DOI:10.16016/j.1000-5404.1982.02.004

用红外光谱研究电负性

I.有机磷化合物$\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\!\begin{matrix}O\\Z\end{matrix}$中P=O频率与取代基电负性的关系

化学教研室 袁汉杰 李文津

近三十年来，人们积累了大量磷酰基化合物如POX_3、$PO(OR)_3$等的红外光谱数据。这些数据表明：不同类型分子的P=O频率可在1160—1400 cm^{-1}的范围内变动[1]，Daasch等[2]并指出P=O频率的移位与取代基的电负性有关。其后，Bell等[3]、陈文驹[4]和Goubeau等[5]又分别得到了P=O的红外吸收频率与三个取代基的电负性和ΣX的线性关系。

在前人工作的基础上，我们重新分析了已发表的有关P=O频率的数据（包括我们所测定的少量数据），采用我们在前文[6]中所求出的各种基团电负性，用以研究二者之间的变化关系。我们发现P=O的振动频率不但与取代基X、Y、Z的电负性n/r或（n*/r*）有关，而且与同磷原子直接相连的原子的电子构型有关。为此，我们将有机磷化合物分为四种类型[4]：（Ⅰ）类分子为与P=O键直接相连的三原子都是第三或第四周期的原子如硫、氯、溴等；（Ⅱ）类分子为与P=O键直接相连的三原子中有二个是第三或第四周期的原子，另一个是第二周期的原子；（Ⅲ）类分子为与P=O键直接相连的三原子中只有一个是第三或第四周期的原子，另二个是第二周期的原子；（Ⅳ）类分子为与P=O键直接相连的三原子都是第二周期的原子。结果表明：在各类分子中，P=O频率依赖于取代基电负性这一规则仍能成立，二者之间也存在直线关系。应用回归分析方法处理（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）和（Ⅳ）类分子的$\upsilon_{P=O}$值，分别得到以下四个方程式：

（Ⅰ）类分子：$\upsilon_{P=O}\times10^{-2}=0.2669\Sigma n^*/r^*+7.436$ （1）

（Ⅱ）类分子：$\upsilon_{P=O}\times10^{-2}=0.2176\Sigma n^*/r^*+8.220$ （2）

（Ⅲ）类分子：$\upsilon_{P=O}\times10^{-2}=0.1653\Sigma n^*/r^*+8.902$ （3）

（Ⅳ）类分子：$\upsilon_{P=O}\times10^{-2}=0.1502\Sigma n^*/r^*+9.130$ （4）

$\upsilon_{P=O}$的计算值与实验值基本吻合。若已知某一化合物的$\upsilon_{P=O}$值，利用式（1）、（2）、（3）和（4）就可求得取代基的电负性（n/r或n*/r*）。同一基团根据不同化合物以及应用不同方程式所得出的n/r或n*/r*比值，不一定完全相符，因此，须取其平均值。表1列出了有机磷化合物的P=O频率$\upsilon_{P=O}$，据此求得的n*/r*或n/r值则列于表2中。基团电负性的计算值与我们用另一方法[6]所计算的数值以及文献值比较，均吻合（参阅表2）。

如将$\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\!\begin{matrix}O\\Z\end{matrix}$分子的P=O频率$\upsilon_{P=O}\times10^{-2}$对Σn/r（或Σn*/r*）作图则得图1。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

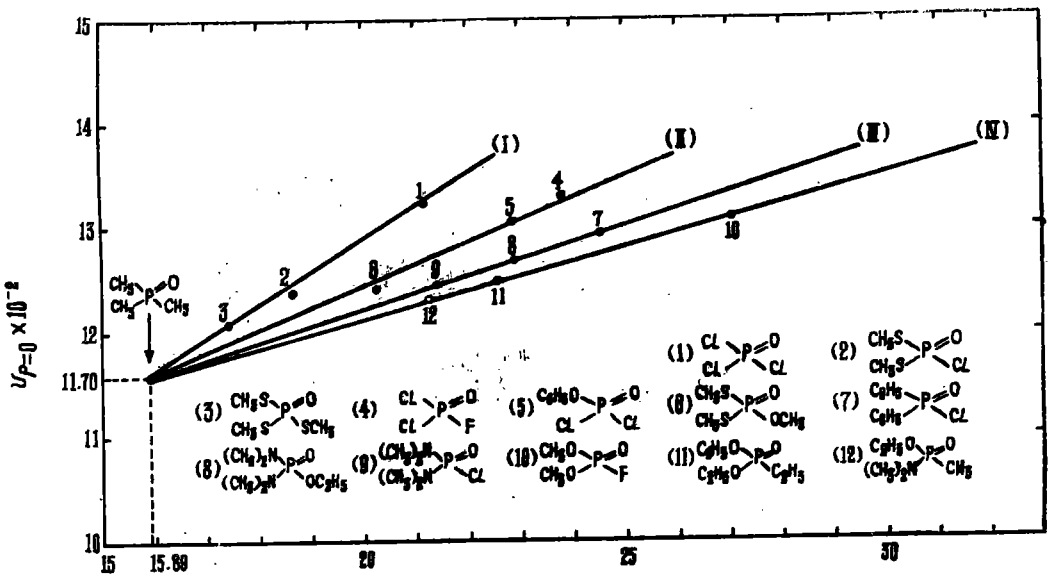
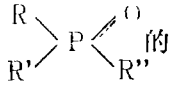


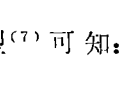
图 1　有机磷化合物的$\upsilon_{P=O}$与$\Sigma n^*/r^*$的相关

由图 1 可见它们能很好地满足式（1）、（2）、（3）和（4）的关系，而且在同-Σ n/r（或$\Sigma n^*/r^*$）的条件下，（Ⅰ）类分子的$\upsilon_{P=O}$值高于（Ⅱ）类分子，（Ⅱ）类高于（Ⅲ）类，（Ⅲ）类高于（Ⅳ）类。值得注意的是图中四条直线相交于一点，与此点相对应的$\upsilon_{P=O}$为 1170cm^{-1}，Σn/r（或$\Sigma n^*/r^*$）为 15.89，即 $n^*/r^* = 5.30$或 $\chi = 2.47$，前者相当于



的$\upsilon_{P=O}$，而后者即为烷基（-R）的通用电负性值。

讨　论

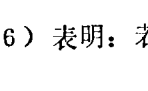
一、由谐振子模型[7]可知：在型分子中，功能基 P = O 的振动吸收谱带出现的位置（以波数 υ，cm^{-1}表示）主要取决于成键原子的质量和键力常数：

$$\upsilon = 1307\sqrt{K\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)} \qquad (5)$$

式中M_A和M_B分别为成键原子的原子量，K为键力常数，其值可根据 Gordy[8] 的经验公式求得：

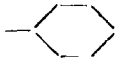
$$K = aN\left(\frac{X_A X_B}{d^2}\right)^{4/3} + b \qquad (6)$$

式（6）中a和b是和成键原子A、B在周期表中的位置有关的常数，N是两原子间的价键数，d是核间距离，X_A和X_B分别为成键原子的电负性。

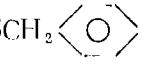
式（5）和式（6）表明：若把看成是一谐振子时，则功能基 P = O 的吸收

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表1 有机磷化合物$\left(\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\right)P\left\langle\begin{matrix}O\\Z\end{matrix}\right)$中的P=O振动频率*

分子的类型	取代基 X	Y	Z	电负性和 $\Sigma n^*/r^*$	$\upsilon_{P=O}$ cm^{-1} 实验值	计算值	偏差 $\Delta\upsilon_{P=O}$
(Ⅰ)	Cl	Cl	Cl	21.12	1321(c)	1307	+14
					1298(e)	1307	− 9
	Cl	Cl	Br	20.21	1285(a)	1283	+ 2
	Cl	Br	Br	19.30	1275(a)	1259	+16
	Br	Br	Br	18.39	1261(a)	1234	+27
	Cl	SCH_3	SCH_3	18.72	1234(e)	1243	− 9
	Cl	SC_2H_5	SC_2H_5	18.71	1227(d)	1243	−16
	SCH_3	SCH_3	SCH_3	17.52	1202(e)	1211	− 9
	SC_2H_5	SC_2H_5	SC_2H_5	17.51	1206(a)	1211	− 5
	SC_2H_5	SCH_3	SC_2H_5	17.51	1205(c)	1211	− 6
(Ⅱ)	Cl	Cl	F	23.80	1327(e)	1340	+13
					1331(c)	1340	+ 9
	Cl	Br	F	22.89	1319(a)	1320	+ 1
	Cl	Cl	OC_6H_5	22.84	1305(c)	1319	−14
	Br	Br	F	21.98	1303(a)	1300	+ 3
	SCH_3	SCH_3	OCH_3	20.35	1233(e)	1265	−32
	SC_2H_5	SC_2H_5	OC_2H_5	20.34	1267(b)	1265	+ 2
					1270(c)	1265	+ 5
	Cl	Cl	$N(CH_3)_2$	21.28	1307(b)	1285	+22
					1269(c)	1285	+16
	Cl	Cl	C_6H_5	19.95	1274(b)	1256	+18
	Cl	Cl	$CH=CH_2$	19.69	1270(c)	1250	+20
	Cl	Cl	CH_3	19.38	1265(a)	1244	+21
	Cl	Cl	C_2H_5	19.34	1265(a)	1243	+22
	Cl	Cl	C_6H_{11}	19.34	1258(b)	1243	+15
	Cl	Cl		19.30	1242(c)	1242	0
(Ⅲ)	Cl	F	F	26.48	1358(a)	1328	+30
	Br	F	F	25.57	1340(a)	1313	+27
	Cl	OC_6H_5	OC_6H_5	24.55	1297(a)	1296	+ 1
					1299(b)		+ 3
	Cl	OCH_3	OCH_3	24.37	1286(a)	1293	− 7

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

分子的	取代基			电负性和	$\upsilon_{P=O}$ cm^{-1}		偏差
类型	X	Y	Z	$\Sigma\eta^*/r^*$	实验值	计算值	$\Delta\upsilon_{P=O}$
(Ⅲ)	Cl	OC_2H_5	OC_2H_5	24.36	1289(a)	1293	− 4
					1292(c)		− 1
					1295(b)		+ 2
	OCH_3	SCH_3	OCH_3	23.17	1262(a)	1273	− 11
	OC_2H_5	SC_6H_{11}	OC_2H_5	23.16	1259(a)	1273	− 14
	OC_2H_5	SCH_3	OC_2H_5	23.16	1258(a)	1273	− 15
	OC_2H_5	SC_2H_5	OC_2H_5	23.16	1258(a)	1273	− 15
	OC_2H_5	SCH_2	OC_2H_5	23.16	1254(d)	1273	− 19
	Cl	$N(CH_3)_2$	OC_2H_5	22.90	1269(a)	1269	0
	Cl	$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	21.43	1241(a)	1244	− 3
	OC_2H_5	SC_2H_5	CH_3	19.79	1215(a)	1217	− 2
	OC_2H_5	SC_2H_5	C_3H_7	19.75	1220(a)	1217	+ 3
	OC_2H_5	SC_2H_5	C_4H_9	19.75	1220(a)	1217	+ 3
	OC_2H_5	SC_2H_5	C_2H_5	19.75	1220(a)	1217	+ 3
	OC_2H_5	SCH_3	C_2H_5	19.76	1215(a)	1217	− 2
	OC_4H_9	SC_4H_9	C_2H_5	19.75	1215(a)	1217	− 2
	Cl	C_6H_5	C_6H_5	18.77	12350a)	1200	+ 35
(Ⅳ)	F	F	F	29.16	1395(a)	1351	+ 44
	F	OCH_3	OCH_3	27.05	1318(a)	1319	− 1
	F	OC_2H_5	OC_2H_5	27.04	1314(a)	1319	− 5
	OC_6H_5	OC_6H_5	OC_6H_5	26.27	1309(a)	1308	− 1
					1311(b)		+ 3
	OCH_3	OCH_3	$OCH=CCl_2$	26.03	1310(f)	1304	+ 6
	OCH_3	OCH_3	OCH_3	26.00	1290(c)	1304	− 14
	OC_2H_5	OC_2H_5	OC_2H_5	25.98	1299(a)	1303	− 4
	OC_4H_9	OC_4H_9	OC_4H_9	25.98	1274(c)	1303	− 29
	OC_2H_5	$N(CH_3)_2$	OC_2H_5	24.52	1250(a)	1281	− 31
	OC_2H_5	CN	OC_2H_5	23.87	1290(a)	1272	+ 18
	OC_6H_5	C_6H_5	OC_6H_5	23.38	1299(c)	1264	+ 35
	OC_2H_5	C_6H_5	OC_2H_5	23.19	1258(a)	1261	− 3
	OC_2H_5	$CH=CH_2$	OC_2H_5	22.93	1250(a)	1257	− 7
	OCH_3	$OCHCCl_3$ OH	OCH_3	22.80	1237(f)	1255	− 18
	OCH_3	CH_3	OCH_3	22.63	1243(a)	1253	− 10
	$N(CH_3)_2$	OC_2H_5	$N(CH_3)_2$	23.50	1220(d)	1259	− 39

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

分子的类型	取代基 X	取代基 Y	取代基 Z	电负性和 $\Sigma\eta^*/r^*$	$\upsilon_{P=O}$ cm^{-1} 实验值	计算值	偏差 $\Delta\upsilon_{P=O}$
	$N(CH_3)_2$	CN	OC_2H_5	22.41	1272(a)	1250	+22
	$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	$N(C_2H_5)_2$	21.59	1214(c)	1237	+ 4
	$NC(CH_3)_2$	CH_3	OC_2H_5	21.15	1234(a)	1231	+ 3
	$N(C_2H_5)_2$	CH_3	OC_2H_5	21.15	1238(a)	1231	+ 7
	$N(CH_3)_2$	CH_3	OC_3H_7	21.15	1234(a)	1231	+ 3
	$N(CH_3)_2$	CH_3	$OC_3H_7^{-i}$	21.15	1234(a)	1231	+ 3
	$N(CH_3)_2$	CH_3	OC_4H_9	21.15	1234(a)	1231	+ 3
	$N(C_2H_5)_2$	CH_3	$N(C_2H_5)_2$	19.69	1205(a)	1209	− 4
	CH_2	OCH_3	CH_3	19.26	1185(a)	1202	−17
	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	17.60	1190(d)	1177	+13
	CH_3	CH_3	CH_3	15.89	1170(e)	1152	+18
	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	15.78	1166(a)	1150	+16
	$OC_3H_7^{-i}$	CH_3	$OC_3H_7^{-i}$	22.60	1251(a)	1252	− 1
	OC_2H_5	C_2H_5	OC_2H_5	22.58	1250(a)	1252	− 2
	OC_3H^{-i}	C_2H_5	$OC_3H_7^{-i}$	22.57	1250(a)	1252	− 2

* 本表所采用的n^*/r^*比值引自文献[6]。

表中$\upsilon_{P=O}$来源为：a，文献〔4〕；b，文献〔3〕；c,D.Dolphin and A.Wick, "Tabulation of Infrareel Spectral Data," chap. 7, John wiley and Sons, Inc., 1977; d. Е. М. Попов et. al., Ж. Общей Химии, 29, 1988(1959); e, 文献〔7〕；f，自测。

谱带的振动频率的大小与$\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!\!>\!P\!<\!Z$基团的电负性有关，即与直接联结P原子的原子或基团的电负性和有关。

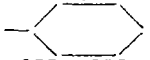
式（6）还表明：键力常数不但与成键原子的电负性的大小有关，而且还与成键原子在周期表中的位置有关。由于P＝O的振动频率的大小主要取决于键力常数的大小，因此与P原子直接相连的原子在周期表中的位置也就会对功能基P＝O的振动频率产生影响。

二、众所周知，分子内各功能基的振动不是完全孤立的，而要受分子内其他部份的影响。有时还受到溶剂分子等外界因素的影响。因此，P＝O的特征吸收谱带不出现在单一频率上，而在一定的范围内。Thomas[9]在250种有机磷化合物中研究了这一类型的吸收峰，并指定这一范围为1175—1350cm^{-1}，本文计算结果则为1150—1350cm^{-1}。二者彼此吻合。

三、内部因素主要是结构因素如诱导效应、共轭效应和场效应等。功能基P＝O的振动

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表2 若干原子或基团的电负性 (n/r或n*/r*) *

原子或基团	n/r(或n*/r*)比值 式(1)	式(2)	式(3)	式(4)	平均值 n/r	平均值 X	计算值 n/r	计算值 X	文献值 X_H	X_B	X_C	X_D	X_W	其它
F	—	97.2	10.63	10.92	10.42	4.21	9.72	3.89	—	—	—	—	—	4.0[a], 4.1[b]
Cl	7.00	6.65	7.46	—	7.04	3.06	7.04	3.06	—	—	—	—	—	3.0[a], 2.83[b]
Br	6.38	5.97	6.37	--	6.24	2.79	6.13	2.75		—	—	—	—	2.8[a], 2.74[b]
CH_3	—	5.56	5.86	5.22	5.55	2.56	5.30	2.47	2.27	2.0	2.28	—	2.63	2.5[c], 2.4[d]
C_2H_5	—	5.56	5.50	5.26	5.44	2.52	5.26	2.46	2.28	2.0	2.29	—	—	
C_6H_5	—	5.90	—	6.05	5.97	2.70	5.87	2.66	2.49	3.4	—	2.70	3.01	
	—	4.58	—	—	4.58	2.23	5.22	2.44	—	—	—	—	—	
$CH=CH_2$	—	—	—	5.50	5.50	2.54	5.61	2.58	2.41	—	—	—	2.97	
CN	—	—	—	8.73	8.73	3.64	6.55	2.90	3.84	3.3	4.17	2.50	3.11	3.2[c]
$CHOHCCl_3$	—	—	—	4.59	4.59	2.23	5.47	2.53	—	—	—	—	—	
OH	—	—	—	5.52	5.52	2.55	8.55	3.58	3.51	2.3	2.86	3.51	—	3.4[c], 3.6[e]
OCH_3	—	—	8.62	8.37	8.49	3.56	8.67	3.62	2.68	3.0	2.52	—	—	
OC_2H_5	—	—	8.53	8.41	8.47	3.55	8.66	3.62	2.53	3.0	2.44	—	—	
OC_6H_5	—	8.46	8.85	8.81	8.71	3.63	8.76	3.65	2.68	3.2	—	—	3.12	
$OCH=CCl_2$	—	—	—	8.45	8.45	3.54	8.70	3.63	—	—	—	—	—	
NH_2	—	—	—	5.78	5.78	2.64	7.11	3.09	2.61	1.7	2.50	2.99	3.40	3.01[d]
$NHCH_3$	—	—	—	6.41	6.41	2.58	7.16	3.10	2.45	300	2.40	—	—	
$N(CH_2)_3$	—	—	7.23	7.22	7.23	3.13	7.20	3.12	2.40	3.0	2.37	—	—	
$N(C_2H_5)_3$	—	—	7.23	7.22	7.23	3.13	7.20	3.12	2.36	3.0	2.34	—	—	
SCH_3	5.72	6.30	5.60	—	5.87	2.67	5.84	2.66	2.45	2.6	2.31	—	—	
SC_2H_5	5.69	6.30	5.60	—	5.88	2.67	5.84	2.66	—	2.6	—	—	—	
SCH_2-ϕ	—	—	5.01	—	5.01	2.37	5.83	2.65	—	—	—	—	—	

* 为了便于比较按文献〔6〕的公式将n/r(或n*/r*)换算为X。

X_H引自 Huheey, JT: J phys Chem, 69,3284(1965);70,2086(1966)。

X_B引自文献〔3〕。

X_C引自Clifford,J Chem phys,63 1227(1959)。

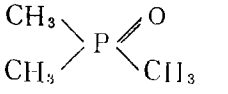
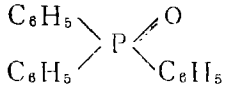
X_D引自 Dailey BP and Schooley JN: J Am Chem Soc 77,3977(1955),

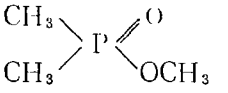
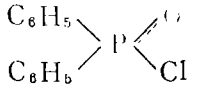
X_W引自 Wilmshurst JK: J chem Phys 26, 425(1957); 27,1129(1957);28, 733(1957)。

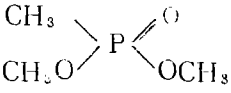
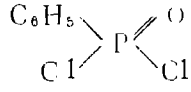
其它:a, Pauling AL: J Am Chem Soc, 54,3570 (1932); b, Allredl AL and Rochow EG, Inorg J:Nucl Chem 5, 264(1958);c, 文献[15]; d,张国义，化学学报，30, 599(1964); e, Mc Daniel DH and Yingst A:J Am Chem Soc, 86,1344 (1964)。

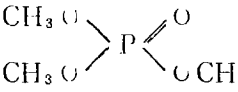
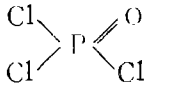
?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

频率 $\upsilon_{P=O}$ 随 X、Y 和 Z 的电负性的大小而改变的现象就是一种诱导效应，即吸电子诱导效应 - I 使频率向高波数移动；斥电子诱导效应 + I 使频率向低波数移动。例如：


（Ⅰ）1175cm^{-1}；

（Ⅴ）1190cm^{-1}；


（Ⅱ）1185cm^{-1}；

（Ⅵ）1236cm^{-1}；


（Ⅲ）1241cm^{-1}；

（Ⅶ）1276cm^{-1}；

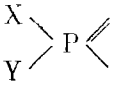

（Ⅳ）1290cm^{-1}；

（Ⅷ）1298cm^{-1}。

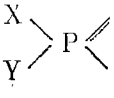
值得注意的是从氧化三甲膦（Ⅰ）和氧化三苯膦（Ⅴ）这二个化合物的数据可以看到与芳香环共轭并不影响 P = O 的频率[11]。可见取代基的电负性不同，将引起 P = O 的 $\upsilon_{P=O}$ 移位，这种移位主要是由于取代基的诱导效应对 P = O 的影响，致使键力常数发生变化而引起的。

键力常数 $K_{P=O}$ 随取代基电负性和 $\Sigma n^*/r^*$ 的变大而提高其原因或可解释如下：徐光宪等[10]认为：P = O 键的实质可表示为 $P\overset{\leftarrow}{\underset{\leftarrow}{\longrightarrow}}O$。当取代基电负性增大时，一方面使 P⟶O 键的电子云分布移向磷原子，使 P⟶O 键的强度稍微变弱，但另一方面也将使 d - pπ配键 P⟵O 的电子云分布更移向磷原子，提高二个 P⟵O 键的强度，故诱导效应总的结果是提高 P = O 键的总强度，使 $K_{P=O}$ 显著增大，从而 $\upsilon_{P=O}$ 相应的向高波数方向移动[4]。

四、影响 P = O 频率移位的因素，除取代基的电负性外还与功能基 P = O 中与磷原子直接相连的原子的种类、数目及其在周期表中的位置有关。这种关系表明与磷直接相连的原子的电子构型可能对 P = O 的吸收频率也有影响。图 I 所示在同一 $\Sigma n^*/r^*$ 值的条件下，（Ⅰ）类分子的 $\upsilon_{P=O}$ 值高于（Ⅱ）类分子，（Ⅱ）类高于（Ⅲ）类，（Ⅲ）类高于（Ⅳ）类，其原因就是在（Ⅰ）类分子中与磷直接相连的三个原子都是第三周期或第四周期的原子；（Ⅱ）类分子中则只有二个是第三周期或第四周期的原子；（Ⅲ）类分子则只有一个第三周期或第四周期的原子；（Ⅳ）类分子的三个原子都是第二周期的原子（参见表 3）。

以上情况表明 $\upsilon_{P=O}$ 与取代基电负性和 $\Sigma n^*/r^*$ 之间确实存在定量的关系，但也指出还存在着其它因素。图 1 所示四条直线的斜率各不相同，斜率的这种差异便是由于另一种效应所引起的。

这种效应不是质量效应（实验证明：只有一端与分子的其他部分联接的多重键的振动是不受取代基质量改变的影响）[11]，也不是共轭效应（因为存在共轭效应的条件是参与作用的各键必须处于同一平面上，所以在非平面的  型化合物中的 P = O 基团频率很少受共轭效应的影响）[11]，而是一种新的效应。关于这种效应的起因有待进一步探讨。陈文驹[4]则认为这种效应可能与第三、第四周期中硫、氯或溴原子的 3p 或 4p 孤对电子有关。

五、 分子内原子间的相互作用颇为复杂。很多研究工作者[3,12,13,14]指出：

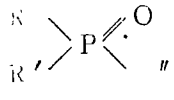
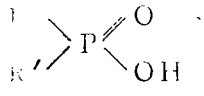
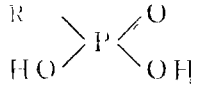
?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表3　　与磷原子直接相连的原子的种类、数目及其在周期表中的位置

类型	化合物	$\upsilon_{P=O}$, cm^{-1}	K, mdyn/Å	$\Sigma n^*/r^*$(或$\Sigma n/r$)	第三或第四周期原子的个数
Ⅰ	$OPCl_3$	1298	10.24	21.12	3
Ⅱ	$OP(NR_2)Cl_2$	1268	9.75	21.28	2
Ⅲ	$OP(NR_2)_2Cl$	1246	9.42	21.43	1
Ⅳ	$OP(NR_2)_3$	1210	8.77	21.59	0
Ⅰ	$OPCl_3$	1298	10.24	21.12	3
Ⅰ	$OPCl_2(SCH_3)$	1263	9.68	19.92	3
Ⅰ	$OPCl(SCH_3)_2$	1234	9.23	18.72	3
Ⅰ	$OP(SCH_3)_3$	1202	8.71	17.52	3
Ⅱ	$OPFCl_2$	1327	10.58	23.80	2
Ⅱ	$OP(OCH_3)Cl_2$	1300	10.17	22.75	2
Ⅱ	$OP(NR_2)Cl_2$	1268	9.75	21.28	2
Ⅱ	$OP(OCH_3)(SCH_3)_2$	1233	9.05	20.34	2
Ⅲ	OPF_2Cl	1358	10.99	26.48	1
Ⅲ	OPF_2Br	1344	10.74	25.57	1
Ⅲ	$OP(OCH_3)_2Cl$	1303	10.15	24.37	1
Ⅲ	$OP(OCH_3)_2SCH_3$	1262	9.38	23.17	1
Ⅳ	OPF_3	1418	11.89	29.16	0
Ⅳ	$OPF_2(NR_2)$	1346	10.75	26.64	0
Ⅳ	$OPF(NR_2)_2$	1258	9.58	24.11	0
Ⅳ	$OP(NR_2)_3$	1210	8.77	21.59	0

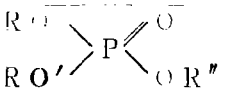
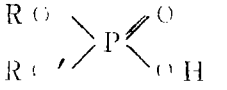
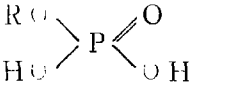
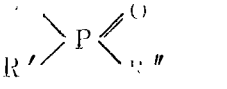
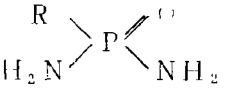
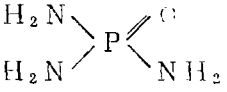
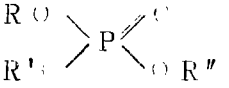
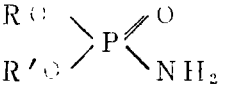
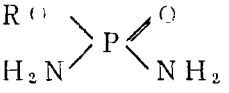
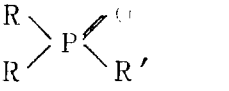
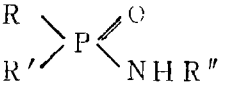
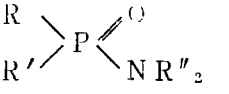
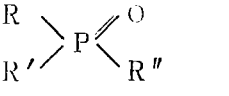
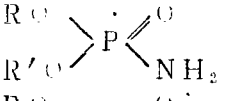
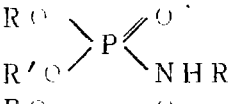
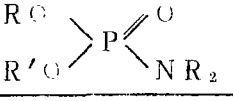
* 表中$\upsilon_{P=O}$及$K_{P=O}$的数据均引自文献[5]。

表4　　氢键对$\upsilon_{P=O}$的影响*

化合物	$\upsilon_{P=O}$, cm^{-1} (文献值)	$\upsilon_{P=O}$, cm^{-1} (计算值)	偏差$\Delta\upsilon_{P=O}$
	1150	1152	2
	1139	1201	62
	1150	1249	99

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

（续 表 4）

化 合 物	$\upsilon_{P=O}$, cm^{-1}（文献值）	$\upsilon_{P=O}$, cm^{-1}（计算值）	偏差 $\Delta\upsilon_{P=O}$
	1299[a]	1303	4
	1250	1302	52
	1250	1301	51
	1150	1152	2
	1163	1206	43
	1200[b]	1253	53
	1299[c]	1303	4
	1200	1280	80
	1176	1257	81
	1150	1152	2
	1156	1178	22
	1180	1180	0
	1299[a]	1303	4
	1220	1280	60
	1258	1281	83
	1274	1282	8

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表2

窗编号	震兆反应的地震区域	n_1^1	n_1^0	n_0^1	n_0^0	S	G	确定的异常标志线
$W1$	松平地区$M>6.5$	1	0	0	5	1.00	1.00	$M_S\geqslant3.0$地震活跃13月后平静13个月
$W2$	马边震区$M>5.5$	4	0	0	9	1.00	1.00	连续4个季度频次超过均值
$W3$	四川地区$M\geqslant5.5$	10	3	0	34	0.91	0.84	三月累积地震频次连续增加或减少达三个月
$W4$	甘孜—石棉—马边带$M\geqslant5.5$	6	1	1	22	0.81	0.81	小震丛出现后5个月内
$W5$	甘孜—道孚—马边带$M>5.5$	3	1	1	45	0.73	0.73	小震在$M_S\geqslant3.0$地震后3个月内
$W6$	甘孜—石棉、松潘—雅安带$M\geqslant6.0$	4	0	2	24	0.67	0.80	$M_S\geqslant3.0$级地震活跃后5个月内
$W7$	四川地区$M\geqslant6.0$	5	1	2	22	0.66	0.70	$M\geqslant3.5$地震后5个月内

表3

地震时间	参考地名	震级	震前有异常的窗口	R	△：表示$P\geqslant0.90$
1970. 9. 5.	壤　塘	5.5	$W3$	0.18	
1971. 8.16.	马　边	5.8	$W2$、$W3$、W5	0.47	△
1972. 9.27.	塔　公	5.8	$W3$、$W4$	0.33	
1973. 2. 6.	炉　霍	7.6	$W3$、$W4$、$W6$、$W7$	0.53	△
1973. 6.29.	马　边	5.5	$W2$、$W4$	0.33	
1973. 8.11.	黄　龙	6.2	$W7$	0.10	
1974. 5.11.	永　善	7.1	$W2$、$W3$、$W4$	0.51	△
1974. 9.23.	若尔盖	5.7		0	
1975. 1.15.	九　龙	6.2	$W4$	0.15	
1976. 8.16.	松　平	7.2	$W1$、$W3$、$W6$、$W7$	0.56	△
1976.11. 7.	盐　源	6.7		0	
1980. 2. 2.	木　里	5.8	$W3$、$W7$	0.28	
1981. 1.24.	道　孚	6.9	$W3$、$W4$、$W5$、$W6$、$W7$	0.64	△
1981. 5.22.	盐　源	5.7	$W3$	0.18	
1982. 6.16.	甘　孜	6.0	$W3$、$W4$、$W5$、$W6$	0.54	△

$$C=\frac{1}{2}\left[\left(\frac{n_1^1}{n^1}-\frac{n_1^0}{n^0}\right)+\left(\frac{n_1^1}{n_1}-\frac{n_0^1}{n_0}\right)\right]$$

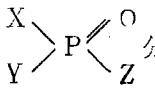
式中，　$n^1=n_1^1+n_0^1$，　$n^0=n_1^0+n_0^0$

$n_1=n_1^1+n_1^0$，　$n_0=n_0^1+n_0^0$

n_1^1为有异常有震数；n_1^0无异常有震数；n_0^1为有异常无震数；n_0^0无异常无震数。计算时时不以地震次数，而采用异常标志线对12.5年来各窗连续地震活动资料的时段数统计。在右边第一括号内是窗内小震活动异常对应地震率，第二括号内是地震对应异常率，C相当当于异常与地震的相关系数。文献6中推荐的顾氏评分方法相当于上式中的异常对应地震震率，即右边第一括号，一并列入表中，见表中S。显然，由于样本数少，地震事件少少，结果是粗略的供参考。

由上节分析已看出，一次地震前可能在几个应力集中点有反映，即距离不同的N个小小震活动窗出现的异常，反映的可能是一个地区的某一地震。为此，采用多窗口地震活动动异常与地震相关系数的确定方法。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

在分子中含有可能与P = O基团形成氢键的OH及NH_2、NHR等基团时，则P = O的频率会降低50—80cm^{-1}，与本文计算结果大致相符（表4）。我们的计算还表明：分子中的—OH键或—NH_2键的个数愈多，P = O频率的降低数也愈多。在-NH_2中的H若被一个R基取代时，则P = O频率的降低数较少，若被二个R基取代时，则P = O的频率基本上没有变化。因此，根据这种$\upsilon_{P=O}$值求算羟基或氨基的电负性分别为$X_{OH}=2.55$，$X_{NH_2}=2.64$，结果显然是偏低。Chackalackal等[15]认为羟基的化学行为类似卤素，其电负性应为3.4，这与我们从前（1965）计算结果：$X_{OH}=3.58$[6]接近。

六、外部因素对功能基P = O伸展振动吸收位置的影响虽不及内部因素那样显著，但是仍然十分密切。就同一种化合物而言，气态时，P = O伸展振动吸收频率最高，非极性溶剂的稀溶液次之，而液态或固态的吸收频率最低。这些因素都是使实验值与计算值产生偏差的主要原因。不过即使如此，却仍然可以看出$\upsilon_{P=O}$依赖于$\Sigma n/r$（或$\Sigma n^*/r^*$）的关系明显存在。因此，应用红外光谱法可以测求有机基团的电负性；当然，这种关系也可用于估算有机化合物（特别是那些在一般实验条件下不能用红外光谱仪测定其光谱的化合物）中的功能基的特征频率[16]。

结　　论

根据以上分析，可得如下结论：

1．有机磷化合物中P = O的特征吸收谱带不在单一频率上，而在一定的范围内。根据我们的计算为1150—1350cm^{-1}，这个范围与文献值一致。

2．P = O的红外吸收谱带的波数与三个取代基的电负性和$\Sigma n/r$或$\Sigma n^*/r^*$存在着线性关系：

$$\upsilon_{P=O}\times 10^{-2}=a\Sigma n^*/r^*+b$$

式中a、b为二个常数，其值与直接联结磷原子的原子的种类、数目以及它们在周期表中的位置有关。

分子的类型	a	b
（Ⅰ）类分子	0.2669	7.436
（Ⅱ）类分子	0.2716	8.220
（Ⅲ）类分子	0.1653	8.902
（Ⅳ）类分子	0.1502	9.130

3．以上线性关系可以用于测定有机基团的电负性或n/r或n^*/r^*；也可以用于估算有机化合物（特别是那些在一般实验条件下不能用红外仪测定其光谱的化合物）中某些功能基的特征频率。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

参 考 文 献

(1)Bellamy LJ: The Infrared Spectra of Complex Molecules 3rd ed, Chap 18,Chapman and Hall, London,1975

(2)Daasch LW and Smith DC: Anal Chem 23,853(1951)

(3)Bell, JV et al: J Am Chem Soc 76,5185(1954)

(4)陈文驹：化学学报31,29(1965)

(5)Goubeau J and Lentz A: Spectrochim Acta 27A,1703 (1971)

(6)袁汉杰：化学学报30,341(1964);31,536(1965)

(7)Szymaski HA: Theory and Practice of Infrared Spectroscopy Chap1, Plenum press, New York, 1964

(8)Gordy W et al: J Chem Phys 24,439(1956); Gordy W: ibid 14,305(1946)

(9)Thomas LC: J App Chem 198,1957

(10)徐光宪等：物质结构简明教程。第213页，高等教育出版社，1965年

(11)同(1)2nd ed, Chap 23,1958

(12)Thomas LC and Chittenden RA: Spectrochim Acta 20,467(1964)

(13)Emeleus HJ et al: J Chem soc 563,1955

(14)Benrett FW et al: ibid3598,1954

(15)Chackalackal SM and Stafford FE: J Am Chem soc 88,4823(1966)

(16)Ferguson LN: The Modern Structure Theory of organic Chemistry Chap 2, 5, Prentice-Hall, Inc, Englewood, Cliffs N J, 1963

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net