光降解，导致老化



生物学效应
(自由基生物学)

P866, 1, 2

@阅读:

参考书: 第16章