

理论有机化学

主讲人:王剑波 (办公室: 南区 621; 电话: 6275-7248;
Email:wangjb@pku.edu.cn)

内容概要

第一部分 有机分子的结构理论

一 路易斯结构理论

离子键; 共价键; 孤对电子; 未成对电子; 共振作用; 电子离域; 轨道杂化; 键能; 键角; 键长; 电负性; 偶极和偶极矩.

二 分子轨道理论

- 1) 量子理论的基本数学模型-薛定谔方程; 波函数; 原子轨道; 分子轨道.
- 2) 变分原理; 近似方法; 变分原理的应用-求解久期方程.
- 3) 休克尔近似: 基本特征; 对于简单体系的应用; 休克尔方法的规则性.
一些重要的概念: 成键轨道; 反键轨道; 非键轨道; π 电子能量; 休克尔离域能; 电子密度; 电荷密度; 键序; 自由价; 简并; 基态和激发态.

三 芳香性理论

- 1) 定义: 芳香性, 非芳香性和反芳香性, 杜瓦共振能
- 2) 单环共轭烃(Annulenes): 休克尔的 $4n+2$ 规则
- 3) 带电荷环状化合物的芳香性
- 4) 同芳香性(Homoaromaticity)
- 5) 稠环体系
- 6) 含杂元素的芳香环
- 7) 偶数非交替烃以及联苯类和苯乙烯类

第二部分 前沿分子轨道理论

一 分子轨道和前沿分子轨道

- 1) 轨道间的相互作用
- 2) 前沿分子轨道: HOMO 和 LUMO
- 3) HOMO/LUMO 相互作用

二 由热引起的周环反应

- 1) Woodward-Hoffmann 规则
环化加成反应(Cycloaddition)
其他的周环反应: 螯合反应(Cheletropic Reaction); 位移反应; 二级立体效应
- 2) 环化加成反应的速率
- 3) 二烯和亲二烯试剂的前沿分子轨道的能量和系数
前沿轨道的能: a. C-取代的烯烃; b. Z-取代的烯烃; c. X-取代的烯烃; d. C-1位上具有取代基的二烯; e. C-2位上具有取代基的二烯.

前沿轨道的系数: a. C-取代的烯烃; b. Z-取代的烯烃; c. X-取代的烯烃; d. 1-C 取代的二烯; e. 1-Z 取代的二烯; f. 1-X 取代的二烯; g. 2-取代的二烯.

- 4) 配向选择性的实例
Diels-Alder 反应的配向选择性

含杂元素的亲二烯试剂的配向选择性
含杂元素二烯的配向选择性
乙烯酮环化加成的配向选择性以及其他的四元环形成反应
1, 3-偶极环化加成的配向选择性
Diels-Alder 反应的 Lewis 酸催化

三 光化学反应

- 1) 光化学反应的基本概念
- 2) 光化学反应的 Woodward-Hoffmann 规则
- 3) 光环化加成的配向选择性
- 4) Paterno-Buchi 反应; 烯烃的二聚反应; 烯烃的交叉偶合

参考文献

1. 尚振海, 《有机反应中的电子效应》 高等教育出版社.
2. 余凌羽中, 《基础理论有机化学》 上. 下册; 高等教育出版社.
3. J. 密尔顿 哈利斯, 卡尔 C. 万穆斯 著, 王建华, 刘海智 译, 《有机反应机理的基本原理》上海科学技术出版社.
4. Ian Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley & Sons, Ltd. New York, 1976.
5. T. H. Lowry and K. S. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry* Chapter 1, HarperCollinsPublishers Inc. New York, 1987.
6. M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry* (中译本)