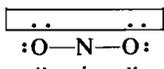


成键模型 (I) 指出了 NO_2 分子中 N—O 键的双键性, 成功地解释了 N—O 键长 (119.7pm) 比标准单键 (136pm^[5]) 短的原因。

但是, 成键模型 (I) 首先就与实验事实1) 不符, 因为实验表明 NO_2 分子中氮的未成对的单电子是在 σ 轨道上, 而不是在 π 轨道上。其次, 成键模型 (I) 解释不了实验事实2) 中的键角为 134° , 因为无论是从杂化轨道理论的角度或从价电子对互斥理论的角度去分析, 由于中心原子 N 上具有未成键的孤对电子, 从而使得其键角应该小于 120° 而绝不会大于 120° 。成键模型 (I) 更不能解释实验事实3) 中的 NO_2 分子在得失一个电子而成为 NO_2^- 和 NO_2^+ 时的键角和键长的变化情况。

2.2 成键模型 (I) 及其分析

1) 成键模型 (I)^[6]



2) 成键模型 (II) 的分析

此成键模型认为中心原子 N 除分别与两个 O 原子形成 σ 键外, 另一个 σ 型轨道上只有一个单电子。此外, 成键模型 (II) 认为 NO_2 分子中含有一个 π 的离域 π 键。它冲出了我国传统的 π 离域 π 键的提法, 并且能够比较方便地解释前述的实验事实, 因为它已将中心原子 N 的未成对的单电子置于了 σ 型的轨道之中。

但是, 成键模型 (II) 着实令人费解。我们知道, 自1958年苏格兰化学家 A. S. Couper 第一个在元素符号之间用一条短线表示价键^[7]以来, 人们一直在两元素符号之间用“—”表示两元素的原子各自提供一个电子形成一个价键, 而每个元素符号周围的小黑点则表示原属于该元素原子的价电子在分子中的配布情况。成键模型 (II) 给人的感觉是: 中心原子 N 莫名其妙地少了两个电子, 而每个 O 原子又多了一个电子。因此这种由每个 O 提供一对电子而中心原子 N 只提供一个空轨道的 π 成键模型 (II) 很难被人接受, 特别是现在的学生。

3 NO_2 分子中成键情况的定性分析

1981年的诺贝尔化学奖、1990年度 Priestly 奖章 (美国化学会最高荣誉奖) 的获得者 R. Hoffmann 在介绍他之所以成功时曾说过: “我不太注意获得每一个十分准确的可观测量, 我更愿意做一些简单的计算, 它在化学上自洽, 能提供一个可理解的骨架结构。这是一个比较粗糙的方法, 但是比较清楚, 它给出的解释, 无机化学家和有机化学家容易理解和应用。” “理论应该尽可能地简单, 化学家能够直接应用。

它应该变成他们自己的工具中的一部分。”^[8]

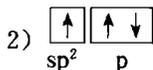
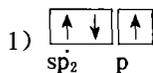
众所周知, 在处理多原子分子结构问题时, 最简单而实用的乃是杂化轨道理论。因此, 我们仍以杂化轨道理论为基础, 克服文献 [6] 中所分析的那种“习惯上假设 HOMO 就是 π 型轨道”的错误, 定性地分析 NO_2 分子中的成键情况, 从而正确地构筑 NO_2 分子的成键模型。

N 和 O 都是第二周期元素, 其原子轨道能量如表2^[9]所示: 由表2可见, 自由原子中 N 的

表2 N 和 O 的原子轨道能量 (eV)

原子	1S	2S	2P
N	-408.00	-25.57	-12.92
O	-542.64	-32.37	-15.91

2S 轨道和2p 轨道能量就比较接近, 我们完全可以假定, 在 NO₂ 分子中, 中心原子 N 采取 sp² 杂化, 并且很容易看出, 三个 sp² 杂化轨道的能量与所剩的那一个 p 轨道的能量更为接近。由于杂化轨道的成键能力较 p 轨道强, 因此分别与两个 O 原子的 σ 型轨道头碰头重迭形成正常 σ 键的那两个杂化轨道在分子中能量最低, 每个成键的 sp² 杂化轨道上各需一个中心原子 N 的价电子, 这样就用去了 N 的两个价电子。中心原子 N 共有五个价电子, 还有三个价电子则配布在剩余的一个 sp² 杂化轨道和一个 P 轨道中。三个电子在这两个轨道中的配布就只有两种可能的方式:



初看起来, 这一个 sp² 杂化轨道能量比 p 轨道能量低, 似应采取 1) 配布。但是, 这一个 sp² 杂化轨道在 NO₂ 分子中是非成键的, 能量得不到降低; 而 p 轨道可以与两个 O 的互相平行且各占一个单电子的 p 轨道肩并肩重迭形成三中心的离域 π 键, 从而使能量降低。由于三中心离域 π 键的成键作用, 使得 NO₂ 分子中中心原子 N 的 π 型的 p 轨道比未参与成键作用的 σ 型的 sp² 杂化轨道能量更低, 其能量关系可定性地图 1 描述。

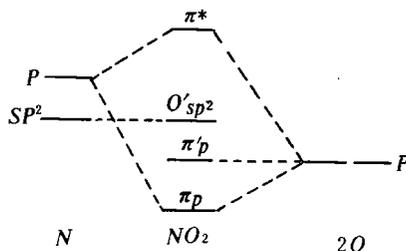


图1 N 的 P 轨道与非键 sp² 轨道在 NO₂ 分子中的定性能级图

图 1 中 N 原子上还有三个电子, 两个氧原子只有两个 π 型的 p 电子, 一共五个电子。若按 1) 配布, 则 N 原子 p 轨道上的单电子就与每个氧上互相平行的 p 轨道上的单电子形成离域 π 键 π₃, 另一对电子则在非成键的 σ 型 sp² 轨道上, 结果为:

$$(\pi_p)^2 (\pi'_p)' (\sigma_{sp^2})^2 \quad (3.1)$$

若按 2) 配布, 则 N 原子 p 轨道上的单电子就与每个氧上互相平行的 p 轨道上的单电子形成离域 π 键 π₃, 另一个未成对的单电子则在非成键的 σ 型 sp² 轨道上, 结果为:

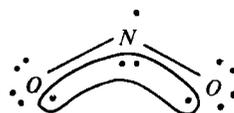
$$(\pi_p)^2 (\pi'_p)' (\sigma_{sp^2})' \quad (3.2)$$

比较 (3.1) 和 (3.2) 就会清楚: 究竟哪一种配布在能量上更为有利。我们知道, 在三中心的三个离域 π 键分子轨道中, 一个为成键轨道 (π_p), 一个为非键轨道 (π'_p), 一个为反键轨道 (π*_p)。显然, (3.2) 中的 π₃ 离域 π 键 [四个电子的排布为 (π_p)² (π'_p)²] 比 (3.1) 中的 π₃ 离域 π 键 [三个电子的排布为 (π_p)² (π'_p)¹] 的能量只有降低而没有丝毫升高; 而从能量较高的非成键的 σ 型 sp² 轨道上的填充情况看, (3.2) 中的 (σ_{sp²})' 比 (3.1) 中的 (σ_{sp²})² 其能量大为降低。所以, (3.2) 比 (3.1) 在能量上大为有利, 也就是说, 中心原子 N 应该采取 2) 配布而不是 1) 配布。

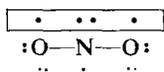
有趣的是, 按 1) 配布的结果就是成键模型 (I), 前节已分析指出: 成键模型 (I) 不正确。这也说明不能采取 1) 配布, 而只能采取 2) 配布。

4 新的成键模型

根据上节讨论, 可得新的成键模型, 即成键模型 (III):



或简略地表示为



此成键模型(Ⅲ)表明,在 NO_2 分子中,中心原子N采取 sp^2 杂化,其中一个未成键的杂化轨道上填有N的一个单电子而不是孤对电子,分子中的离域 π 键是 π_3^1 而不是 π_3^2 ,其中N提供了p轨道上的一对电子。

5 新的成键模型对实验事实的解释

5.1 新的成键模型恰与电子——自旋共振法实验事实相吻合

NO_2 分子中的未成对电子在 σ 型轨道上,而不是在 π 轨道上。

5.2 对 NO_2 分子的键角和键长的解释

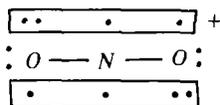
众所周知,中心原子未成键的 σ 型轨道上所填充的电子数对分子形状有决定性的影响。由于单个未成键电子的排斥力比未成键电子对为小^[10],甚至比成键电子对的排斥力还小,从而使 NO_2 分子的键角大于 120° 而为 134° 。

由于离域 π 键 π_3^1 中的四个电子有两个是成键电子、有两个是非键电子,其 π 键键级为1,从而使 NO_2 分子中的N—O键具有双键性,其键长比标准单键(136pm)短,而为119.7pm。

5.3 对 NO_2 在得失一个电子而成为 NO_2^- 和 NO_2^+ 时的键角和键长的变化情况的解释

1) 当 NO_2 得到一个电子而成为 NO_2^- 时,所得到的电子只有自旋反平行地进入能量较高的未成键的 σ 型 sp^2 轨道,并与原有的单电子配对形成孤电子对。由于孤对电子的排斥力大于成键电子对,更大于单个未成键电子,所以使得键角缩小,并且小于 120° 而为 115.4° 。正是由于键角的缩小,增大了N—O成键 σ 电子对之间的相互排斥,使成键作用减弱,从而导致键长增大而为123.6pm。

2) 当 NO_2 失去一个电子而成为 NO_2^+ 时,显然,所失去的电子当然是能量较高的那个未成键的 σ 型 sp^2 轨道上的电子,这个电子的失去完全消除了它对两对N—O σ 成键电子的排斥,从而使键角扩展到直线型的 180° 。事实上,在这种情况下,中心原子N无需再用 sp^2 杂化,而只要采取 sp 杂化,剩余两个p轨道形成两个 π_3^1 离域 π 键:



由于变角形为直线型,减小了N—O成键 σ 电子对之间的排斥,再加上多形成了一个 π_3^1 离域 π 键,所以键长缩短而为110pm。

可见,新的成键模型不仅简单、易于接受,而且能够很好地与实验事实吻合。

参 考 文 献

1 Huheey, J. E., "Inorganic Chemistry", 2nd ed., New York: Harper & Row, 1978, 204

- 2 卡特迈尔, 富勒斯著, 宁世光译。《原子价与分子结构》。北京: 人民教育出版社, 1981, 169。
- 3 Lagowski, J. J., "Modern Inorganic Chemistry" New York: Macell Dekker, 1973, 399
- 4 徐光宪, 王祥云。《物质结构》, 第二版。北京: 高等教育出版社, 1987, 251
- 5 [澳] 艾尔沃德, 芬德利编, 周宁怀译。《SI 化学数据表》, 北京: 高等教育出版社, 1985, 94
- 6 严成华。大学化学, 1992 (7), 61
- 7 Pauling, L. 著, 管仕斌译。湖南师院学报 (自科版), 1983, (增刊), 140
- 8 王海增。大学化学。1990, (5), 50
- 9 李宗和。《结构化学》。北京师范大学出版社, 1987, 102
- 10 Douglas, B. E. et al, "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 2nd ed., New York: John Wiley & sons, 1983, 66

THE DELOCALIZED π BOND IN THE NITROGEN DIOXIDE MOLECULE IS π_3^4 INSTEAD OF π_3^3

Guan Shibin

ABSTRACT

In this paper, the author discusses qualitatively the structure of the nitrogen dioxide molecule in accordance to the experimental facts and to use the theory of hybrid orbital, considers that the centre-atom N in this molecule take sp^2 hybridization and fill a single electron and to ben't a lone pair electrons of the nitrogen on the one of these hybrid orbital, thus, points out that the delocalized π bond in the nitrogen dioxide molecule are π_3^4 and aren't π_3^3 . The changes of bond angle and bond length when a nitrogen dioxide molecule NO_2 to obtin a electron or to loss a electron to becomes a nitrite ion NO_2^- or a nitryl ion NO_2^+ separately is explained well by the auther on the basis of the new bonding model

Key words: nitrogen dioxide molecule, NO_2 ; nitrite ion, NO_2^- ; nitryl ion NO_2^+ ; hybrid orbital; delocalized pi bond; bonding model; single electron; lone pair electrons.