

三、配合物光化学

配合物光化学是一门研究激发态配合物的结构、活性及其物理化学性质和规律的科学。早在 50 年代后期，随着配位场理论和吸收光谱技术的发展，配位光化学作为一门现代科学开始崭露头角，各种分析技术开始应用于配位光化学研究。60 年代中期，量子化学、分离技术及光源的巨大进步为光化学研究提供了坚实的理论基础和可靠的实验手段，从而奠定了配位光化学的基础。这期间研究最多的是过渡金属单核配合物的配体光取代反应，光氧化还原反应，光重排反应及其动力学等光化学过程。

70 年代初，激光闪光光解技术、瞬态光谱和时间分辨光谱得到普遍的应用和完善，使确定快速反应的速率常数和证实光致电子传递过程的瞬间产物成为可能。光化学过程机制研究不断深入，配合物光化学在此期间取得了巨大进展。大量工作集中于配合物冷光和激发态的双分子电子传递和能量传递过程的研究。电子传递理论和猝灭理论不断完善并被应用于太阳能的转换和储存及配合物光敏分解水的反应。

80 年代初，配合物光化学研究逐步从分子间和分子内光化学转移到多核配合物和超分子的光化学领域。具有控制电子传递和能量传递过程特性的配合物，主客体分子体系等的光化学，光物理过程成为配位光化学研究的重点。近年来，随着分子器件概念在科学技术等各领域的频繁出现，围绕具有器件功能的多核配合物超分子体系的研究已在很多实验室进行，诺贝尔化学奖得主莱恩等在该方面作了突出贡献。当前配位光化学研究的主要方向是：

1. 激发态的电子传递和能量传递

很多著名学者如马库斯 (R. A. Marcus) 等对激发态的电子传递和能量传递过程进行了大量的研究，但很多问题仍有待深入，包括马库斯反转区，反斯托克斯激发态下的能量传递，溶剂效应，电子交换和能量传递的关系。激合物 (exciplex) 和离子自由基及其动力学等问题。其他如生物体系的光诱导电子传递，太阳能转换和存储过程中的电子传递，尤其是同时具有电子(或能量)给体和受体的多核配合物和超分子体系的分子内电子传递和能量传递过程等一系列光化学过程也有待于进一步研究。这些研究也是材料科学，人工模拟光合作用和光电转换等研究的基础，是当前化学研究中最活跃的前沿领域之一。

2. 微多相体系光化学和光电化学

利用太阳能光解水的主要途径是光电荷转移，金属有机配合物在该过程中既是光敏剂，也是电子传递过程中继体及催化剂。因此寻找适宜的金属配合物光敏剂，电子传递中继体，将是太阳能转换和储存的主要研究方向。国外，这方面的研究主要集中于钌的多吡啶配合物的配体变换，卟啉和卟吩配合物的取代侧基和中心金属变换等课题。

目前，用 LB 膜，微乳液泡囊，液晶和胶束等手段在分子水平将活性反应物进行一定程度的组装，研究微多相体系间的电子传递和能量传递过程，对于光解水具有十分重要的意义，尤其是联吡啶钌及其衍生物为代表的过渡金属配合物日益受到重视。其它如 N_2 和 CO_2 的光还原，半导体电极和光电化学池等，也都是极其活跃的领域。

3. 超分子光化学

超分子光化学主要研究主客体分子间不同基团的相互作用(电子传递、

能量传递)等一系列光化学,光物理以及有关该类分子排列、组装和器件化问题。它可作为进行复杂的光学过程模拟研究,对于化学合成的进步、分子科学知识的增加、生命过程的探索、材料科学的发展都具有十分重要的作用。

预期围绕特定功能的新型超分子体系的设计、合成、结构和性能,分子组装,成膜化直到器件化,这些将是超分子光化学的重要发展方向。其中 Ru (), Os (), Cr () 等过渡金属的桥联多核配合物的冷光和光氧化还原性质,电子传递和能量传递,以及这些特定的分子片断的成膜,组装和器件化问题格外引人注目。