DOI:10.16016/j.1000-5404.1984.04.002



# 用红外光谱研究电负性

## Ⅲ、共价型分子氢化物YnX—H中$\nu_{X-H}$与电负性n/r（X）或n*/r*（Y）的关系*

袁汉杰 李文津

（化学教研室）

**提 要**

本文系统地对共价型分子氢化物中$\nu_{X-H}$与电负性n/r（X）或n*/r*（Y）的关系进行了研究。发现二者之间存在良好的线性关系。在HnX-H型分子中，若X为周期表中的同族元素时，其线性方程为：$\nu_{X-H}\times10^{-2}=Kn/r(X)$，式中K为与原子X的价电子数有关的常数；若X为同周期元素时，其线性方程为：$\nu_{H-X}\times10^{-2}=A+B\frac{n}{r}$（X），其中A、B为常数，其值分别由原子X的主量子数与价电子数所决定。在YnX-H型分子中，$\nu_{H-X}$与n*/r*（Y）也存在线性关系：$\nu_{X-H}\times10^{-2}=a+b\Sigma n^*/r^*$（Y），式中a、b为常数，其值与元素X在周期表中的位置有关。根据本文所提出的方程式所计算的$\nu_{X-H}$值与已发表的数据相符或相近。因此，这些公式可作为应用红外光谱测定原子或基团电负性的依据，从而也验证了作者之一于前文[11]所提出的计算电负性的方法的合理性。此外，还对这些方程式的特性作了初步的分析与讨论。

有关诱导效应对YnX-H型分子氢化物中$\nu_{X-H}$的影响，文献上曾以电负性[1-6]、Taft常数[7-8]等来进行定性或定量描述，虽然取得一些结果，但尚缺乏深入而系统地探讨其普遍规律性。

为了探讨$\nu_{X-H}$与电负性n/r或n*/r*[11]间的规律性递变，我们仔细分析了$\nu_{X-H}$与n/r或n*/r*的关系后发现：

在HnX-H型分子中$\nu_{X-H}$(表1)与n/r(X)之间存在线性关系。当X为同族元素时，其图形为具有不同斜率而通过原点的直线(图1实线部分)；当X为同周期元素时，其图形则为斜率相同、截距不同的直线(图1虚线部分)。

在YnX-H型分子中$\nu_{X-H}$（表2、3、4）与n/r(Y)或n*/r*(Y)也有线性关系，不过由于Y的不同以及X的电子结构的不同，情况更为复杂（图2、3、4和5）。

**一、HnX-H型分子中$\nu_{X-H}$与n/r(X)的关系**

在简单分子HnX－H中（n＝0、1、2、3），X－H键有特别轻的末端氢原子，它好似一端联结特别轻的小球的弹簧，其振动频率可根据虎克定律而计算：

$$\nu_{X-H}=\frac{1}{2\pi C}\sqrt{K_{X-H}/\mu}\qquad(1)$$

式（1）中C为光速。若用折合克原子质量$\mu'=\frac{M_XM_H}{M_X+M_H}$代替μ（此处，$\because M_H=1$，$M_X\gg M_H\therefore\mu'\approx1$），再将K换成达因/厘米，代入上式，整理后得：

$$\nu_{X-H}=1307\sqrt{K_{X-H}}\qquad(2)$$

$K_{X-H}$＝力常数，这是一个可变参数，其值

* 本文曾于1984年9月在成都召开的四川省暨成都地区第三次红外、紫外学术交流会上大会报告

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

与成键原子的电负性有关。因此$\upsilon_{X-H}$也与n/r有关。

*同族元素* 在周期表中，当X为同族元素时，$\upsilon_{X-H}$从上而下有规则地递减，振动频率随着原子X的n/r值的减少而线性递减。此等比较的结果示于图1实线部分。ⅣA族元素的各点位于同一直线上，与电负性n/r(X)成简单的直线关系，而VA族元素的各点也位于类似的另一直线上，随族数不同直线向一边位移，但都通过零点。这种线性关系可以式表达如下：

$$\upsilon_{X-H}\times10^{-2}=Kn/r(X) \qquad (3)$$

上式中K为常数，其值同元素在周期表中的族数（价电子数）有关：

| 族　别 | ⅣA | VA | ⅥA | ⅦA |
|---|---|---|---|---|
| 价电子数 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| K　值 | 5.913 | 5.121 | 4.628 | 4.259 |

Hussian[2]曾经指出：双原子分子A—B的$\upsilon_{A-B}$与电负性X存在下述关系：

$$\nu_{A-B}=qX/\mu^{p} \qquad (4)$$

对X－H型分子而言，$\mu\approx1$故得：

$$\upsilon_{X-H}=qX \qquad (5)$$

（5）式与（3）式完全一致。此外，Пономаренко等[3]的工作也支持了本文所导出的公式（3）的可靠性。

*同周期元素* 在周期表任一周期中，$\upsilon_{X-H}$则随n/r(X)的增加而线性递增，其结果示于图1虚线部分。第2周期元素的各点位于同一直线上，其它第3、4、5和6周期元素的各点分别位于与上述直线平行的另外四条直线上。根据表1可归纳出与它们对应的线性方程：

$$\upsilon_{X-H}\times10^{-2}=A+Bn/r(X) \qquad (6)$$

式中A为截距，其值随元素X所在周期数（主量子数）的增加而减少，B为斜率，其值为2.342。

| 周　期 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| 主量子数 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| A | 18.54 | 12.64 | 12.00 | 11.00 | 9.32 |
| B | 2.342 | 2.342 | 2.342 | 2.342 | 2.342 |

Bellamy[9]曾经指出：X-H伸缩频率和元素X的电负性成简单的直线关系。单价元素的各点位于同一直线上。多价元素的各点位于类似的另一直线上。随着价数不同直线向一边位移，其结果与我们所得到的方程式（6）完全一致。

图1中每条实线与五条虚线都可得到五个交点，总共有二十个交点。每一交点的纵座标即为该元素的$\upsilon_{X-H}$值，与其对应的横座标便是该元素的电负性n/r。因此，利用已知的n/r(X)值即可求得$\upsilon_{X-H}$值，反之，应用已知的$\upsilon_{X-H}$值也可对该元素的n/r(X)加以验证。

根据式(3)或式(6)可以分别计算$\upsilon_{X-H}$（表1），二者所得结果一致，它们与文献值比较，偏差小1%者占50.00%，大于5%者占15.79%。产生偏差的原因主要由于所引用的$\upsilon_{X-H}$值实验条件不尽相同所致。

从图1还可看出：同族元素的线性方程具有相同的截距（A＝0）而有不同的斜率，而同周期元素的方程则具有相同的斜率与不同的截距。这就说明：在这些线性方程中，截距是一个与成键原子的主量子数(n)有关的参数（能量参数）；而斜率则为一个与成键原子的价电子数有关的参数（结构参数）。这样我们就给这些线性方程赋予了一定的物理意义。

## 二、YnX-H型分子中$\upsilon_{X-H}$与n/r(Y)或n*/r*(Y)的关系

共价型分子氢化物YnX-H中（n＝0、1、2、和3；Y为除氢以外的原子或基团）的$\upsilon_{X-H}$不但与原子X的电负性有关，而且还与同X直接相连的其它原子或基团的电负性或其总电负性有关。因为X-H键都含有一

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

定程度的极性，只有极性键的振动才出现于红外光谱，如果改变振动键的取代基的电负性，则键的极性随之改变，因而频率也必发生移位。这种移位是由诱导效应所引起，诱导效应只沿键发生作用，与分子的几何形状无关，它主要随取代基的电负性或取代基的总电负性的改变而改变。

$Y_3X$-H型分子　周期表中第ⅣA族元素的氢化物具有通式：$Y_3X$-H，式中X为C、Si和Ge。此等化合物的$\upsilon_{X-H}$值均列于表2中，根据表2可归纳出$\upsilon_{X-H}$与$n/r(Y)$或$n^*/r^*(Y)$的相关方程为：

$$\upsilon_{X-H}\times10^{-2}=a+b\Sigma n^*/r^*(Y) \qquad (7)$$

式中a为截距，随元素X所在周期数（主量子数）的增加而递减；b为斜率，因C、Si和Ge同属第ⅣA族元素（价电子数相同），故具有相同的数值：$b=0.2738$。

| 分子类型 | 周期 | 主量子数 | a | 价电子数 | b |
|---|---|---|---|---|---|
| $Y_3C$—H | 2 | 2 | 24.41 | 4 | 0.2738 |
| $Y_3Si$—H | 3 | 3 | 16.72 | 4 | 0.2738 |
| $Y_3Ge$—H | 4 | 4 | 15.80 | 4 | 0.2738 |

比较图1（虚线部分）与图2可见二者图形相似，其截距递变的规律也一致。Simth等[4]曾经指出$\upsilon_{Si-H}$与其取代基电负性之间存在如下线性关系：

$$\upsilon_{Si-H}=b+m\Sigma X_i \qquad (8)$$

（8）式与（7）式完全一致。

根据(7)式可以计算$\upsilon_{X-H}$值，从表2可知：计算值与实验值相符程度令人十分满意。

$R_2N$-H型分子　氮在周期表中属VA类元素，通式为$R_2N$-H的化合物即仲胺。Russell和Thompson[3]对仲胺类化合物进行了详细的研究，他们在广大范围的仲胺中测试了N-H键的振动频率$\upsilon_{N-H}$（表3），发现它对周围结构的性质极为敏感。我们分析比较了$\upsilon_{N-H}$与$n^*/r^*(R)$后得到如下线性方程（参阅图3）：

$$\upsilon_{N-H}\times10^2=18.18+1.443\left(\frac{n_1^*}{n_1}+\frac{n_2^*}{r_2^*}\right) \qquad (9)$$

（9）式与预期结果一致，应用（9）式计算的$\upsilon_{X-H}$值与实验值比较也非常接近（表3）。

Y-OH型分子　周期表中ⅥA类元素氧的氢化物具有通式Y-OH。此类化合物分子的$\upsilon_{O-H}$（表4）与电负性$n^*/r^*(Y)$之间也呈现线性关系（图4）：

$$\upsilon_{O-H}\times10^{-2}=36.98-0.1029n^*/r^*(Y) \qquad (10)$$

式（10）和式（7）比较，二者递变方向相反，但同West与Baney[5]所得结果一致。因为在Y-OH中，氧是电负性很大的元素，此时与氧直接相连的Y的电负性越小，则通过诱导作用使氧原子的电子云密度降低愈小，从而增加了O-H键的强度（即键力常数增大）而使其频率增大。

应用式(10)所计算的$\upsilon_{O-H}$值，除LiOH与$C_6H_5OH$的$\upsilon_{O-H}$外与实验值比较均很接近。其原因或可解释为：前者为一离子型化合物，后者则由于p-π共轭的结果而使其频率有所降低。

Y-OH的Y若为烃基R所取代则得醇ROH其$\upsilon_{O-H}$与$n^*/r^*(R)$存在直线关系（图5上），硫醇R-SH则得到另一条与之相似而平行的直线（图5下）。这些直线的递变规律与$Y_3X$-H（图2）和$R_2N$-H（图3）一致。

从图5还可看出：ROH（或RSH）的$\upsilon_{O-H}$（或$\upsilon_{S-H}$）对$n^*/r^*(R)$的改变非常敏感。烷基的电负性彼此相差虽微，但在$\upsilon_{O-H}$或$\upsilon_{S-H}$的移位上都能反映出来，这与作者之一[11(b)]曾经指出："烷基的电负性并非一常数，其值随着碳原子数的增加而依次递减，不过减小速度逐渐降低，以至长链基团的电负性值逐渐接近于一常数"的观点一致。

## 三、结　论

根据上述，可得如下结论：

（一）共价型分子氢化物中X-H键的振动频率$\upsilon_{X-H}$与电负性$n/r$或$n^*/r^*$间存在良好的线性关系：（1）在HnX-H型分子中，若X为同族元素时其线性方程为$\upsilon_{X-H}\times10^{-2}=Kn/r(X)$；若X为同周期元素时其线性方程为$\upsilon_{X-H}\times10^{-2}=A+Bn/r(X)$。

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

（2）在YnX-H型分子中，$\upsilon_{X-H}$与取代基Y的电负性或其总电负性有关，其关系式为$\upsilon_{X-H}\times10^{-2}=a+b\Sigma n^*/r^*(Y)$。

（二）YnX-H型分子氢化物$\upsilon_{X-H}$的移位主要是由诱导效应所引起。因此$\upsilon_{X-H}$对取代基的改变非常敏感。本文图5所示ROH或RSH的$\upsilon_{O-H}$或$\upsilon_{S-H}$随$n^*/r^*$(R)的改变而改变的结果表明：就同一类型的烷基而言，随碳原子数增大，$n^*/r^*$值依次减少，但减少的速度则逐渐降低，以至长键基团的电负性逐渐接近于一常数，这种情况与前文[11(b)]的观点一致。

（三）根据本文所提出的公式(3)、(6)、(7)、(9)或(10)所计算的$\upsilon_{X-H}$值与已发表的数据相符或相接近。因此。这些公式可作为应用红外光谱测定原子或基团电负性的依据，从而也验证了前文[11]所提出的计算电负性的方法的合理性。

表1 HnX-H型分子中X-H键的振动频率$\upsilon_{X-H}$(n = 0、1、2、3)*

| 族别 | 分子类型 $H_nXH$ | 键型 X—H | 电负性 n/γ | $\upsilon_{X-H}$ ($cm^{-1}$) 实验值 | 计算值(1) | 误差% | 计算值(2) | 误差% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ⅣA | $H_3XH$ (n=3) | C—H | 5.19 | 3020(a) | 3069 | +1.06 | 3069 | +1.06 |
| | | Si—H | 3.41 | 2150(c) | 2016 | −6.23 | 2063 | −4.05 |
| | | Ge—H | 3.27 | 2070(c) | 1934 | −6.57 | 1966 | −5.02 |
| | | Sn—H | 2.83 | 1860(a) | 1673 | −10.61 | 1763 | −5.22 |
| | | Pb—H | 2.60 | 1564(b) | 1541 | −1.73 | 1541 | −1.47 |
| ⅤA | $H_2XH$ (n=2) | N—H | 6.67 | 3448(d) | 3416 | −0.93 | 3416 | −0.93 |
| | | P—H | 4.55 | 2327(a) | 2330 | +0.13 | 2330 | +0.13 |
| | | As—H | 4.13 | 2185(a) | 2115 | −3.20 | 2167 | −0.82 |
| | | Sb—H | 3.55 | 1891(a) | 1818 | −3.86 | 1931 | +2.12 |
| | | Bi—H | 3.29 | 1699(b) | 1685 | −0.82 | 1703 | +0.24 |
| ⅥA | HXH (n=1) | O—H | 8.11 | 3756(a) | 3753 | −0.08 | 3753 | −0.08 |
| | | S—H | 5.77 | 2627(a) | 2670 | +1.64 | 2615 | +1.64 |
| | | Se—H | 5.13 | 2360(d) | 2374 | +0.59 | 2401 | +0.59 |
| | | Te—H | 4.38 | (2194)(b) | 2027 | −7.61 | 2129 | −7.61 |
| | | Po—H | 3.92 | —— | 1814 | —— | 1850 | —— |
| ⅦA | XH (n=0) | F—H | 9.72 | 4139(b) | 4140 | +0.02 | 4130 | −0.22 |
| | | Cl—H | 7.04 | 2921(b) | 2998 | +2.64 | 2913 | −0.27 |
| | | Br—H | 6.13 | 2650(b) | 2611 | −1.47 | 2636 | −0.53 |
| | | I—H | 5.25 | 2310(a) | 2236 | −3.20 | 2330 | +0.87 |
| | | At—H | 4.67 | (2009)(b) | 1989 | −0.99 | 2026 | +0.85 |

*本表所采用的n/r比值引自文献(11a)。

表中$\upsilon_{X-H}$的来源为：

a. Bellamy LJ: The Infrared Spectra of Complex Melecules Vol. 2, 2nd ed Chap. 4,1980

b. Tandon Spetal: Zei Phys. Chemic 245(1970),230

c. Koji Nakanish and Soloman PH: Infrared Absorption Spectrascopy 2nd ed, p59,1977

d. Dolphin D and Wick A: Tabulation of Infrared Data. Chap. 1,1977

括号中的数值为计算值　计算值（1）根据本文式（3）计算

计算值（2）根据本文式（6）计算

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表2 $Y_3X$-H型分子中X-H的振动频率$\upsilon_{X-H}$*

| 分子的类型 | 取代基 | | | 电负性和 | $\upsilon_{X-H}(cm^{-1})$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Y_1$ | $Y_2$ | $Y_3$ | $\Sigma n^*/r^*(Y)$ | 实验值 | 计算值 | 误差% |
| $Y_3C$—H | F | F | F | 29.16 | 3062(a) | 3239 | +5.78 |
| | Cl | Cl | Cl | 21.12 | 3019(a) | 3019 | 0.00 |
| | OH | $CH_3$ | $CH_3$ | 19.15 | 2976(b) | 2965 | −0.37 |
| | OH | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | 19.07 | 2961(b) | 2963 | +0.07 |
| | Br | Br | Br | 18.39 | 3021(a) | 2945 | −2.52 |
| | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | 17.61 | 2890(d) | 2923 | +1.14 |
| | $C_6H_5$ | $CH_3$ | $CH_3$ | 16.47 | 2888(c) | 2892 | +0.14 |
| | $C_6H_5$ | $CH_3$ | $C_2H_5$ | 16.43 | 2877(c) | 2891 | +0.49 |
| | SH | $CH_3$ | $CH_3$ | 16.28 | 2868(b) | 2887 | +0.66 |
| | $CH_3$ | $CH_3$ | $C_2H_5$ | 15.86 | 2875(c) | 2875 | 0.00 |
| | $CH_3$ | $CH_3$ | $C_3H_7$ | 15.86 | 2872(c) | 2875 | +0.10 |
| | $CH_3$ | $CH_3$ | $C_4H_9$ | 15.86 | 2870(c) | 2875 | +0.17 |
| | $CH_3$ | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | 15.82 | 2878(c) | 2874 | −0.14 |
| | $CH_3$ | $CH_3$ | i-$C_3H_7$ | 15.81 | 2872(c) | 2874 | +0.07 |
| | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | 15.78 | 2876(c) | 2873 | −0.10 |
| $Y_3Si$—H | F | F | F | 29.16 | 2315(e) | 2470 | +6.70 |
| | F | F | $CH_3$ | 24.74 | 2228(f) | 2349 | +5.43 |
| | Cl | Cl | Cl | 21.12 | 2258(e) | 2250 | −0.35 |
| | Cl | Cl | $CH_3$ | 19.38 | 2213(g) | 2203 | −0.45 |
| | Cl | Cl | $C_2H_5$ | 19.34 | 2206(g) | 2202 | −0.09 |
| | Cl | Cl | $C_3H_7$ | 19.34 | 2206(g) | 2202 | −0.09 |
| | Cl | Cl | i-$C_3H_7$ | 19.29 | 2199(f) | 2200 | 0.00 |
| | Br | Br | Br | 18.39 | 2236(e) | 2176 | −2.68 |
| | Cl | $C_6H_5$ | $CH_3$ | 18.21 | 2170(g) | 2171 | +0.05 |
| | Cl | $CH_3$ | $CH_3$ | 17.64 | 2168(e) | 2155 | −0.60 |
| | Cl | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | 17.56 | 2153(e) | 2153 | 0.00 |
| | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | 17.61 | 2132(h) | 2154 | +1.03 |
| | p-$C_6H_4Cl$ | p-$C_6H_4Cl$ | p-$C_6H_4Cl$ | 17.61 | 2136(h) | 2154 | +0.84 |
| | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | $CH_3$ | 17.04 | 2124(g) | 2139 | +0.71 |
| | $C_6H_5$ | $CH_3$ | $CH_3$ | 16.47 | 2120(g) | 2123 | +0.14 |
| | $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_3$ | 15.90 | 2118(e) | 2107 | −0.52 |
| | $CH_3$ | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | 15.82 | 2103(g) | 2105 | +0.10 |
| | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | 15.78 | 2097(g) | 2104 | +0.33 |

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表2（续）

| 分子的类型 | 取代基 | | | 电负性和 | $\upsilon_{X-H}$ ($cm^{-1}$) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Y_1$ | $Y_2$ | $Y_3$ | $\Sigma n^*/r^*(Y)$ | 实验值 | 计算值 | 误差% |
| $Y_3Ge—H$ | Cl | Cl | Cl | 21.12 | 2158(i) | 2158 | 0.00 |
| | Cl | Cl | Br | 20.21 | 2144(i) | 2133 | −0.51 |
| | Cl | Br | Br | 19.30 | 2135(i) | 2108 | −1.26 |
| | Br | Br | Br | 18.39 | 2116(i) | 2084 | −1.51 |
| | Cl | $C_4H_9$ | $C_4H_9$ | 17.56 | 2061(i) | 2061 | 0.00 |
| | Cl | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | 17.56 | 2061(j) | 2061 | 0.00 |
| | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | 17.61 | 2040(j) | 2062 | +1.08 |
| | Br | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | 16.65 | 2053(j) | 2036 | −0.83 |
| | Br | $C_4H_9$ | $C_4H_9$ | 16.65 | 2053(j) | 2036 | −0.83 |
| | $C_6H_5$ | $C_4H_9$ | $C_4H_9$ | 16.39 | 2015(j) | 2029 | +0.69 |
| | $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_3$ | 15.90 | 2032(i) | 2015 | −0.84 |
| | $CH_3$ | $CH_3$ | $C_2H_5$ | 15.86 | 2022(i) | 2014 | −0.40 |
| | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | 15.78 | 2010(i) | 2012 | +0.10 |
| | I | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | 15.77 | 2044(j) | 2012 | −1.57 |
| | I | $C_4H_9$ | $C_4H_9$ | 15.77 | 2044(j) | 2012 | −1.57 |
| | $C_4H_9$ | $C_4H_9$ | $C_4H_9$ | 15.78 | 2003(j) | 2012 | +0.45 |
| | $C_4H_9$ | $C_4H_9$ | $C_6H_5CH_2$ | 15.76 | 2009(j) | 2012 | +0.15 |
| | $C_7H_{15}$ | $C_6H_5CH_2$ | $C_6H_5CH_2$ | 15.74 | 2015(j) | 2011 | −0.20 |
| | i-$C_3H_7$ | i-$C_3H_7$ | i-$C_3H_7$ | 15.63 | 1989(j) | 2008 | +0.96 |

*本表所采用的n/r和n*/r*值引自文献(11)

表中$\upsilon_{X-H}$的来源为：

(a) M.B.伏肯斯坦：分子的结构及物理性质（张乾二等译）第386页，科学出版社，1960年

(b) A. Pozefsky and Coggashall ND: Analyst Chem 23,1611(1951)

(c) Г.С.兰斯贝尔等著：碳氢化合物联合散射光谱的基本参量（沈志鸿等译），科学出版社，第二部分，第一章，1960

(d) Bellamy LJ: The Infrared Spectra of Complex Molecules, 3th ed. Chap. 2,1975

(e) 同表1注(a)

(f) 文献(4)

(g) 文献(7)

(h) Webster DE: JCS,1960, 5132

(i) В. А. Пономаренко, Г. Я. Зуева и Н.С. Андреев: ИЗВ АН СССР ОХН 1961(10) 1758

(j) R. Mathesisetal: Spectrochim Acta 18,1463(1967)

$\upsilon_{X-H}$ 计算值用本文公式（7）所计算

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表3 $R_2N-H$型分子中N-H键的振动频率$\upsilon_{N-H}(cm^{-1})$*

| 分子的类型 | 取代基 $R_1$ | 取代基 $R_2$ | 电负性和 $\Sigma n^*/r^*(R)$ | $\upsilon_{N-H}(cm^{-1})$ 实验值 | 计算值 | 误差% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $R_2N-H$ | $C_6H_5$ | $CH_3$ | 11.17 | 3433 | 3431 | −0.06 |
| | $C_6H_5$ | $C_2H_5$ | 11.13 | 3422 | 3424 | +0.06 |
| | $C_6H_5$ | $\phi CH_2$ | 11.11 | 3419 | 3421 | +0.06 |
| | $CH_3$ | $CH_3$ | 10.60 | 3350 | 3348 | −0.06 |
| | $C_2H_5$ | $C_2H_5$ | 10.52 | 3334 | 3336 | +0.06 |
| | $C_3H_7$ | $C_3H_7$ | 10.52 | 3311 | 3336 | +0.76 |
| | $C_4H_9$ | $C_4H_9$ | 10.52 | 3338 | 3336 | −0.06 |
| | $\phi CH_2$ | $\phi CH_2$ | 10.48 | 3330 | 3330 | 0.00 |

*表中n */r *值引自文献〔11(b)〕,

$\upsilon_{N-H}$（实验值）引自文献〔10〕,

$\upsilon_{N-H}$（计算值）由本文公式（9）计算

表4 YO-H型分子中O-H键的振动频率$\upsilon_{O-H}$

| 分子的类型 | 取代基 Y | 电负性值 n/r(n*/r*) | $\upsilon_{O-H}(cm^{-1})$ 实验值 | 计算值 | 误差% | $\upsilon_{S-H}(cm^{-1})$ 实验值 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| YO—H | Li | 0.82 | 3678(a) | 3690 | +0.33 | —— |
| | $CH_3$ | 5.30 | 3643(a) | 3643 | 0.00 | 2597(a) |
| | $C_2H_5$ | 5.26 | 3635(a) | | | 2584(a) |
| | $C_3H_7$ | 5.26 | 3638(a) | | | 2584(a) |
| | $C_4H_9$ | 5.26 | 3631(a) | | | 2580(a) |
| | i-$C_3H_7$ | 5.21 | 3620(a) | | | —— |
| | t-$C_4H_9$ | 5.16 | 3616(a) | | | 2564(b) |
| | $C_6H_5$ | 5.87 | 3609(a) | 3638 | +0.80 | 2591(a) |
| | $CCl_3$ | 6.02 | 3636(a) | 3636 | 0.00 | —— |
| | Cl | 7.04 | 3626(a) | 3626 | 0.00 | —— |
| | $CF_3$ | 7.63 | 3617(a) | 3619 | +0.30 | 2618(a) |
| | OH | 8.55 | 3610(a) | 3610 | 0.00 | —— |

*表中n/r（n* /r* ）值引自文献〔11〕

$\upsilon_{X-H}$（实验值）来源为：

（a）同表1注（a）

（b）同表1注（d）

$\upsilon_{O-H}$（计算值）由本文公式（10）计算。

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

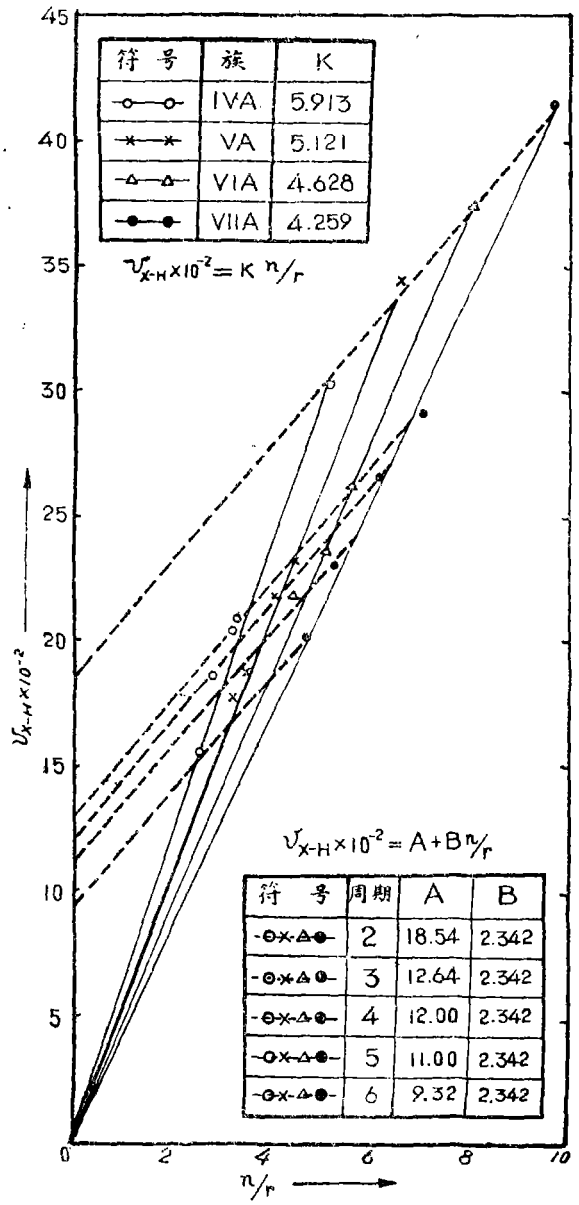



图1 HnX-H型分子中$\upsilon_{X-H}$与$n/r$(X)的相关

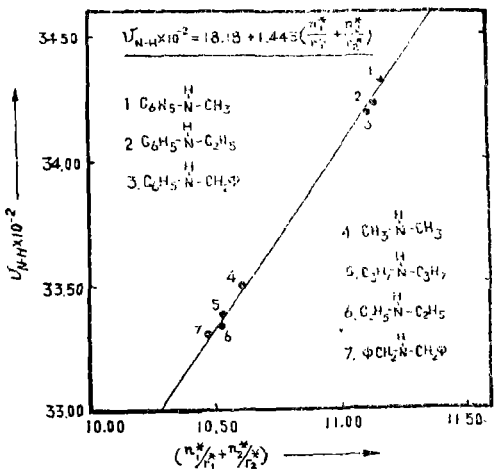



图3 $R_2N$-H型分子中$\upsilon_{X-H}$与$\Sigma n^*/r^*$(R)的相关

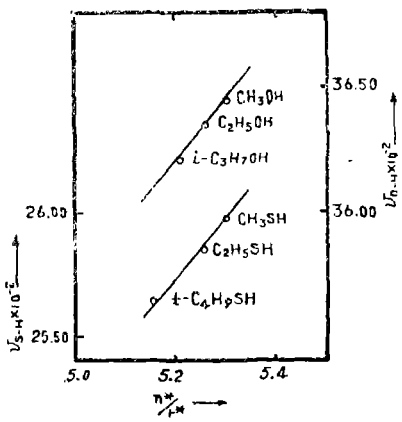



图5 RX-H型分子中$\upsilon_{X-H}$与$n^*/r^*$(R)的相关

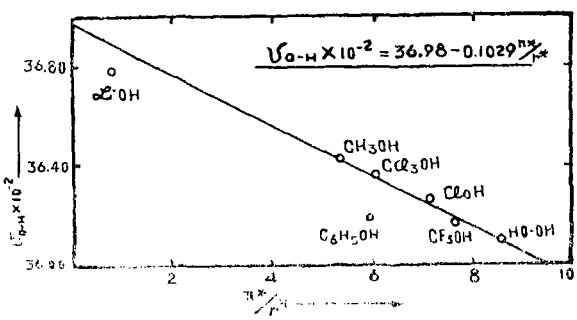



图4 Y-OH型分子中$\upsilon_{O-H}$与$n^*/r^*$(Y)的相关

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

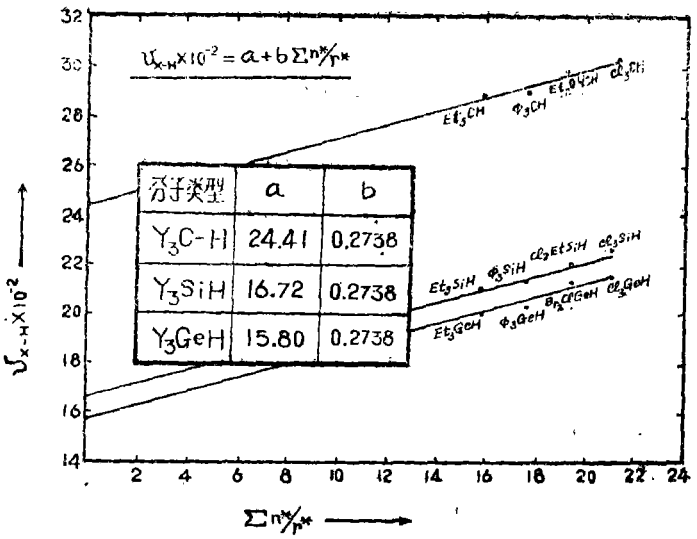



图2 $Y_3X$-H型分子中$\upsilon_{X-H}$与$\Sigma n^*/r^*$(Y)的相关

## 参 考 文 献


1. Tandon SP, et al: New relation connecting vibrational constant and electronegativity in the case of diatomic molecules. Spectroscopy Latters 1969; 2:213

2. Hussian Z: Depedence of vibrational constants of diatomic hydrides on electronegativity. Can J Phys 1966; 44:917

3. Пономаренко ВА и Егоров ЮП: Колебтельные частоты связей Si-H и Si-D и электроотрицательность сильных групп. ИЗВ АН СССР ОХН 1960, 1133

4. Smith AL, et al: Correlation of the SiH stretching frequency with molecular structure. Spectrochim Acta 1959; 14(6):412

5. West R and Baney RH: The relationship between O-H stretching frequency and electronegativity in hydroxides of various elements. J Phys Chem 1960; 64(6):822

6. Ingraham LL, et al: Correlation of O-H stretching frequences in phenols and catechols with chemical reactivities. J Amer Chem Soc 1955; 74:2297

7. Thompson HW: Si-H vibration frequency and inductive effects. Spectrochim Acta 1960; 16:238

8. Mathis R, et al: Effect of the molecular environment on the frequency of the Ge-H valence vibrations. Spectrochim Acta 1962; 18:1463

9. Bellemy LJ:The Infra-red spectra of complex molecules. John Wiley, 1958, chap.23

10. Russell RA and Thompson HW: Intensities of vibration bands. Part Ⅶ, The NH group. J Chem Soc 1955,483

11. 袁汉杰：(a)电负性的研究：Ⅰ、原子的电负性。化学学报 1964; 30:341;(b)电负性的研究：Ⅱ、基团电负性。化学学报 1965; 31:536


?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

# Studies on Electronegativity by IR

## Ⅱ. The Relationship between the Electronegativity and the Vibrational Frequence of the Chemical Bond X-H in the Covalent Molecular Hydrides

Yuan Hanjie, Li Wenjin

(Departmemt of Chemistry, The Third Military Medical College)

In this work we studied systematically the correlation between the electronegativity, n/r or $n^*/r^*$, and the vibrational frequency of the chemical bond X-H, $\upsilon_{X-H}$, in the covalent molecular hydrides. The results showed that there is good linear relationship between them.

For the molecules of the type HnX-H, two cases were discussed:

Case I, when the elements (X)are situated in the same group in the periodic table, the linear relation may be expressed in the following formala:

$$\upsilon_{X-H}\times 10^{-2} = Kn/r(X) \qquad (1)$$

Here K is a constant which varies with the number of valence electrons on the atom X.

Case Ⅱ, when the elements(X) are situated in the same period in the periodic table, the empirical equation can be written as follows:

$$\upsilon_{X-H}\times 10^{-2} = A + Bn/r(X) \qquad (2)$$

Here A and B are constants determined by the principle quantum number and the number of valence electrons in atom X respectively.

For the molecules of the type YnX-H there is also a good linear relationship between $\upsilon_{X-H}$ and $\Sigma n^*/r^*(Y)$, that is,

$$\upsilon_{X-H}\times 10^{-2} = a + b\Sigma n^*/r^*(Y) \qquad (3)$$

Here a and b are constants determined by the position of the atom(X) in the periodic table.

Using the above equations we have calculated the vibrational frequences, $\upsilon_{X-H}$. The values obtained are close to those obtained by other authors. Therefore, the results also confirm that the values of electronegativty calculated by our methods published in the previous papers[11] are trustworthy.

In addition some characteristics of these equations were analyzed and discussed preliminarily.

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net