

杜诗初 司久敏 李长轩 编著
河南大学出版社

高等化学
有机选论

高等有机化学选论

杜诗初

编著

司久敏 李长轩

河南大学出版社

内 容 提 要

本书共十四章,概括了“高等有机化学”的主要内容。前五章论述了分子轨道理论、有机反应综论、立体化学以及有机活性中间体等。另有两章介绍了有机光化学和金属有机化合物。其余七章深入讨论了各种类型的有机反应及其历程。

本书可作为化学专业高年级学生的选修课教材,也可供研究生和有关科技工作者参考。

高等有机化学选论

杜诗初

司久敏 李长轩 编著

责任编辑:马尚文

河南大学出版社出版

(开封市明伦街85号)

河南省新华书店发行

河南科学照排部排版

开封县印刷厂印刷

开本: 787×1092毫米 1/16 印张: 26 字数: 633千字

1990年2月第1版 1990年2月第1次印刷

印数: 1—2100 定价: 5.10元

ISBN 7-81018-073-8/O·5

前 言

随着当前科学技术的迅速发展,有机化学的交叉性日趋显著,具有重要应用价值的新的有机化合物不断被合成出来,许多理论问题有待进一步探讨和研究。

本书既着重于有机化合物的结构和反应机理的讨论,也注意到了合成与应用,全书概括了高等有机化学的主要内容。有些内容,如分子重排等,虽未作为专章列出,但已分散到有关章节中加以介绍。本书在注意对基础有机化学内容衔接和加深的同时,也注意了对新知识领域的阐述。

本书可作为化学专业高年级学生的有机化学选修课教材,也可供研究生参考。

在编写过程中,编者参考了大量的国内外教材和有关现行期刊杂志,力求作到内容丰富,通俗易懂。

本书由杜诗初主编并统串,最后由三人共商定稿。作者在编写过程中得到了郑州大学嵇耀武教授、吴养洁教授的鼓励和指教,吴养洁教授对大部分章节进行了审阅,并提出很多宝贵意见。本书的出版还得到马尚文副教授和很多同事的积极支持与鼓励。郭新勇同志为本书制图,张同莉、吴自敏二同志参与了本书的打字、缮写和资料的整理工作,在此一并致谢。

由于时间仓促,更限于水平,书中不当和错误之处在所难免,诚恳地欢迎读者给予批评指正。

编 者

1987年2月

序

本书是作者在多年讲授高等有机化学课程所写讲义的基础上编写的。全书共十四章，概括了高等有机化学的主要内容。前五章论述了分子轨道理论、有机反应的一般原理以及立体化学、有机活泼中间体等基本概念，在此基础上，用七章的篇幅深入讨论了不同类型的有机反应及其历程，另有两章介绍了有机光化学和金属有机化合物。

作者在本书的取材上既照顾到内容的广泛性，也注意到教材的新颖性；在编写中，既注重于有机化合物的结构和不同类型反应及其历程的讨论，也注意到合成与应用的阐明。本书内容丰富，阐述清晰，在每章之后附有习题和参考文献，这些对于读者的学习、业务素质的提高均有所裨益。

本书可作为化学专业高年级学生的有机化学选修课教材，也可供研究生和有关工作者参考。

本书的出版，对于丰富国内有机化学教材，加深和扩大学生的知识面，促进我国有机化学的发展将会起到很好的作用。

吴养洁

1987年4月

目 录

第一章 绪论

§ 1.1 高等有机化学及其研究的内容	1
§ 1.2 有机化学理论的发展与现状	2
§ 1.3 高等有机化学理论的推广和应用	4
参考文献	7

第二章 分子轨道理论

§ 2.1 概述	9
§ 2.2 Hückel分子轨道理论	14
§ 2.3 交替烃和某些简化观察	32
习题	36
参考文献	36

第三章 有机反应综论

§ 3.1 有机反应的类型	37
§ 3.2 超酸	38
§ 3.3 诱导效应和共轭效应	39
§ 3.4 催化剂及其催化作用	48
§ 3.5 溶剂效应	50
§ 3.6 动力学控制和热力学控制	51
§ 3.7 有机反应历程及其研究的方法	54
习题	56
参考文献	56

第四章 立体化学

§ 4.1 对映异构关系	57
§ 4.2 非对映异构关系	61
§ 4.3 动态立体化学	65
§ 4.4 潜手征关系	71
§ 4.5 链状化合物的构象及其分析	73
§ 4.6 环状化合物的构象及其分析	78
§ 4.7 构象效应与化学活性	86
习题	90
参考文献	92

第五章 有机活性中间体

§ 5.1 正碳离子	93
§ 5.2 负碳离子	100
§ 5.3 卡宾 (Carbenes)	105
§ 5.4 乃春 (Nitrenes)	116

§ 5.5 镧内盐	124
习题	132
参考文献	134

第六章 饱和碳原子上的取代反应

§ 6.1 取代反应的分类	136
§ 6.2 亲核取代反应	136
§ 6.3 亲电取代反应	164
习题	173
参考文献	174

第七章 碳链上的极性加成和消去反应

§ 7.1 氢卤酸对烯键的加成反应	177
§ 7.2 烯烃的酸性水合反应	181
§ 7.3 卤素对烯键的加成反应	182
§ 7.4 汞化反应	185
§ 7.5 硼氢化反应	188
§ 7.6 加成反应在合成上的应用	190
§ 7.7 消去反应的历程	192
§ 7.8 消去反应的方向	194
§ 7.9 E2 消去反应的立体化学	197
§ 7.10 醇的脱水反应	200
§ 7.11 不涉及C-H键的消去反应	201
§ 7.12 消去反应在合成上的应用	203
习题	205
参考文献	207

第八章 碳氧重键的加成反应

§ 8.1 羰基加成反应的活性	209
§ 8.2 羰基加成反应的立体定向	213
§ 8.3 碳亲核加成—消去反应	217
§ 8.4 氮亲核加成—消去反应	221
§ 8.5 羧酸衍生物的加成—消去反应	223
§ 8.6 亲核性碳氧和氮上的酰基化反应	228
§ 8.7 羰基的烯醇化及其 α -位上的烷基化反应	233
§ 8.8 分子内的催化作用	238
习题	241
参考文献	243

第九章 芳香性和芳环上的取代反应

§ 9.1	芳香性	244
§ 9.2	芳环上的亲电取代反应	247
§ 9.3	芳环上的亲核取代反应	269
	习题	275
	参考文献	276

第十章 氧化还原反应

§ 10.1	概述	278
§ 10.2	氧化反应	279
§ 10.3	还原反应	293
	习题	307
	参考文献	308

第十一章 周环反应的理论

§ 11.1	概述	310
§ 11.2	周环反应的理论	310
§ 11.3	周环反应的选择通则	325
	习题	327
	参考文献	328

第十二章 有机光化学

§ 12.1	光化反应基本原理	329
§ 12.2	光敏反应解析	334
§ 12.3	羰基化合物的光化学	336
§ 12.4	烯烃的光化学	340
§ 12.5	芳香烃的光化学	346
	习题	349
	参考文献	349

第十三章 自由基反应

§ 13.1	自由基的产生及其立体化学	351
§ 13.2	自由基取代反应	355
§ 13.3	自由基加成反应	359
§ 13.4	偶联反应	363
§ 13.5	自由基的重排和碎裂	364
§ 13.6	电子转移反应	365
	习题	368
	参考文献	369

第十四章 金属有机化合物

§ 14.1	概述	371
§ 14.2	IA族: 碱金属有机化合物	372
§ 14.3	IIA族: 碱土金属有机化合物	377
§ 14.4	IB族和IIB族金属有机化合物	383
§ 14.5	过渡金属有机化合物	387
§ 14.6	金属离子和络合物的催化重排	393
	习题	394
	参考文献	395

索引	397
附录 符号与缩写	409

第一章 绪 论

§ 1.1 高等有机化学及其研究的内容

一、关于课程名称的讨论

一个科学的名词或术语，应该有一个明确的概念，并应与国际间的用法尽量求得一致。然而，我国诸如《理论有机化学》、《有机结构理论》、《高等有机化学》和《物理有机化学》等名称，使用颇为混乱。在充分地进行了调查研究之后，肯定了《理论有机化学》这一名称不同于《物理有机化学》^[1,2]。《理论有机化学》是理论化学涉及有机的部分，它的研究工作，主要是通过计算来说明已知的和预测未知的有机物，进而阐明其规律性。而《物理有机化学》（习惯上作为高等有机化学的主体）的研究工作，则需要通过实验（特殊的数理技术和合成相结合）来进行，并对有机化学实践中的许多经验规律，加以定量的数理处理。同时，《理论有机化学》和《物理有机化学》又是密切相关的，或者说，前者可作为后者的理论基础，或组成部分。总之，二者既有联系又有区别，并且各有其侧重面。

作为基础有机化学后续课程的高等有机化学有着更广泛的含义。即凡是基础有机化学涉及到的内容，诸如：最基本的“化学键的形成及其现代观”；各类官能团的衍生物的结构及其相互影响；各种类型的化学反应及其影响因素；各种理论的陈述和讨论等都要加以深化和提高并予以详尽的论述。另外，还有少量其它基础有机化学中未涉及的新物质、新反应及其新理论的阐述等等。但是，考虑到本书作为选修课在化学系教学计划中所处的地位和作用，并受学时的限制。所以，其内容既没有着重于理论化学的计算，也没有着重于近代物理技术在合成上的应用。主要还是讲述有机化合物的反应、机理和结构。因而，本书仍以定名为《高等有机化学》或《高等有机化学选论》较为合适。

二、高等有机化学研究的内容和方法

1. 内容 高等有机化学的理论基础主要是物理化学，特别是量子化学和以量化为依据的化学键理论及电子理论。本课程的内容除了绪论而外，主要包括有：分子轨道理论；有机反应综论；立体化学；有机活性中间体；饱和碳原子上的取代反应；碳链上的极性加成和消除反应；亲核加成反应；芳香性和芳环上的取代反应；氧化还原反应；周环反应的理论；有机光化学；自由基反应；金属有机化合物等。

2. 方法 主要有：

对于有机化合物结构的研究，目前是以物理测试方法为主，诸如：元素自动分析、紫外光谱、核磁共振谱、质谱、电子衍射、X-射线分析、顺磁共振、微波、光电离光谱、拉曼光谱、四维单晶衍射等。并伴随化学分析的方法。

对于有机反应历程的研究,则主要以动力学和热力学为主,并运用各种分离、鉴定技术,诸如:色谱、旋光、荧光、同位素等。

在结构和反应的研究过程中,还结合运用统计力学、量子力学以及电子计算机技术等。

§ 1.2 有机化学理论的发展与现状

有机化学理论的研究工作,始于本世纪20年代或更早一些。作为高等有机化学重要组成部分的物理有机化学的第一本专著是L. P. Hammett在1940年发表的^[3]。其中最重要的部分,就是讲述有机反应的机理和结构等问题。由于有机合成的迅速发展,必然促进有机化学理论的进一步发展。目前世界各国每年合成的新化合物,总数约为30万种,其中有机化合物就占80%以上。特别是近二十多年来,有机化学理论的发展非常迅速。

一、关于结构和性能关系的研究

20年代出现的电子理论和40年代出现的空间效应的理论,大大推动了有机化学的发展。随着实践经验的积累和理论的发展,大量揭示了结构与性能的关系。例如,早在半个世纪以前合成的联苯铬类型化合物的晶体结构,在分子轨道理论提出以后,已建立起来^[4]。它的优异的性能,则为现代科技界所重视。这种类型结构的化合物,能升高玻璃化温度,能吸收紫外光,能消除光激化和具有光敏性等。而这个类型结构的芳香化合物,已成了当前研究有机半导体和导体乃至超导体的主要对象之一。

金属有机化合物的研究,除了合成具有特殊性能的合成材料以外,像过渡金属有机络合物,已经成了有机催化剂的主要来源。

由于氢键、分子键、键段的构型、构象,以及金属有机化合物的配位、络合等理论的深入研究,导致了分子生物学的发展。现已确认,生物活动就是各种有机反应复合的高级表现。合成具有生命现象的物质,研究其结构与性能的关系,从而探索生命的起源,乃是当前研究的重大课题之一。我国化学工作者关于结晶牛胰岛素的合成及其结构的测定^[5],是分子生物学方面的一个重大成果。目前,关于思维和记忆的物质及其性能(电磁现象)的研究,也已提到日程上来。例如已经分离出来的十五肽(Scotophobin)据研究是大脑中学习信息的组成部分。

但是,关于有机分子结构与性能关系的普遍规律,一直未能总结出来。然而,我国著名化学家蒋明谦教授,经过二十多年的研究之后,于1977年提出了“同系线性规律”^[6,7]。这是一个具有普遍性的规律,是有机化学定量化理论的一个重大突破。在国际上也引起了很大的反响。

二、关于反应历程的研究

有机反应历程是把化学动力学应用于有机反应的过程中发展起来的。在20—30年代,提出和发展了过渡态和活化络合物理论^[8,9];30—40年代,提出和发展了离子反应的历程;40—50年代又发展了自由基历程;60年代至今正在发展着的“分子轨道对称守恒原理”^[10]以及各种有机“活性中间体”的发现,这些不仅帮助我们了解反应历程,而且对整个有机化学的发展,都有极大的推动作用。

对反应历程的研究,从广度看:过去仅限于无生命界,现今已推广到有生命界(生理上)并且能初步帮助设计药物和掌握健康的条件,如磺胺药物和维生素等在生理变化上的反应历程的研究;从深度看:过去主要是集中在了解多步骤反应中的慢步骤(决定反应速度的步骤)。但是,慢步骤往往不是决定反应方向和产品与产率的步骤。现今随着技术条件和仪器设备的发展与提高,有机化学的发展和研究,也在探索多步骤反应中每一步反应的中间体的结构、各个能垒的高度以及各个反应分子中每个原子在反应过程中空间相对位置的变化——动态立体化学。

当前,反应历程的研究,虽然发展很快,但绝大部分是属于均相反应。而非均相反应历程的研究,无论是从广度或深度看,其理论远远落后于实际的需要。因此,这方面的研究,是当前亟待大力加强的工作。再者,以光、电、磁等为动力的有机反应,有的正在发展,有的还在探索,它们成为当前有机反应历程研究的生长点。

三、有机化学的近代发展状况

有机化学实践的迅速发展,促进着高等有机化学的发展。其发展状况体现在以下几个方面:

1. 由宏观观测向微观观测发展

研究化学反应速度和化学平衡,是应用宏观的动力学和热力学的方法。而研究有机反应历程,尤其运用量子化学研究有机物的结构、反应过程和状态时,则非有微观的分子数据(如各种光谱数据)不可。化学家为探索多步反应中每一步反应的中间体和过渡络合物的结构、能量等,也都离不开微观的测量技术。反应中发生的断键和成键,大约都在 10^{-13} 秒的数量级。而红外和激光技术的分辨力,仅达 10^{-12} 秒,这些都是有待解决的问题。现代常用由实践抽象出来的近似理论模型,用电子计算机作计算,用反应物做实验,三者相结合进行研究,有时也能作出一定的判断。

2. 由静态向动态立体化学的发展

化学反应不仅与反应的静态结构有关,更主要的是与发生反应的瞬间物质的结构状态有关。30年前发现非刚性多原子分子都能呈现一个或多个特殊的稳定构象。而具有不同构象的同种分子,在理化性质上常常表现有差异。因此,研究构象形态的“构象分析”,就成了重要课题^[11]。随着有机化学的发展,导致由静态向动态立体化学的研究,已成为必然的趋势。

3. 从头计算的应用

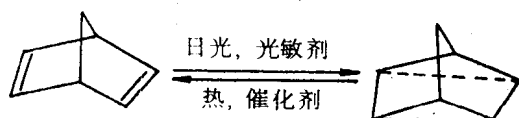
量子化学的发展,使很多化学问题,诸如分子的大小、形状、电磁和热稳定性,基态和过渡态能量以及激发态的性质等,都可以运用计算的方法更精确地加以描述。由于多原子分子中微观粒子间相互作用的极端复杂性,运算十分艰巨,故一般是只考虑价电子、 π 电子或自由电子的近似计算,所得结果对化学实践也有一定的指导意义。如预测反应可否进行、反应的方向和相对活性等。但是,若要求与实践能够定量的符合,就必须考虑全部电子的精确计算,即所谓的“从头计算法”。这种计算要用高速电子计算机。然而,这仍是非常耗资和费时的。不过,随着电子计算机的发展,“从头计算法”的应用,将会日趋广泛。

§ 1.3 高等有机化学理论的推广和应用

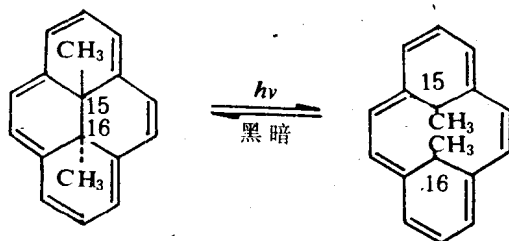
正确的有机化学理论，不仅能阐明有机物的结构和性质之间必然的内在联系及其规律性、反应历程以及提供理想的合成路线等，而且还可以指导发现新的具有特殊性能结构的化合物。高等有机化学新的发展趋势，一方面在探求新的理论；另一方面在新的理论指导下，去探索合成新的物质。

一、量子化学理论的应用

用量子化学理论及早已发现的化学反应如：

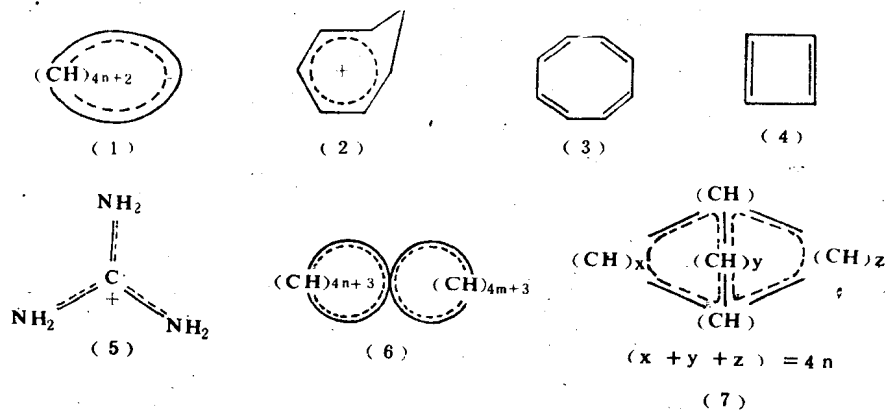


在实现光与热之间的能量转化、直接利用太阳能作为可贮存能的新能源上，这可能是有深远意义的突破。与此类似，用光照射15, 16-二甲基-反-15, 16-二氢茈的溶液，则C₁₅-C₁₆键断裂，形成的产品在黑暗中放置，C₁₅与C₁₆之间，又复成键，并放出能量：



二、分子轨道理论的应用

以分子轨道理论为基础的结构分析，深入研究了许多芳香化合物的结构，也预测和推算了许多前所未有的化合物的结构。如下图：（1）大环芳结构^[12]，（2）同芳结构，（3）伪芳结构，（4）反芳结构，（5）Y芳结构^[13]，（6）螺芳结构^[14]，（7）双环芳结构^[15]：

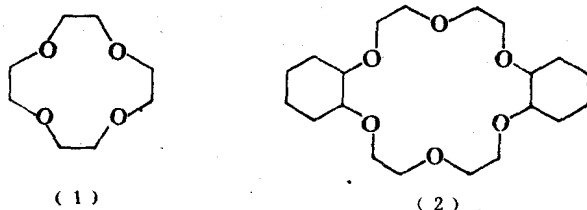


其中有些是前所未有的，有的已能合成。

三、含有弱键的加成化合物

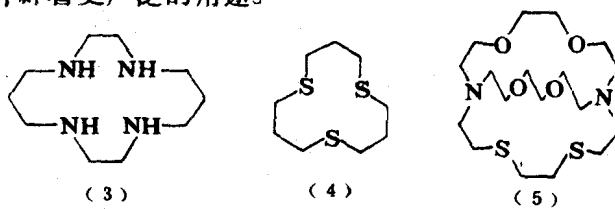
1. 由冠醚和类似的化合物形成的络合物

冠醚是含有若干氧原子的大环化合物，其构型通常是对称的。如下边(1)12-冠-4^[15]、(2)二环己基-18-冠-6等：



这些化合物具有与非过渡金属阳离子（包括铵离子）形成络合物的特性。

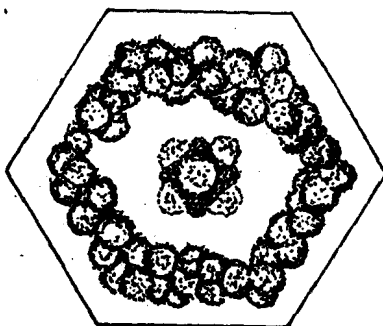
含有氮或硫或多种杂原子的大环（macrocycle），如(3)、(4)、(5)，它们有着类似的性质，并在开辟着更广泛的用途。



上述冠醚所能形成的络合物，是由于杂原子和阳离子之间的离子-偶极相互吸引的结果。

2. 包含化合物^[17]

这类化合物的特征是有一个叫主体（host）的，形成一个大空穴，足以容纳叫客体（guest）的第二个分子的晶格，如下图：



在主体和客体之间，除了Van der waals 力以外再无化学键。根据其空穴的形状，又分成两大类：一是“包含化合物（inclusion compound）”，其空穴呈隧道状形成槽形。这类化合物中最重要的主体分子是尿素。当有客体进入时，尿素由四方晶系变成六方晶格，能把客体装进它的空腔（长槽）里；其二是笼形（clathrate）化合物。

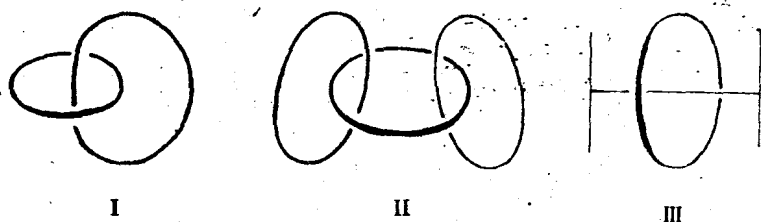
3. 笼形化合物

笼形化合物也属包含化合物，最重要的主体是氢醌。三个分子以氢键连在一起，形成一个能装进客体分子的笼子。典型的客体是甲醇（不是乙醇） SO_2 、 CO_2 和氯（不是氟）。它与包含化合物的不同之处，在于其空穴里可以部分空着。

4. 链锁烷（索烃）和轮烷^[18]

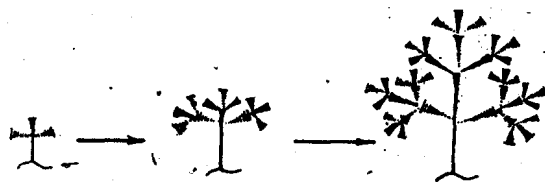
在链锁烷（catenanes）分子里，有两个或更多的环，不依任何键力，像链条里的链节一样连在一起。而在轮烷（rotaxanes）里，线性部分是从环中间穿过的。

它们的构型如下所示：I 和 II 为链锁烷，又称索烃；III 为轮烷。

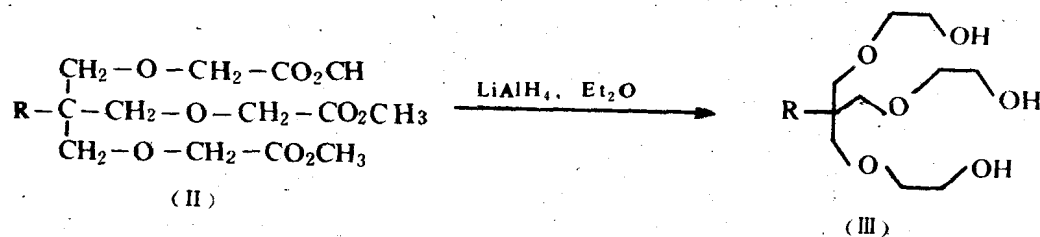
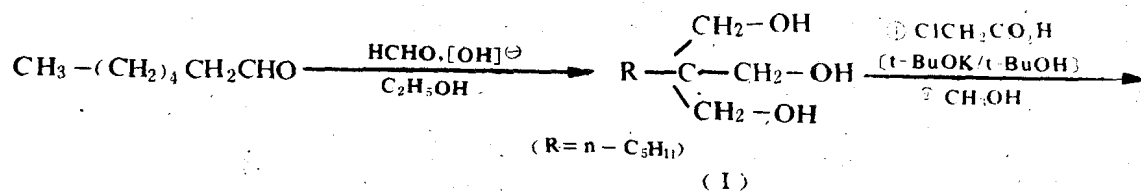


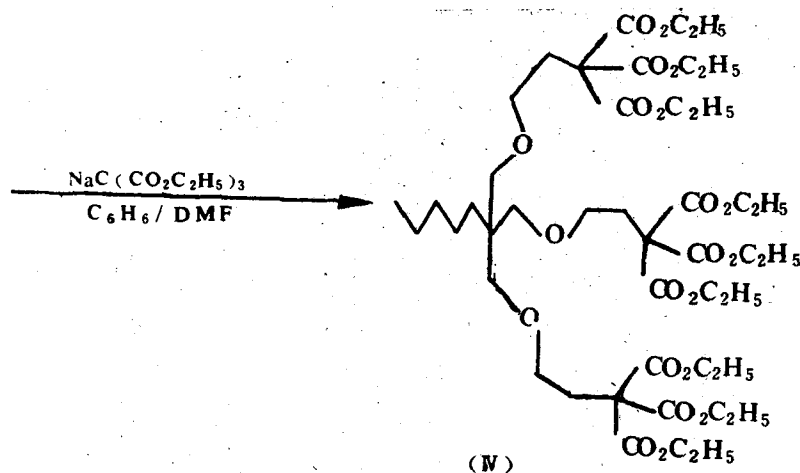
四、树形(Tree-like)化合物

为寻求新型的具有特殊结构性能的化合物，新近由 G. R. Newkome、姚钟麒等人^[19]合成出一种化合物，形状像树，故称为树形化合物。

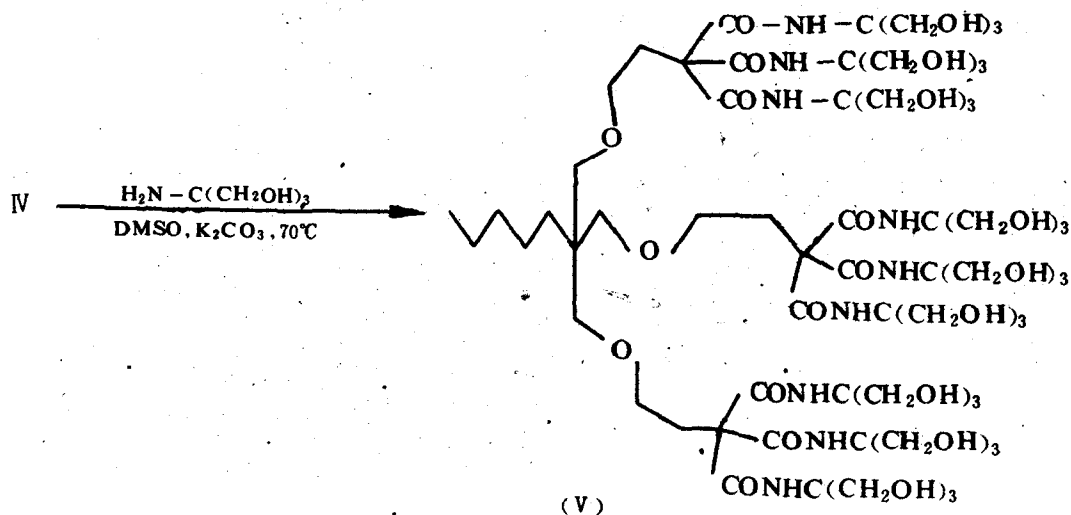


它们的典型代表物的合成反应如下：





诚然, 产物 (IV) 还可进一步发展。例如:



对于这类化合物的合成以及结构和性能的探讨, 还在发展中。

总之, 随着有机化学的发展, 今后在实验新技术方面, 如高压、低温、光化学等, 合成新型的有机材料方面, 如宇航材料、生理活性化合物等, 在揭示结构和性能的关系及反应历程的研究方面等等, 都必将取得更大的成果。

参 考 文 献

- [1] 蒋锡夔, 有机化学, 3, 216 (1982)。
- [2] H. Zollinger, 有机化学, 4, 46 (1980)。
- [3] L. P. Hammett, *Physical Org. Chem.*, McGraw-Hill (1940, 1970)。
- [4] H. Zeiss and M. Tsutsui, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 3062 (1957)。
- [5] (a) 中国科学院生化研究所, 北京大学化学系, 中国科学院有机化学研究所, 科学通报, 17, 241 (1966)。

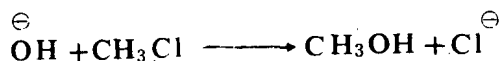
- (b) 北京胰岛素结构研究组, 中国科学, 591 (1974)。
- [6] 蒋明谦, 中国科学, (6) 547 (1977); 化学通报, 36 (2), 89 (1978)。
- [7] 蒋明谦著, 有机化合物的同系线性规律, 科学出版社 (1980)。
- [8] R. C. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 2506 (1920); 44, 75 (1922)。
- [9] W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 606 (1923); *J. Chem. Phys.*, 1, 440 (1933); 4, 744 (1936)。
- [10] R. B. Woodward and R. Hoffmann, *"The Conservation of Orbital Symmetry"*, Academic (1970)。
- [11] V. Prelog, *Pure Appl. Chem.*, 25, 465 (1971)。
- [12] F. Sondheimer, *Accounts Chem. Res.*, 5 (3), 81 (1972)。
- [13] P. Gund, *J. Chem. Educ.*, 49 (2), 100 (1972)。
- [14] R. Hoffmann, *Accounts Chem. Res.*, 4, 5 (1971)。
- [15] M. J. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6357 (1967)。
- [16] F. L. Cook, T. C. Caruso, et al., *Tetrahedron Lett.* 4029 (1974)。
- [17] F. D. Cramer, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 5, 143 (1955)。
- [18] I. T. Harrison, S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5723 (1967)。
- [19] C. R. Newkome, Z. -Q. Yao, et al., *J. Org. Chem.*, 50, 2003 (1985)。

第二章 分子轨道理论^[1]

§2.1 概述

由原子轨道经重叠形成的分子轨道是描述一个分子范围内电子的运动状态的（运动受一个以上原子核的影响）。应用分子轨道理论也可得到关于化学键和分子活泼性的更为有效的描述。用分子轨道法计算能够预言有机分子的结构和性质。很清楚，如果能计算出沿反应坐标轴任一点上反应分子的几何形状和能量（不只是中间体或过渡态），则将使反应历程的研究大大简化，但这不是容易作到的。目前能够作到的是应用计算来预言稳定分子的性质，如分子的总能量、键长、键角和每个原子上的电荷密度等。从而预言分子的相对活性和反应中心。也完成了一些反应活性中间体性质的计算。

然而对涉及多原子的有机反应，甚至是简单的反应也难用理论计算。例如，卤代烃的亲核取代反应一直研究了半个世纪。



因为这个反应不仅涉及反应物的两种分子及其原子，它的理论上的完全处理还应包括反应物的去溶剂化，反应物之间形成的某些种类的中间物及其溶剂化，以及最终得到的两个被溶剂化的产物的分子等。尽管如此，理论的计算仍不失为对反应历程研究的有力工具之一。目前有机化学家常用的理论技巧的重要类型，最简单的计算方法可在一秒钟内完成，复杂的计算则需用大型电子计算机。而我们着重介绍的是那些能用笔和纸来完成的计算。

这里先介绍形成分子轨道的定性方法^[2]。

分子轨道（MO）理论抛开了分子的化学键中只局限有一对电子的主张，并把原子的量子力学处理扩展到分子，从而形成分子轨道理论^[3]。这样，分子中的电子就不是属于某个原子而是属于整个分子所有，其运动状态与整个分子有关。

分子轨道理论的要点是^[4]：

1. 将分子中每个电子的运动都看作是在原子核的库仑场和其余电子所形成的平均势场中运动，其运动状态可用一个波函数 ψ 来描述，这种分子中单个电子运动的波函数称为分子轨道。

2. 只有能量近似，并且对称性相匹配的原子轨道才能有效地组成分子轨道。

对于化学键的形成（主要指 σ 键），分子轨道法与电子配对法在描述的结果上并没有很大差别。所不同的地方在于：分子轨道是根据轨道的能量近似原则和轨道的对称性原则组成的，它不仅考虑到一对电子的问题，还考虑到整个分子中的原子以及它们所有的价电子。

轨道的对称性在分子轨道法中是一个重要概念^[3]。例如， s 轨道是呈球形对称的，而任何 p 轨道的波函数在节面两边是不同的，在一边为正，另一边为负。

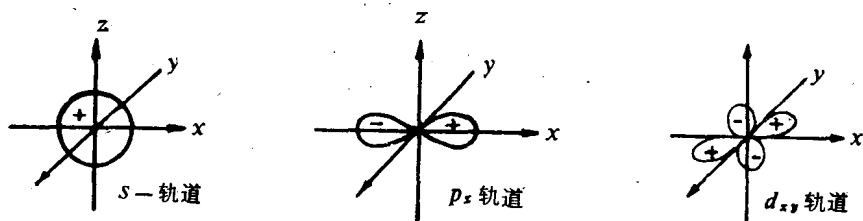


图2.1 原子轨道

这种轨道标记有不同的符号，叫做轨道的位相。不同的轨道对称性是不同的。若以对称中心来衡量，则三个 p 轨道为中心反对称轨道，而五个 d 轨道为中心对称轨道^[4a]。为了有效的组成分子轨道（成键轨道），要求原子轨道的类型和重叠的取向必须对称性合适，使成键轨道都是由原子轨道的同号区域相重叠（使 β 值 $\neq 0$ ，成为有效成键），这种情况称为对称性匹配条件（如图2.2所示）。

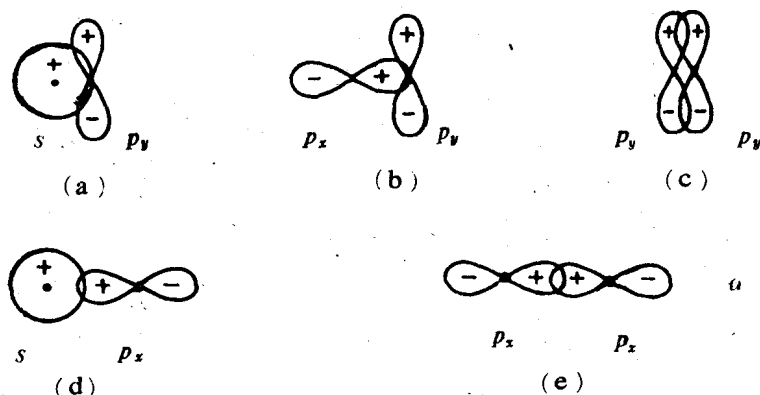


图2.2 轨道对称匹配条件

在图2.2 (a) 中 s 轨道和 p_y 轨道重叠，有一半是同号区域重叠，另一半是异号区域重叠，因为是一半起成键作用，另一半起反键作用，二者相互抵销，使 $\beta = 0$ ，说明不能有效的成键，即轨道对称性不匹配。同理说明在图2.2 (b) 中轨道也是对称性不匹配的，在 (c)、(d) 和 (e) 中则是对称性匹配的。

3. 在分子轨道中电子排布的原则，仍应遵守最低能量原理和保里原理等。如氢分子有两个电子，其基态时电子的排布为：

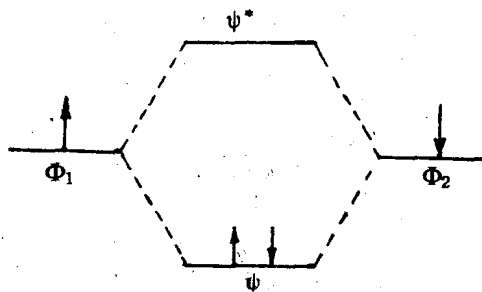


图2.3 氢分子轨道能级和电子排布