

## 二、有机光化学

有机光化学的开始,应当认为 20 世纪初意大利的 G·L·恰米奇安(Giacomo Luigi Ciamician, 1857—1922) 和 西贝尔(P.Silber) 研究光对有机物的作用(1900—1915) 是有代表性的。G·S·哈蒙德(Hammond) 成功地将光化学方法运用于有机反应机理研究; Woodward-Hoffmann 规则广泛应用于光化学周环反应以及 G.Porter 创立闪光光解法并将它应用于激发态演变的瞬时初原过程的研究,这三个关键理论方法的问世推动了 70 年以来有机光化学迅速发展。

目前有机光化学在以下三个方面的进展尤为显著:反应类型与范围的迅速扩充并向有关学科渗透;快速激发态初原过程机理研究的广泛开展;在高科技领域中的广阔应用前景,因此物理有机与光化学相互结合,有可能在 20 世纪末及 21 世纪初开辟一个富有生机的新研究领域。

### (一) 激发态的物理、化学演变

分子或基团的基态电子吸收具有合适能量的光子后跃迁至电子激发态,然后发生快速的初原反应而转变为反应过渡态及活泼中间体,最后经次级反应而形成热力学上稳定的产物。

从物理有机化学角度来看,有机光化学有如下特点:

(1)它是产生电子激发态的有效方法,而且光活化分子与热活化分子在电子分布与核构型上有很大区别;

(2)是产生有机反应过渡态和活性中间体的新途径;

(3)与热化学相比,反应活化能一般很低,所以光化学大多只需在室温和低温下进行;

(4)产物种类或产物分布常不同于热化学产物,因此是有机合成设计的新途径。紫外—可见光的能量已足以使大多数有机分子或基团在瞬间发生电子跃迁,而且化学键的断裂或生成,具有选择性。近来真空紫外研究开拓了高能光化学新领域。大量的研究已证明,激发态演变的初原过程包括一系列基本的瞬态物理与化学步骤。

激发态演变的 瞬时基本过程	—单重态—三单态的系间窜跃(ISC)
	—无辐射失活(松弛)过程
	—辐射过程(荧光、磷光、化学发光、延迟荧光等)
	—能量转移
	—激基缔合物和激基络合物
	—电子转移

Einstein 公式, Franck-Condon 原理、Golden 定则、Beer 定律以及电子跃迁的 Khasa 分类等一系列理论对研究这些基本过程具有指导意义。皮秒(ps)、纳秒(ns)级激光闪光光解法的时间分辨光谱是研究这些瞬态过程细节的最有用的工具,诺贝尔奖获得者英国的 G·Porter 对于推动这一领域的研究贡献卓著,近来他又致力于飞秒(fs)= $10^{-15}$ s 级闪光光解的创立,使得研究光化学激发态最初始过程的细节成为可能,因此意义重大。这类化学动态学的研究当前在国外极其活跃和普遍,是今后物理有机化学最有活力的尖端研究方向之一,而且这些理论研究启动了高科技领域若干应用原理的问世。

## (二) 反应机理研究的新途径

光化学与基态化学过程的区分与交叉联系引起了有机化学家的极大兴趣，他们能够用光化学方法深入研究有机反应机理，理解和控制高能量的超曲面多维反应的能貌形态这是一条新的途径。

能量转移和电子转移是激发态与基态相互作用导致光化学的两条基本淬灭过程，也是目前光化学反应机理上两个研究热点，尤其是后者。同种分子的激基缔合物或异种分子间的激基复合物的形成是由激发态对基态极化作用引起的，它们往往是电子转移过程的前奏，近 10 年来这方面的研究也十分活跃。最近三体（三元）激基复合物的研究是一项新课题。

能量转移有远程库仑作用（Forster 理论）和近程电子交换（Dexter）两种机制之分，而由三重态激发态分子向三重态基态分子的所谓三重态—三重态（T-T）能量转移过程在有机光化学中具有重要实际意义，由于在溶液中 T—T 能量转移一般是效率很高的扩散过程，所以能够进行能量转移的三线态光敏剂的应用也最为广泛。单线态—单线态（S-S）能量转移，分子内能量转移，较高激发态的能量转移、多光子能量转移以及延迟荧光等其它类型的能量转移过程的研究也很受重视，使得人们对于激发态特性的认识不断深化。

由于光能的可调性，人们可以有选择性地激发有机分子中某些基团的电子，改变其电子分布和活性，迄今已发现了各种光化学反应类型（加成、取代、氧化、还原、重排、各种周环反应等）以及与其它学科密切相关的反应过程如生物光化学、高分子光化学、非银感光化学、大气光化学以及金属有机光化学等，这不仅大大充实了有机化学的内容，而且也为物理有机化学提供了新的研究对象，促进了物理有机化学的发展。

在近 20 年来有机光化学的迅速进展之中，概括起来有如下几类反应的研究尤为广泛，即光诱导的周环反应（环加成、电环合、 $\sigma$ -迁移及类似的单线态氧反应）、电子转移反应、Norrish 型反应以及重排反应。这些反应均有重要的理论与实际意义。高能量的光活化分子特别适宜于具有高内能（张力等）的小环、多环及笼环有机分子的合成，这往往是传统合成反应所难以实现的。

光诱导的电子转移研究近来极其活跃，几乎涉及到所有反应类型，以往传统的光敏化反应通过能量转移进行，而电子转移敏化反应已被广泛接受为另一敏化机理。对光合作用中复杂的电子转移机制及其模拟的不懈探索，是当今一项战略性课题，在国外已数次获得诺贝尔奖，其后果是促进了对光致电子转移反应的研究以及高科技与能源领域的革命。激发态与基态相比，由于其酸或碱性的巨大变化，更易发生电子转移，但逆电子转移又比较容易。近年来光合作用和视觉光化学研究已大大推进了对光致电子转移可逆性，可逆区以及生物体内对逆电子转移的精巧控制的认识，使得光致电子转移理论与应用获得许多新的发展，例如电子转移中扩散控制过程，可逆区的非经典热力学行为，Marcus 理论，Rehm-Weller 理论，有效电荷分离、二次电子转移、TICT 型电子转移，超分子体系中的长程电子转移等项研究都引起了广泛重视。

有机光化学也为研究活性反应中间体提供了新的途径，光化学初级与次

级过程均涉及这些中间体，如自由基、离子自由基、卡宾、激基复合物、两性离子等。近来碳正离子与碳负离子的光化学也开始受到注意。最新的进展还包括双光束激光法的发现，它以第一束光产生中间体，再以时间（反应进程）控制的第二束光使瞬间中间体再激发，从而可研究活性中间体的动态学，澄清以往不易说明的反应机理难题。