

物理有机化学

主讲人:王剑波 教授(办公室:南区621;电话:6175-7248;Email:
wangjb@pku.edu.cn)

教学内容及进度

第1章 有机化学反应的动力学及热力学 12学时

- 1.1 物理有机化学概述及有机反应机理研究的基本方法 2学时
- 1.2 动力学方法 2学时
简单速率表达式及其积分形式;稳态近似方法;可逆反应;假一级动力学;多步反应的动力学;Arrhenius方程.
- 1.2 过渡态理论 4学时
反应坐标;过渡态;活化能及势能面的概念;微观可逆性原理和活化能的估算;反应速率的过渡态理论;过渡态结构; ΔH^\ddagger 及 ΔS^\ddagger 与 E_a 及 A ;动力学控制及热力学控制;Hammond假定;Curtin-Hammett原理;反应活性/选择性原理;过渡态理论的缺陷.
- 1.4 同位素效应 2学时
一级动力学同位素效应:基本原理及在反应机理研究中的应用;二级动力学同位素效应.
- 1.5 习题课 2学时

第2章 结构与反应活性的关系 5学时

- 2.1 Hammett方程;取代常数及反应常数
Yukawa-Tsuno方程;Swain-Lupton方程;Taft方程;准动力学温度以及准平衡温度.
- 2.2 习题课 1学时

第3章 有机化合物的酸碱理论 5学时

- 3.1 Brønsted酸碱 2学时
弱Brønsted碱的强度;酸度函数;弱Brønsted酸的强度;碳氢酸酸度;取代基对Brønsted酸碱强度的影响.
- 3.2 Lewis酸碱及软硬酸碱理论 1学时
- 3.3 溶液中的酸碱催化反应 1学时
- 3.4 习题课 1学时

第4章 溶剂效应 2学时

溶液及溶剂化的概念;溶剂效应对反应速率及平衡的影响;Grunwald-Winstein方程.

第5章 有机反应中间体 8学时

- 5.1 正碳离子及负碳离子 3学时
正碳离子的检测-超酸介质中的NMR;正碳离子及负碳离子的结构.

5.2 自由基 2 学时

自由基的检测 (ESR, CIDNP); 自旋标记及自旋捕捉; 自由基的结构; 自由基的活性及反应.

5.3 碳烯 1 学时

自由碳烯的结构-单线态及三线态; 碳烯的反应; 类碳烯的概念.

5.4 习题课 2 学时

参考书:

1. Neil S. Isaacs: *Physical Organic Chemistry* 1995.
2. Barry K. Carpenter: *Determination of Organic Reaction Mechanisms* 1984 (中译本)
3. T. H. Lowry and K. S. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 1987.
4. F. A. Carey and R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry, Part A* (中译本)
5. 《有机反应的基本原理》, J. M. Harris, C. C. Wamser 著; 王建华, 刘海智译; 上海科学技术出版社, 1984.