

CF₃

CLF₃
CLF

Раман
спект

Bep - 5312 - I

Schäfer K;
Wicke E.

1948

"Z. Electrochem"

1948, 205-209, 52

CF₃

1949

E. Jones,
T. Parkinson

R. Murray

J. Kirby-Smith

Phys. Rev. 76, 172

У.К. и раман спект CF₃

Beis II, 46.

I-2173

1949

ClF₃ (V e.)

Jones E.A., Parkinson T.F., Murray R.B.

J. Chem. Phys., 1949, 17, 501-502.

The infrared and Raman spectra of chlorine trifluoride.

Ch. A., 1949, 732Idf

10



1952

ClF₃

Smith D.F.

u-b creep

AEC

K940, 14p

(October 1952)

I-2167

ClF_3 (V), S)

1952

Weber A., Ferigle S.M.

J. Chem. Phys. 1952, 20, 1497.

"Thermodynamic properties of chlorine trifluoride".

C.A., 1952, I0838f

10



✓
Ø

I-2169

1953

ClF₃ (V) Cl-F₂ < FClF

Burbank R.D., Bensey F.N.

J. Chem. Phys., 1953, 21, N 4, 602-608
(AH2A.)

The structures of the interhalogen compounds. I. Chlorine trifluoride at -120°C.

PX, 1954, N 7, 21319.

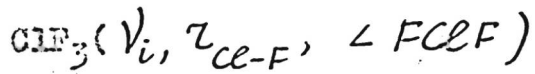
to



~~AI~~

I-2184

1953



Smith D.F.

J. Chem. Phys., 1953, 21, N 4, 609-614
/ann./

The microwave spectrum and structure
of chlorine trifluoride.

PX, 1954, N 23, 49418.

10



~~10~~

1955


CF3

I-7055-691
B99-5506-I

W. H. Evans.

T. R. Munson. D. D. Wagman.

J. Res NBS 55, 147-64

Термодин. св-ва ряда галоген-
содержащих соединений. Теплота
и своб. энергии образ. и
термодин. функции гелиев. газа
для CF3: рассчитана от 0°K
до высоких T° . Приводятся
спектростоп  постоянных.
Обсуждаются исходные данные.

Ch. Abst
N17, 1956.

CF_3

¹⁹⁵⁶
Claassen H.H., Malm J.Y., Weinstock B.

BF_3

Spectrochim acta, 1956, 8, 297

колебам енерг CF_3 и BF_3

Ир. соодиг.



СР₃

Dowling J.M., Gold P., Meister A.G. 1957

J. Mol. Spectroscopy I, 265

Расчет вращ. постоянных постоянных
для асимметричных молекул NH_3

1-2/70

ClF_3 (V_i, S и спектры) в журнале I958

BrF (V_i, S и спектры) в журнале

Claassen H.H., Weinstock B., Malm J.G.

J.Chem.Phys., 1958, 28, N 2, 285-289

()

Vibrational spectra and thermodynamic properties of ClF_3 and BrF_3 .

PA, 1958, 59894

БФ-5172-1

Б

5-2809

om. 5578-I

1958

JF₅, BrF₅, BrF₃, ClF₃, JF, JCl,

JBr, BrF, BrCl, ClF

Irsa A.P., Friedman L.,

J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 6, N 2,
77-90 (англ.)

Масс-спектры галогенфторидов.

3x

PX, 1959, N 7,
22188

✓φ

1959

ClF₃

Searcy A. W.

BrF₃

J. Chem. Phys., 1959, 31, 1

BrF₃

Исследование изомерных форм

связи

и углов между связями при ко-

валентных молекулах и их

связи с другими молекулами и их

между

на основании спектроскопических

данных

данных исследованы углы между

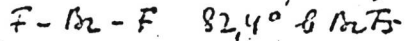
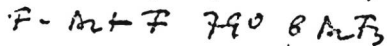
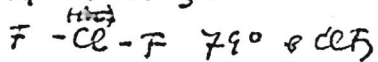
углами между связями при молекулах

и их, углы между связями между

молекулами. 5-10 или 6-10 валент-

ными электронами парамагнитными, из ко-

молекула по методу валентных связей - а lone pair.
 гибридная орбитальная структура описывается и
 непрерывно. углы 90° в Br I Br^- , Cl I Cl^- ,
 I_2 , IO_2F_2^- , ClF_3 , BrF_3 , SeF_4 , TeCl_4 , I Cl_4^- ,
 BrF_4^- и BrF_5 .



1960

исход.
расшир
результ

Murrell J. N.,
J. Chem. Phys., 1960, 32, 767.
Косвенные измерения
энтальпии
гидрида - CF_3

CF₃ C.F. Cullis, C.B. Baddiel
J. Chem. Soc., 1961, 12, 5449

1961

Peampul CF₃ e CH₄ b
nyokoi pge.

1961

ClF_3

Gillespie R.J.

Can. J. Chem., 39, 318

Длины связей и углы между связями в октаэдрических, тригонально-бипирамидальных и связанных с ними молекулах переходных элементов.

ClF_3

Oka T., Morino Y.

1962

Урагу.
гефел

Proc. Intern. Symp. Mol.
Struct. Spectry, Tokyo 1962,
(C 310), 4 pp.

Inertia defect.

(see. H_2CO)

B9-XI-2135

1963

CF₃

масовые
коэффициенты
 γ_i

Force-constant calculations. V. In-plane vibrations of chlorine trifluoride, ClF_3 . D. A. Long and D. T. L. Jones (Univ. Coll., Swansea, Wales). *Trans. Faraday Soc.* 59, 273-5(1963); cf. *CA* 58, 13313a; 59, 3434g. A 4-const. Urey-Bradley-Sim-anouti force field was detd. from the 5 observed in-plane frequencies for ClF_3 by using a computer program. The observed frequencies were ν_1 , 751; ν_2 , 528; ν_3 , 326; ν_4 , 703; and ν_5 , 434 cm^{-1} . These are unambiguously assigned to characteristic group vibrations. Two of the Cl-F bonds are longer than the 3rd, and the ratio of the U.-B.-S. const. for the 2 types of bonds are inversely proportional to the 6th power of the bond lengths.

C.A. 1963. 59. 6

57857

~~Администр.~~

~~Восход~~

CF₃

Силы

и углы

и

17 Б95. Вычисления силовых постоянных. Часть 5. Плоские колебания трифторида хлора ClF₃. Long D. A., Jones D. T. L. Force constant calculations. Part 5. In-plane vibrations of chlorine trifluoride ClF₃. «Trans. Faraday Soc.», 1963, 59, № 2, 273—275 (англ.)

Данные по длинам связей, валентным углам и частотам ClF₃ использованы для вычисления 5 силовых постоянных в системе Юри—Бредли—Симаноути. По этим силовым постоянным определены 6 силовых постоянных в валентно-силовой системе. На основании расчета смещений атомов в декартовых координатах частота 751 см⁻¹ отнесена к вал. кол. короткой связи Cl—F, 528 см⁻¹ — к симм. вал. кол. двух других связей, 326 см⁻¹ — к симм. деф. кол. угла FClF, 703 см⁻¹ — к асимм. вал. кол. длинных связей и 433 см⁻¹ — к деф. кол. FClF. Вычислено также распределение потенциальной энергии по связям и углам в каждом нормальном колебании. Часть 4 см. РЖХим, 1964, 7Б234. М. Ковнер

1963

17-1964



ж. 1964. 17

ВФ-ХI-2135

1963

CF₃

расчет
сил
постоянных

ВЗ Д90. Расчет силовых постоянных. Ч. 5. Плоские колебания трифтористого хлора ClF_3 . Long D. A., Jones D. T. L. Force constant calculations. Part 5. In-plane vibrations of chlorine trifluoride ClF_3 . «Trans. Faraday Soc.», 1963, 59, № 2, 273—275 (англ.)

Из спектральных данных рассчитаны 4 коэф. потенц. функции Юри—Брэдли для плоских колебаний ClF_3 . Вычислены также постоянные потенц. энергии для модели валентных сил. Даны интерпретация частот колебаний и распределение потенц. энергии по колебаниям. Одна связь Cl—F короче остальных. Найдено, что величины валентных постоянных пропорциональны r^{-6} , где r — длина соответствующей связи Cl—F. Ч. 4 см. РЖФиз, 1964, 2Д215. У. Зирнит

ф. 1964. 30

СВ F₃

сис. пост.
структура

17 Б94. Дефект инерции. Часть III. Дефект инерции и плоская структура четырехатомных молекул. Ока Takeshi, Morino Yonezo. Inertia defect. Part III. Inertia defect and planarity of four-atomic molecules. «J. Molec. Spectrosc.», 1963, 11, № 5, 349—367. (англ.)

Для молекул типа формальдегида составлены матрицы, связывающие декартовы координаты с естественными колебательными координатами. Через элементы этих матриц и формы колебаний выражаются элементы матрицы постоянных кориолисова взаимодействия. Приводятся таблицы силовых постоянных молекул H_2CO , F_2CO , Cl_2CO , Br_2CO , $CINO_2$, использованных для вычисления форм колебаний. Для этих молекул получены численные значения всех кориолисовых постоянных. Приближенные значения кориолисовых постоянных использованы для вычисления дефектов инерции молекул FNO_2 , ClF_3 , BrF_3 .

1963

11-1001-IV
1001-1001

Гиб

ж. 1964. 17

17

Сопоставление вычисленных и опытных значений дефектов инерции позволяет заключить, что все исследованные молекулы, кроме ClF_3 , являются плоскими. Получена ф-ла для дефекта инерции молекулы, обладающей симметрией C_s . По этой ф-ле предвычислены дефекты инерции 12 молекул. На основании анализа микроволнового спектра нитрилхлорида определены все мол. постоянные этого соединения. Сообщение II см. РЖХим, 1962, 22Б63. М. Ковнер

1963

ClF₃TeCl₄

Suzuki

Determination of the most stable molecular configurations by the method of maximum overlap. V. M. Volkov and M. E. Dyatkina. *Zh. Strukt. Khim.* 4(5), 728-33(1963). The method of max. overlap was developed for mols. of the type MX₄. Overlap matrixes for every mol. configuration allowed by group theory were formed. Each matrix element took both σ and π bonding into account. Each matrix was then multiplied by its transpose, and the sums of the sq. roots of the resulting matrix elements were formed. The matrix having the largest sum was taken to correspond to the most stable configuration. The method was applied to ClF₃ and TeCl₄. The most stable configuration was the one of the lowest symmetry. George V. Nazarov

C.A. 1964. 60. 4
3506 f

+ 2 wj

X

CF₃

1963
№ 7 Б49. Определение наиболее устойчивых конфигураций молекул методом максимального перекрывания. Волков В. М., Дяткина М. Е. «Ж. структурн. химии», 1963, 4, № 5, 728—733

Метод максим. перекрывания применен для определения наиболее устойчивой конфигурации молекул типа MX_k . Под наиболее устойчивой конфигурацией понимается такое расположение лигандов вокруг центрального атома, при котором перекрывание всех валентных орбит атома М с валентными орбитами лигандов наибольшее. В качестве примера рассмотрены конфигурации молекул ClF_3 и TeCl_4 . Для ClF_3 наиболее устойчива Т-образная конфигурация (симметрия C_{2v}), а для TeCl_4 — конфигурация с симметрией C_{2v} , что соответствует эксперим. данным. Показано, что при нахождении конфигурации, отвечающей наибольшему перекрыванию, необходимо рассматривать обязательно σ - и π -связи.
Резюме авторов

X. 1964. 4

ClF_3

Purushothaman C.

1964

Proc. Indian Acad. Sci.,
1964, A60, no 6, 431.

Средние атомные углы
комбинаций SeO_3 и ClF_3



(ан. SeO_3)

ClF₃

K₂

✓ 22 Б36. Молекулярное силовое поле трифторида хлора. Pillai M. G. Krishna, Ramaswamy K., Pichai R. Molecular force field for chlorine trifluoride. «Austral. J. Chem.», 1965, 18, № 3, 261—270 (англ.)

1965

Для молекулы трифторида хлора принята тригон. бипирамидальная модель с двумя неподделенными парами электронов атома хлора в экваториальных положениях. Элементы матрицы кинематич. коэф., соответствующие электронам, обращаются в бесконечность и вычеркиваются из полной матрицы. Модифицированная потенциальная функция Юри — Бредли включает силовые постоянные взаимодействия неподделенных электронов с атомом хлора. С помощью ряда преобразований эти силовые постоянные включаются в силовые постоянные естественных колебательных координат и координат симметрии, имеющих вид сложных линейных комбинаций. По опытным значениям частот определены численные значения 9 силовых постоянных в координатах симметрии, 6 силовых постоянных в естественных колебательных координатах и 6 силовых постоянных функций Юри — Бредли. Найдены соотношения между силовыми постоянными взаимодействия неподделенных пар электронов между

ж. 1965. 22

1965

CF₃
сферическая
сим. инф.

10 Д200. Молекулярное силовое поле трифторида хлора, Pillai M. G. Krishna, Ramaswamy K., Pt. chai R. Molecular force field for chlorine trifluoride. «Austral. J. Chem.», 1965, 18, № 3, 261—270 (англ.)

Для молекулы трифторида хлора принята тригональная бипирамидальная модель с двумя неподеленными парами электронов атома Cl в экваториальных положениях. Элементы матрицы кинематич. коэф., соответствующие электронам, обращаются в бесконечность и вычеркиваются из полной матрицы. Модифицированная потенц. ф-ция Юри — Брэдли включает силовые постоянные взаимодействия неподеленных электронов с атомом Cl. С помощью ряда преобразований эти силовые постоянные включаются в силовые постоянные естественных колебательных координат и координат симметрии, имеющих вид сложных линейных комбинаций. По



ф. 1965. 102

опытным значениям частот определены численные значения 9 силовых постоянных в координатах симметрии, 6 силовых постоянных в естественных колебательных координатах и 6 силовых постоянных ф-ции Юра — Брэдли. Найдены соотношения между силовыми постоянными взаимодействия неподделенных пар электронов между собой и с электронами связи. Полученные величины согласуются с вычисленными на основании водородно-электронной потенц. ф-ции. Отталкивательные взаимодействия между экваториальными парами электронов связи очень малы.

М. Ковнер

1966

CF₃

10 Д102. Электронное строение трифторида хлора: приближенный самосогласованный МО ЛКАО-расчет. Manne Rolf. The electronic structure of chlorine trifluoride: an approximate MO-LCAO-SCF calculation. «Theoret. chim. Acta», 1966, 6, № 4, 312—319 (англ.; рез. нем., франц.)

электрон.
строение
молекулы

В рамках метода самосогласованных МО ЛКАО рассчитано электронное строение молекулы CF₃. В базисе, образованном из самосогласованных ф-ций основных состояний атомов, учитывались только *s*- и *p*-валентные орбитали. Расчеты были проведены для 12 плоских конфигураций симметрии C_{2v} , где при постоянной длине всех связей Cl—F (3,123 ат. ед.) валентные углы

оп. 1967. 10

($\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$) менялись от 60° до 120° . Минимум энергии молекулы найден при $\alpha_0 = 79,2^\circ$, в то время как при симметричной конфигурации (D_{3h} , $\alpha = 120^\circ$) энергия выше на 0,35050 ат. ед. Рассчитанное значение деформационной силовой постоянной $\tau_0 = 2,5$ мдн/Å (опытные значения $\alpha_0 = 87,0^\circ$ и $\tau_0 = 0,69$ мдн/Å). Заселенности перекрытия нечувствительны к величине α и указывают на заметное смещение электронной плотности к атомам F. Автор заключает, что включение $3d$ -орбит атома Cl не существенно для определения валентных углов в молекуле ClF_3 , однако для точных расчетов других характеристик, в особенности электронного спектра, желательно расширение орбитального базиса. Е. М. Шусторович

CF₃

1966

структура

20 Б38. Электронное строение трифторида хлора: расчет в приближении МО-ЛКАО-ССП. Manne Rolf. The electronic structure of chlorine trifluoride: an approximate MO-LCAO-SCF calculation. «Theoret. chim. Acta», 1966, 6, № 4, 312—319 (англ.; рез. нем., франц.)
В рамках метода МО-ЛКАО-ССП рассчитано электронное строение молекулы CF₃. В базисе, образованном из ССП-функций основных состояний атомов, учитывались только *s*- и *p*-валентные орбиты. Расчеты были проведены для 12 плоских конфигураций симметрии C_{2v} , где при постоянной длине всех связей Cl—F (3,123 ат. ед.) валентные углы ($\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$) менялись от 60 до 120°. Минимум энергии молекулы найден при $\alpha_0 = 79,2^\circ$, в то время как при симметричной конфигура-

л. 1967. 20

ции (D_{3h} , $\alpha = 120^\circ$) энергия выше на 0,35050 ат. ед. Рассчитанное значение деформационной силовой постоянной $\tau_0 = 2,5$ мдин/А (опытные значения $\alpha_0 = 87,0^\circ$ и $\tau_0 = 0,69$ мдин/А). Популяции перекрытия нечувствительны к величине α и указывают на заметное смещение электронной плотности к атомам F. Автор заключает, что включение $3d$ -орбит атома Cl не существенно для определения валентных углов в молекуле ClF_3 , однако для точных расчетов других характеристик, в особенности электронного спектра, желательно расширение орбитального базиса.

Е. М. Шусторович

F₃ Cl(2) XIV-26, a"

1966

Müller A., Nagarajan G.,

et al. *J. Phys. Chem.*, 1966,
N 1-2, 113-126.



ClF₃

1966

69098t The electronic structure of chlorine trifluoride. An approximate M.O.-L.C.A.O.-S.C.F. calculation. Rolf Manne (Univ. of Florida, Gainesville). *Theor. Chim. Acta* 6(4), 312-19- (1966) (Eng). Calcns. were performed on ClF₃ using an approxn. scheme previously developed (CA 66, 32051w). Only valence shell *s* and *p* orbitals are used in the basis. The T-shaped nuclear configuration can be satisfactorily explained without the use of Cl 3*d* orbitals. The calcd. charge distribution is similar to that postulated by the Gillespie and Nyholm model (CA 52, 5181*d*) but with excess electronic charge on the F atoms. 26 references.

RCTC

C.A. 1967. 66. 16

CF_3

Venkateswarlu K., 1966
Pureshathamam C.

Acta phys. polon., 30, N 5, 801.

Обобщенные средние: асимме-
туды и, постоянные ко-
эффициенты для BBr_2H , BBr_2H
и CF_3 .

(см. BBr_2H) III

CF_3

Ср. асиммет.
колебаний

Müller A., Nagarajan G. 1984

Z. Phys. Chem., (DDR), 235,
N 1-2, 113.

Средние асимметричные
колебания в кельмо-
рох моль-еат и иона
тепа ZXY_2 симмет-
рии C_{2v} .
(см. CF_2O) III

ClF₃

1967

44294g Quadrupole coupling constants in chlorine trifluoride and bromine trifluoride. L. C. Gupta (Tata Inst. Fundamental Res., Bombay). *Ind. J. Pure Appl. Phys.* 5(10), 437-8(1967) (Eng). The quadrupole coupling consts. of ³⁵Cl in ClF₃ and of ⁷⁹Br in BrF₃ have been analyzed in terms of valence bond structure of the mols. by using the Townes and Dailey theory. The ionic character of Cl-F bond in ClF₃ is 0.37 and that of Br-F bond in BrF₃ is 0.49. RCXZ

+1

C.A. 1968. 68. 10.



CF₃

Blauer J. A. u gp.

1969

J. Phys. Chem.,

73, N8, 2683

D.

(Cell. CF₂) I

III

SiF_2 , SiF_4 , PF_3 , PF_5 , SF_4 , SF_6 , ClF_3 , ClF_5 14 11 13 1968

ClF_3 , ClF_5 (cont. uscf.)

XII 525

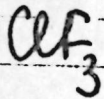
Brown R.D., Peel J.B.,

Aust. J. Chem. 1968, 21(10), 2361-5

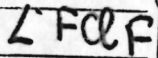
Urey - Bradley potential constants
for second-row fluorides. 12 6

W. J. Chem. Phys. 1969, 50, 6699 b

parent (De, cur. voc, vi) $\text{SiF}_2; \text{SiF}_4;$
 $\text{PF}_3; \text{PF}_5; \text{SF}_2; \text{SF}_4; \text{SF}_6; \text{ClF}; \text{ClF}_3; \text{ClF}_5;$
 $\text{ClF}_5;$ Brown R.D., Peel J.B., Austral
J. Chem., 1968, 21, N11, 2605. 2615
V&SFC - no studies of molecules
containing atoms from the second
row of the periodic table. Properties
of the ~~fluorides~~ fluorides of silicon,
phosphorus, sulphur and
chlorine for a minimal basis
set.



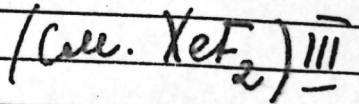
консолидации



Garin R. M.

1989

J. Chem. Educ., 46 (7),
413.



1970

Вариант Эн. 7

НСФ₂
или на об.

Z. Naturforsch. A., 1970,

среднекв
колеб.
колеб.

25, (8/9), 1292.

(Сел. P-D-Hal) III

ZXY_2	TOK	$u(XY)$	$u(XZ)$	$u(Y...Y)$	$u(Y...Z)$
FClF ₂	298,2	a 0,0493	0,0450	0,085	0,064
		b 0,0505	—	0,077	—
		c 0,0495	0,0473	—	0,067
		d 0,0466	0,0435	0,070	0,059
		e 0,0476	—	0,066	—
		f 0,0471	0,0425	—	0,060

CF₃

1970

Cristy, Stephen S.;
et al.

"Int. J. Mass Spectr. Ion Phys"
1970, 5, n 3-4; 309-17.

"Mass spectra..."

(cc. FNO; III)

BP-801-XI

1970

118056d) Laser-Raman spectroscopy applied to the structural investigation of chlorine trifluoride and bromine trifluoride. Drifford, Maurice; Martin, Dominique; Bougon, Roland (Dep. Phys.-Chim., C.E.N. Saclay, Gif-sur-Yvette, Fr.). *Rev. Chim. Miner.* 1970, 7(6), 1069-86 (Fr). Anal. of the laser excited Raman spectra of ClF_3 and BrF_3 at room temp. to -120° indicate that dimers are present in the liqs., and that ClF_3 has a solid phase which exists at -75 to -82° and which is intermediate in form between the liq. phase and the low temp. phase ($< -82^\circ$). The intermediate phase has 2 mols. per unit cell; each mol. has C_s point symmetry in a C_{2v} space group. The low-temp. phases are orthorhombic with $Z = 4$. The low-temp. ClF_3 unit cell contains 2 dimers which interact very weakly; ClF_3 has C_{2v} point symmetry in a D_{2h} space group. No intermediate phase and no dimerization was obsd. in solid BrF_3 ($< +8^\circ$) which has C_s point symmetry in a C_{2v} space group as previously detd. from crystallographic data by R. D. Burbank (1957). FBJF

ClF₃срѣдн.
срѣдн.

+1



C.A. 1971. 74. 22

ClF_3

V_i

1) 6 Д403. Применение лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния для изучения структуры ClF_3 и BrF_3 . Drifford Maurice, Martin Dominique, Bougon Roland. Spectroscopie Raman-laser appliquée à l'étude structurale de ClF_3 et BrF_3 . «Rev. chim. minér.», 1970, 7, № 6, 1069—1086 (франц.; рез. англ., исп., нем.)

Исследованы спектры комб. рас. ClF_3 (I) и BrF_3 (II) в твердом и жидком состояниях в интервале т-р от комнатной до $-120^\circ C$. Показано, что в жидкой фазе I и II существуют в виде димерных ассоциатов. В твердом состоянии спектр II согласуется с симметрией молекулы C_s в пространственной группе C_{2v} . Для I в интервале т-р $-75^\circ \div -82^\circ C$ существует промежуточная фаза, кристаллографич. форма которой обсуждается. При дальнейшем понижении т-ры I переходит в кристаллографич. форму с симметрией молекул C_{2v} в пространственной группе D_{2h} . Приведены спектры и таблицы частот. Подробно обсуждается отнесение полос к типам и классам симметрии. Библ. 14. Э. В. Б.

1970

XI

108

ClF

09. 1971.

67



(+1)

X

1970

ClF₃;
ClF₆⁺
ClF₄⁺
ClF₄⁻
ClF₆⁻
нб. мех.
парет

(70019u) Nonempirical variant of the method of zero differential overlapping of MO LCAO [developed by Santry-Segal-Pople] for calculating polyatomic molecules. Klimenko, N. M.; Dyatkina, M. E. (Mosk. Inst. Tonkoi Khim.-Tekhnol. im. Lomonosova, Moscow, USSR). *Zh. Strukt. Khim.* 1970, 11(3), 567-70 (Russ). In the suggested variant of zero differential overlap for polyat. mols. ABC..., all matrix elements, except H_{aAbB} , are calcd. nonempirically. Matrix H_{aAbB} for each at. pair is obtained from the corresponding fragments AB, AC,... by the scheme of complete neglect of diat. differential overlap. It was possible to obtain unielectron levels of diat. mols. with an error of ≤ 0.03 by using only a single value of the resonance integral β_{AB} which is common to all AO. Thus the values obtained for β_{Cl-F} and β_{F-F} may be used for the calcn. of mol. ClF₃, ClF₆⁺, ClF₄⁺, ClF₄⁻, ClF₆⁻, etc., since the interradii distance R_{Cl-F} in an analogous series changes little. GBJR



(+) однесен



C.A. 1970. 73. 14

ClF₃

V_i

399-XI-1096

1970

(114074h) Chlorine difluoride free radical. Mamantov, Gleb; Vickroy, D. G.; Vasini, E. J.; Maekawa, T.; Moulton, M. C. (Dep. of Chem., Univ. of Tennessee, Knoxville, Tenn.). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1970, 6(8), 701-2 (Eng). The synthesis of the 1st neutral free radical contg. solely Cl and F, the ClF₂ radical, is reported. This species was prep'd. by photolyzing (2800-4200 Å) mixts. of ClF:F₂:Ar or ClF:F₂:N₂ (typical ratios of 1:10:100 or 1:5:300), on a CsI window cooled to 15°K. Photolysis results in the appearance of the strongest ir band of ClF₃ (ν_4 at $\sim 665\text{ cm}^{-1}$ in the matrix) and a band at 575 cm^{-1} (N₂ matrix; in A the corresponding band is obsd. at 570 cm^{-1}). Warmup of the sample above 30°K causes a gradual decrease of the 3 bands accompanied

by a concurrent growth in the absorbance of the 665 cm^{-1} band (due to ClF₃). At $\sim 50^\circ\text{K}$ the 575 cm^{-1} band disappears completely. The decay of ClF₂ at higher temps. can be explained by reaction with F to give ClF₃ or the disproportionation of ClF₂ to give ClF and ClF₃. Peter Coad

(+1)

⊗

C.A. 1970-73 22

1970

ClF_3 (gas)

18 Б216. Инфракрасный спектр и спектр комбинационного рассеяния ClF_3 и BrF_3 . Selig H., Claassen H. H., Holloway J. H. Infrared and Raman spectra of SIF_3 and BrF_3 . «J. Chem. Phys.», 1970, 52, № 7, 3517—3521 (англ.)

Получены ИК-спектры (начиная с $\sim 70 \text{ см}^{-1}$) и спектры КР ClF_3 и BrF_3 в газ. состоянии. Спектры КР возбуждались линией $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ аргонового лазера мощностью 0,5 вт и регистрировались фотоэлектрически с использованием схемы счета фотонов, в спектрах КР выполнены поляризац. измерения. Произведено отнесение наблюдаемых частот к различным типам колебаний, молекулам приписана симметрия C_{2v} , полносимм. колебания имеют частоты $752,1 \text{ см}^{-1}$, $529,3 \text{ см}^{-1}$ и 328 см^{-1} для ClF_3 и 675 см^{-1} , 552 см^{-1} и 242 см^{-1} для BrF_3 . А. Бобров

ИК-спектр
КР

v_1

(+1)

X. 1970. 18

(X)

1970

ClF_3

5116279D Infrared and Raman spectra of ClF_3 and BrF_3 .
Selig, Henry; Claassen, Howard H.; Holloway, J. H. (Chem.
Div., Argonne Nat. Lab., Argonne, Ill.). *J. Chem. Phys.* 1970,
52(7), 3517-21 (Eng). The ir and Raman spectra of the inter-
halogens ClF_3 and BrF_3 have been studied in the vapor phase.
Frequencies for the σ fundamental vibrations of each mol. have
been assigned based on C_{2v} symmetry. For ClF_3 the frequencies
are 752.1, 529.3, and 328 (α_1); 702 and 442 (b_1); and 328 (b_2)
 cm^{-1} . For BrF_3 they are 675, 552, and 242 (α_1); 612 and 350
(b_1); and 242 (b_2) cm^{-1} . RCJQ

v_i

UK -

Raman -
memor

C.A. 1970. 22. 22

papers. rev. esp. p. cur. n. n. n.
(F₂, Cl₂, Br₂, I₂, ClF, BrF, JF, BrCl, JCl,
JBr, ClF₃, BrF₃, JF₃, ClF₅; BrF₅; JF₅
JF₇, BrF₇, ClF₇) XI - 1492

1492

Deb B. M., Coulson C.A.,
J. Chem. Soc., 1971, A, N 8, 958-70

(CP)

10

PK 71

6. 

ClF₃

Вар-805-XI

1971

7 Д380. ИК-спектры ClF₃, BrF₃ и BrF₅, изолированных в матрицах. Механизм фторного обмена в жидких ClF₃, BrF₃, SF₄. Frey Raymond A., Redington Richard L., Aljibury A. L. Khidir. Infrared spectra of matrix-isolated ClF₃ and BrF₅; fluorine exchange mechanism of liquid ClF₃, BrF₃, and SF₄. «J. Chem. Phys.», 1971, 54, № 1, 344—355 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения ClF₃, BrF₃, BrF₅, изолированных в матрицах из Ar, Ne, N₂ в области 800—33 см⁻¹. Обнаружены полосы поглощения, соответствующие всем фундаментальным колебаниям молекул, а также поглощение димеров. Мультиплетная структура полос объяснена изотопными эффектами и существова-

+6

оп. 1971

79

+3



нием различных центров захвата. Проведено сравнение колебательных спектров ClF_3 , BrF_3 , BrF_5 и SF_4 . Предложены геометрич. структуры димеров $(\text{ClF}_3)_2$, $(\text{BrF}_3)_2$ и $(\text{SF}_4)_2$ с двумя фторными мостиками. На основании этих структур сделана попытка объяснить механизм фторного обмена, наблюдаемого в жидких ClF_3 , BrF_3 и SF_4 . Рассчитаны силовые постоянные для ClF_3 и BrF_3 . Библ. 24.
Ю. М. Л.

ClF₃

B9P-803-XI

1974

(6371z) Infrared spectra of matrix-isolated ClF₃, BrF₃, and BrF₅; fluorine exchange mechanism of liquid ClF₃, BrF₃, and SF₄. Frey, Raymond A.; Redington, Richard L.; Aljibury, A. L. Khidir (Dep. Chem., Texas Technol. Univ., Lubbock, Tex.). *J. Chem. Phys.* 1971, 54(1), 344-55 (Eng). The infrared spectra of matrix-isolated ClF₃, BrF₃, and BrF₅ have been investigated in the region from 800 to 33 cm⁻¹. All 6 fundamentals have been obsd. in Ar and N₂ matrices for ClF₃ and BrF₃, which are planar T-shaped mols., and most of them in a Ne matrix. The 2 lowest-frequency fundamentals, which could not be sep'd. in the gas-phase spectra (H. Selig, H. H. Claassen, and J. H. Holloway, 1970) are clearly visible in the matrix-isolation spectra. Both mols. show only small gas-matrix frequency shifts, and multiplet structure for both mols. suspended in Ar matrices may be understood in terms of isotope and matrix site effects. Several absorption bands found at low matrix-isolation ratios are attributed to dimers and a tentative partial vibrational assignment is presented.

10
ClF₃

(12)

C.A. 1974. 74. 6



Similar dimer structures are assumed for both substances. The structure seems best represented with 2 F bridges formed by using the long-bond F atoms. The structure is favored by the x-ray and NMR data. Re-evaluation of the spectra data for SF₄, and comparison with ClF₃, suggest reversing the literature assignments of the antisymmetric axial and equatorial S-F stretching vibrations for the SF₄ monomer. Then consistent exptl. agreement between the closely related ClF₃ and SF₄ mols. ensues and analogous structures for the matrix-isolated dimers follow. Considered as transient liq.-state species, the dimers demonstrate a highly likely F exchange mechanism involving an intermol. transfer of the bridging F atoms that can account for the exchange of nonequiv. F atoms which is obsd. in the liq. state for these systems. The vibrational frequencies of ClF₃, SF₄, BrF₃, and BrF₅ are compared and force consts. are calcd. for ClF₃ and BrF₃.

RCJQ

1941

CF_3

Мамаретов Т., и др.

У. Черн. Респ.

1941, 54, 8, 3419.

целл.

применен

в мапузе

(N_2 и Ar)

(Сел. CF_2) III

Сл. 3

D_3h ,
м. и.,
авт. наст.

6 Б89. Молекулярное силовое поле интергалогидных соединений. III. Трехфтористые хлор и бром. Ramaswamy K., Muthusubramanian P. Molecular force field for interhalogen compounds. III. Chlorine and bromine trifluorides. «J. Mol. Struct.», 1971, 9, № 1—2, 193—196 (англ.)

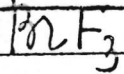
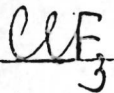
Из лит. данных для частот колебаний и структурных параметров вычислены силовые постоянные наиболее общего силового поля и модифицированного поля Юри-Бредли молекул ClF_3 и BrF_3 (симметрия C_{2v}), а затем средние амплитуды колебаний, постоянные центробежного искажения и постоянные кориолисова взаимодействия этих молекул. Рассмотрена корреляция между валентной силовой постоянной f_{X-F} и длиной связи r_{X-F} в ряду интергалогидных соединений. Сообщ. II см. РЖХим, 1971, 12Б202. М. Р. Алиев

РЖХ, 1972, № 6

(+1) 18

1971

1971



(anal.
work.)

39381u Molecular force field for interhalogen compounds.

III. Chlorine and bromine trifluorides. Ramaswamy, K.; Muthusubramanian, P. (Dep. Phys., Annamalai Univ., Annamalai Nagar, India). *J. Mol. Struct.* 1971, 9(1-2), 193-6 (Eng).

The X-F axial stretching and equatorial stretching force consts. (in mdynes/Å), resp., are: ClF₃, 3.1889, 3.9351; BrF₃, 3.2729, 4.0447. For both ClF₃ and BrF₃, the repulsive force consts. increase in the order: $f(F'F) < f(eF) < f(eF') < f(ee)$, where F' = axial F atom, F = equatorial F atom, e = lone electron pair. The mean square vibrational amplitudes, the rotational distortion consts., and the Coriolis coupling consts. are given for ClF₃ and BrF₃. The calcns. were done by a previously described method (R. and M., 1970-71).

C.A. 1972. 76. 8

ClF_3

Breeze A.; и другие.

1972

"J. Chem. Soc. Far. Trans"

1972, Part 2, 68, N12, 2144-49.

Электронное спектры
фторидов хлора.

● (см. ClF ; III)

ClF_2 ; FCl_2F ; ClF_3 ; $\text{ClF}(\text{Di})$ xi 3186 1972

Clarke M. R. Fletcher W. H., Maman-
tor G., Vasini E. J., Vickroy D. G.,

J. Nucl. Chem. Lett., 1972, 8,
N7, 611-23 (amu.)

Chlorine-fluorine system at low
temperatures. Infrared spectra
of new chlorine-fluorine
species. 8 - J. Nucl. Chem. Lett., 1972, 8, 1687

СЛ⁷₃

Записки О. П., ее гр.

1972

(гит.
мощ.)

"Ис. струсим. химия",
1972, 13, N 5, 962-64,

(см. СЛ⁷, III).

ClF ; ClF_3 ; BrF ; BrF_3 (I, Vi, u. n., Ei) 1972

DeKock R. Z., Higginson B. R., Lloyd
D. R., Breeze A., Cruickshank A. W. J.,
Armstrong D. R. (X 3180)
Mol. Phys., 1972, 24, N5, 1059-1072 (ans.)

Photoelectron spectra of halides.

V. Experimental and theoretical
study of the electronic structures
of ClF , ClF_3 , BrF and BrF_3 .

Proc Chem, 1973, 9532 6 10 (p) 10

ClF₃

1972.

3 Д122. Обобщенный метод максимального перекрытия. Kvasnicka V., Laurinc V., Hubac I. Generalized theory of maximum overlap. «Collect. Czech. Chem. Commun», 1972, 37, № 8, 2490—2496 (англ.)

метод
орбит.

Предлагается метод построения оптимальных по перекрытию гибридных орбиталей для молекул типа $MX_1X_2\cdots X_k$, содержащих орбитали центрального атома M и лигандов $X_1\cdots X_k$. Используется критерий максим. перекрытия, введенный Полингом. Вместо обычной суммы интегралов перекрытия предлагается рассматривать сумму, содержащую эти интегралы с весами, для учета различия лигандов. В качестве примера применения развитого метода рассматривается расчет молекулы ClF₃, проведенный итерационным методом.

Ф. 1973. № 3

1972

СВФ₃

М.И.

Отчет по научно-иссл. работе
ИВТАН СССР, 1972 г.

Определение мол. пост. и термо-
динамических свойств веществ.

ClF ; ClF_3 ; ClF_5 ; ClF_2^+ ; $\left(\text{м. н. } \frac{\text{XI}}{3789} \right) 1973$
 ClF_2^- ; ClF_4^+ ; ClF_4^- $\left(\text{ком. ст.рукт.}$
 рацем

Guest M. F., Hall M. B., Hillier J. H.,

J. Chem. Soc. Faraday Trans.,
1973, Part 2, 69, N-12, 1829-1834

Ab initio molecular orbital (amu.)
study of the geometry of the
interhalogens.

Dzhe Xuu, 1974, 11521

110 (9)

UF₆; MoF₆; WF₆; CF₃ (мон. напаре.) 1973
viii 5865 Mouizot P., §, 11 lines, 17 lines
Report, 1973, CEA-R-4380, 118 pp. (определ.)

study of the equation of state
and determination of molecu-
lar parameters of some fluo-
rinated gases. 611

10

⑤

CA, 1973, 79, N14, 83607h

40212.3798

SIS, TE, Ch

ClF₃

58811 GR

1973

1737

Schmeisser Martin, Naumann Dieter, Lehmann Eleftheria. Vibrational spectrum of iodine trifluoride. "J. Fluor. Chem.", 1974, 3, N 3-4, 441-444

(англ.)

0042 НКК

029 029 035

ВИНИТИ

ClF₃, ClOF₃ (encomp & MP)

1974

Cl-F (room. temperature)

XI-47-11

Alexandre M., Rigny P.,

Can. J. Chem., 1974, 52 (21),

3676-81.

Study of liquid chlorine fluoride
oxides and oxyfluorides...

C.A. 1975, 72, 44 24058 u

10

(Φ)⁵

BrF^+ , ClF^+ , ClF_3 , BrCl^+ , YCl^+ 1974

(ΔH_f , кв. мер. параметр). $\overline{\text{XI}}-4754$

Andreev S

God. Vissk. Khim. - Tekhnol. Inst.
Sofia 1972 (Pub. 1974), 20(2), 65-76.
(Bulg).

Optimal Coulomb potentials of
bromine and chlorine fluorides...

C. A. 1975, 83 N 22 .1838655

M, 10

⊕ 8

ClF₃

1975
Dunig J. R.; et al.

(vi)

J. Phys. Chem., 1975,
79 N5, 468-74.

(em. BrF₅; III)

ClF₃

1975

(+1)

Tun elayin

JCP

139503y Interpretation of nuclear quadrupole coupling constants of typical interhalogen compounds, chlorine trifluoride and bromine trifluoride. Narain, P.; Chandra, S. (Phys. Dep., Univ. Allahabad, Allahabad, India). *Indian J. Pure Appl. Phys.* 1975, 13(7), 496-7 (Eng). The interpretation of nuclear quadrupole coupling consts. of ClF₃ and BrF₃ was given in terms of various characters of bonds. The theory given by earlier workers was modified and the d-orbital participation is an important factor in the hybridization.

☒

C. H. 1975 53 N/16

51030.9150

Ph, Ch, TC, MGU

2000000000
96615
прецент
ClF₃

1975

3476

Pelikán P., Valko L.

Construction of the best hybrid orbitals for a central atom and ligands.

"J. Mol. Struct.", 1975, 28, N 2,
229-236

(англ.)

0485 пик

450 453

ВИНИТИ

50410.3713

40892

1975

Ch, Ph, TC

ClF₃ (li) *

15-8624

Rousson R., Drifford M.

Infrared and Raman spectra of BrF₅ and ClF₃ in the condensed phase. Evidence of an associated state in liquid ClF₃.

"J. Chem. Phys.", 1975, 62, N 5, 1806-1811
(англ.)

0341 пик

314

317

333

ВИНИТИ

Cl F₃

1975

Kymarchuk Yu. A.

коэффициент
поглощения

Zh. Prikl. Spektrosk 1975,
22(5) 950 (russ)

(see ClF₃, III)

Сл Ф₃

Рымарчук Ю. А.

1975

Гванов В. С.

(Редколлегия, т. прикл. спектров
копии "АН БССР). Минск,
1975, 8 с. ил. библиогр. 8 назв.

Д_i

(Рукопись деп. в Вичити
27 февр. 1975 г., N 506-75 деп)

(см Сл Ф; III)

ClF₃

1976

Burdett J. K.

Street and Bond, 31
Berlin, ed. 1976, 67-105.

(coll)

● (coll. Betz, IV)

60916.8743
Ch, Ph, TC

40892

CCF₃

1976

4692

Collins John B., Schleyer Paul von R.,
Binkley J. Stephen, Pople John A.
Self-consistent molecular orbital methods.
XVII. Geometries and binding energies of
second-row molecules. A comparison of
three basis sets.

"J. Chem. Phys.", 1976, 64, N 12, 5142-5151
(англ.)

(сери. Метт; III)

0704 ПКК

662 668

696

ВИНИТИ

Cl F₃

Smolyar A. S.

1976

Zh. Struk. Khim

(I, kv. mes.
pacific)

1976, 17(2) 214-19 (Russ)

(en F₂; III)

1976

СФЗ

Закшевский В.Т. и др.

Ж. структура. хим. 1976,

17, N5, 763-74.

(кв. селек.
процесс)

(см. Ветх; IV)

CLF₃

ommuu 5792

1974

maduwa
v.

Shimanouchi T.

J. Phys. Chem. and Ref. Data,
1977, 6, 993-1002.

1977

ClF₃BrF₃

90: 112246z Molecular constants of chlorine and bromine trifluoride molecules. Thirugnanasambandam, P.; Karunanidhi, N. (Dep. Phys., Pres. Coll., Madras, India). *J. Annamalai Univ., Part B* 1977, 31, 73-84 (Eng). The bond-angle and bond-bond interaction kinetic const., force const., mean vibrational amplitudes. 298.16 K, generalized mean square amplitudes of bonded and nonbonded distances at 298.16 K, Coriolis coupling const., and centrifugal distortion const. for ClF₃ and BrF₃ were calcd. by using the method of kinetic const. (T. and K., 1975) and the available exptl. structural parameters and vibrational frequencies.

(u, u).

⊕ ⊗

©, A. 1979, 90, N19

CLF₃

numbers 6749 1978

Receipts
received

Baird Inc.

J. Chem. Educ.

1978, 55 (7) 412-417

Сл. Фз

1978

17 Б101. Электронографическое исследование трифторида хлора. Мякшин И. М., Альтман А. Б., Суховерхов В. Ф., Романов Г. В., Спиридонов В. П. «5-й Всес. симпоз. по химии неорганических соединений», Днепропетровск, 1978». М., 1978, 190

Проведено повторное исследование молекулы трифторида хлора. Экспериментальные значения структурных параметров r_g в сопоставлении с микроволновыми данными (D. F. Smith, J. Chem. Phys. 1953, 21, 609) и амплитуд колебаний I таковы: Cl—F 1,699(12), 1,698*, 0,0479(9); Cl—F_a 1,600(14), 1,598*, 0,0505(12); \angle F_a—Cl—F 87°39'(27), 87°29'*. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что молекула трифторида хлора имеет искаженную T-образную конфигурацию (симметрия C_{2v}). Присутствие объемистых неподеленных пар в тригонально-бипирамидальной валентной оболочке очевидно приводит к отклонению от идеальных значений правильных структур. В молекуле ClF₃ реальный валентный угол меньше соответствующего идеального значения 180°.

Автореферат

молекула
структ.

ж. 1978, № 4

1978

Smolyar A. E., et al

CF_3

Zh. Strukt. Khim. 1978,

Кв. мех.

(3), 387-92

расчет



(См. CF ; III)

CF₃

1978

Мякиши И.М., Альтман А.Б., Суховерков В.Ф.
 Романов Г.В., Стригунов В.П.

Тезисы докладов V Всесоюз. симп. по химии неорг. фторидов. Днепродзержинск, 27-30 июня 1978 г. Москва, Изд-во "Наука", 1978, ... с. 171 - 190.

Методом газ. фл.-дифф. анализ. структура молекул CF₃.

	r_g (Å)	r_0 (Å) (MB)	e (Å)
Ce-F	1,699 (12)	1,698	
Ce-F _a	1,600 (14)	1,598	
$\angle F_a C F$ ●	$87^{\circ} 39'$ (27)	$87^{\circ} 29'$ (MB)	

MB - Smith - 1953.

1979

ClF_3

ClF_2ClF

(D.O.; A.P.)

92: 50843x Mass-spectrometric study of electron impact ionization of chlorine trifluoride and its decomposition products. Dudin, A. V.; Gorokhov, L. N.; Baluev, A. V. (Inst. Nov. Khim. Probl., Chernogolovka, USSR). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1979, (11), 2408-14 (Russ). The ionization of the mols. ClF_3 , ClF_2 , and ClF with formation of pos. and neg. ions was studied. The appearance potentials and excess kinetic energies of the ions were measured. The bond energies of F_2Cl-F and $FCl-F$, the atomization energy of ClF_2 , and the heat of formation of ClF_2 were calcd. A lower limit of the electron affinity of the ClF mol. was calcd.

$ClF (Ae)$

(+1)



C.A. 1980.92, NG

Cl F₃

1979

Maksic L.B., et al.

правил
дл. спектра.

J. Electron. Spectrosc. and
Relat. Phenom., 1979, 16, No. 6,
481-84.

сер. ПФ5 - II

1980

СЛФ₃

Кушев З. Л. и др.

У; расчет
дл. строен.

Усв. АН СССР. Сер. хим.,
1980, N 4, 745-9

См СЛФ i III

СФЗ

Мякишев Г. Н.

1980.

электронног.
исследов.
структур.
параметров

Автореферат
диссертации на
соискание ученой
степени КХН.

М., МГУ, 1980

CF_3

1980

Sakai Yoshiko, et al.

Int. J. Quantum Chem.

1980, Quantum Chem.

Symp. N 14, 107-112.

расчёт
равновесн.
геометрии

●
(см. NaF; III)

CF₃.

оцифровка 11705

1980

Thyagarajan G., Subbedar
M. K.

сем. номер,
ΔМатолиты.

Indian J. Pure and
Appl. Phys., 1980, 18,

● 392-395.

СФ₃

1980

Зюбин А.С. и др.

М. структур. химии, 1980,
21, №4, 3-8.

кв. мех.
расв.



сер. Mg F₂ - II

ClF₃

1981

Бауцев А. В. и др.

12^ч Менделеевск. станция
по общ. и прикл. химии.
Рез. докл. и сообщ. №3.
М., 1981, 198.

(см. ClO₃F; III).

Не

СЛТЗ

1981

кв. мех.
расчёт
равнов.
по методу

Sakai Yoshiko,
et al.

J. Comput. Chem.,
1981, 2, N1, 108-125.

● (ср. NaCl; III)

ClF_3

Commu 11177

1981.

So Sur-Ping

3d funct.

6 mos. reas.

pages.

J. Chem. Soc. Faraday

Trans. II, 1981, 2,

213-215

ClF_3

1981

4 Б41. Теоретическое исследование электронного строения комплексных фторидов галогенов и инертных газов. Смоляр А. Е., Гуцев Г. Л. «12-й Менделеев. съезд по общ. и прикл. химии. Реф. докл. и сообщ. № 3». М., 1981, 126

С помощью дискретно-вариационного метода X_α - (ДВМ- X_α) в базе численных ХФ-функций выполнены расчеты потенциалов ионизации (ПИ) комплексных фторидов галогенов и инертных газов ClF_3 , ClF_5 , BrF_3 , BrF_5 , XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 . Пересмотрено отнесение полос спектров. Показано, что неэмпирич. расчеты фторидов

V_i

☆
76

X. 1982, 19, w4 ●

не всегда приводят к правильной последовательности ПИ, в то время как ДВМ- X_a расчеты свободны от этого недостатка. Погрешность в определении ПИ составляет не более 0,7 эВ. Использование вместо базиса численных ХФ-функций двухэкспонентного базиса с включением nd -АО уменьшает погрешность до 0,2—0,4 эВ. Расширение базиса не изменяет порядка уровней. Обсуждены эффекты влияния базиса, учета вакантных АО и др. детали методики. По резюме

ClF_3

[Dm. 16717]

1982

16 Б35. Электронная структура и связывание в молекуле ClF_3 . Неэмпирический расчет ограниченным методом Хартри—Фока в широком базисе. Electronic structure and bonding in the ClF_3 molecule. An extensive RHF—ab initio study. Gropen O., Wisløff-Nilssen E. «J. Mol. Struct.», 1982, 88, № 3-4, Suppl.: «Theochem», 5, № 3-4, 243—248 (англ.)

Ограниченным методом Хартри—Фока (ОХФ) рассчитана молекула ClF_3 . Использован базис гауссовых орбиталей (14s10p1d/10s6p1d), сгруппированный в [7s5p1d/5s3p1d], т. е. в более широкий базис, чем в опубликованных ранее расчетах этой молекулы. Полу-

расчет М.П.,
Д.О;

Л. 1983, 19, N16

ченные геометрич. параметры молекулы ClF_3 хорошо согласуются с эксперим. данными. Для энергии диссоциации $\text{ClF}_3 \rightarrow \text{ClF} + \text{F}_2$ получена отриц. величина $-3,5$ ккал/моль (молекула ClF_3 нестабильна), тогда как эксперим. величина составляет $+27$ ккал/моль. Отмечено, что расширение базиса не может существенно улучшить вычисл. величину энергии диссоциации и, следовательно, метод ОХФ не дает адекватного описания связывания в молекуле ClF_3 . Проведен анализ заселенности орбиталей. Рассмотрено образование трехцентровой четырехэлектронной связи в молекуле ClF_3 с т. зр. теории МО. А. А. Сафонов

CF₃

100. 16717

1982

8 Д145. Подробное исследование электронного строения и связи в молекуле CF₃ неэмпирическим ограниченным методом Хартри—Фока. Electronic structure and bonding in the CF₃ molecule. An extensive RHF—ab initio study. Gropen O., Wisløff-Nilssen E. «J. Mol. Struct.»; 1982, 88, № 3—4, Suppl.: «Theochem», 5, № 3—4, 243—248 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в рамках ограниченного хартри-фоковского подхода исследовано электронное строение CF₃ (I), CF (II) и F₂ (III). Приведены равновесная геометрия, распределения электронной плотности и орбитальные энергии. Из расчетов следует, что I нестабилен. Подчеркнута важность включения *d*-орбиталей в базис, т. к. иначе теплота реакции получается равной —47 ккал/моль. Полученная плохая энергетика отнесена на счет плохого учета корреляционных эффектов. В то же время геометрич. характеристики хорошо согласуются с эксперим. данными. Связь в I — трехцентровая четырехэлектронная, образованная *p*-орбиталями атома Cl и двух аксиальных атомов F. Гибридизация в I sp^3d .

В. Л. Лебедев

геометр.
структ., ан

⊠ (42)

сп. 1983, 18,
№ 8

ClF_3

(Om. 1677)

1982

97: 115537a Electronic structure and bonding in the chlorine fluoride (ClF_3) molecule. An extensive RHF-ab initio study. Gropen, O.; Wisloff-Nilssen, E. (Inst. Math. Phys. Sci., Univ. Tromsø, N-9001 Tromsø, Norway). *THEOCHEM* 1982, 5(3-4), 243-8 (Eng). The reaction $\text{ClF}_3 \rightarrow \text{ClF} + \text{F}_2$ was studied by extensive RHF-ab initio calcs. The energy of reaction is calcd. to be $-3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ whereas the exptl. value is $+27 \text{ kcal mol}^{-1}$. The inclusion of *d* orbitals is very important, improving the value from $-47 \text{ kcal mol}^{-1}$ to $-3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. The failure to reproduce the exptl. result is thought to be due to the missing correlation energy. The agreement between the exptl. and calcd. geometry is, however satisfactory.

ab initio

(H) \boxtimes

C.A. 1982, 97, N 14

$\text{ClF}_3 \rightarrow \text{ClF} + \text{F}_2$
(ΔH , компьютер)

ClF₃

1982

98:114220a Electron diffraction study of the structure of chlorine and bromine trifluoride molecules in the gas phase. Ishchenko, A. A.; Myakshin, I. N.; Romanov, G. V.; Spiridonov, V. P.; Sukhoverkhov, V. F. (Inst. Obshch. Neorg. Khim., Moscow, USSR). *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1982, 267(5), 1143-6 [Phys. Chem.] (Russ). The structure of ClF₃ and BrF₃ in gas phase was studied by electron diffraction. Both mols. have C_{2v} symmetry. Interat. distances and mol. vibration frequencies and amplitudes are presented. The anharmonicity effect, due to intramol. exchange of axial and equatorial F atoms (pseudorotation), is small. This finding is related to a high pseudorotation barrier in these mols. in gas phase (~30 kcal/mol) known from ab initio calcns. (O. P. Charkin, et al., 1980).

Структура
параметры

(H) ~~1~~ ●
©.A. 1983, 98, N14


ClF₃

Om. 17493 | 17793

1983

M.N.

Mohan S., Ganasakaran S.,
Bull. Soc. Chim. Fr.,
1983, part. 1, N^o 7-8,
173-176.



ClF₃

Om. 16339

1983

98:204749j The binding in chlorine trifluoride. Pettersson, Lars G. M.; Siegbahn, Per E. M.; Gropen, Odd (Inst. Theor. Phys., Univ. Stockholm, S-11346 Stockholm, Swed.). *Mol. Phys.* 1983, 48(4), 871-84 (Eng). The binding energy of ClF₃, with respect to ClF and F₂, was calcd. using large multireference CI expansions and a variety of basis sets. The largest basis set included two sets of *d* functions on all centers and one set of *f* functions on Cl. The contracted CI method was used. The best result obtained was +63 kJ mol⁻¹ compared with the exptl. value of +113 kJ mol⁻¹. The results were also compared with calcs. by other methods. For the atomization energy, the CI value was +364 kJ mol⁻¹ and the exptl. value +532 kJ mol⁻¹. Unlinked cluster contributions were important. The bond distance in ClF was further optimized. The interesting electronic structure of ClF₃ was also discussed.

группа
обсужд

©.A.1983, 98, N24

СЛЗ

(от. 19946)

1984

Терсеев В. Л., Болдугрев

А. У. и др.,

ж. неорган. химии;

1984, 29, N 11, 2760 -

● - 2764.

Структура,

D_3 ,

сим. пост.

ab initio

расчет.

ClF_3

1985

Scharf Peter, Ahlrichs
Reinhard.

эксперим.,
теоретич.
связи,
теор.
расчет.

Chem. Phys. 1985,
100 (2), 237-42.

(\bullet ser. ClF; III)

CF₃

(om. 25300)

1986

MacDougall P. J.,

структура
и
энергетика

Inorg. Chem., 1986, 25,
N 24, 4400-4404.

ClF₃

1987

Pershin V. L.,
Boldyrev A. I.,

et. al.
J. Mol. Struct. Theochem.,
1987, 150, N1-2, 171-188.

(cer. ClF; III)

ClF_3^+ | om. 30490 | 1988

Jacox M.E.,

Ti, Pi; J. Phys. and Chem. Ref.
Data, 1988, 17, N2, 414.

ClF₃

от. 30902

1988

4 Б1040. Изучение методом валентных связей роли $3d$ -орбиталей в связывании в молекуле ClF_3 . A valence-bond study of the role of $3d$ orbitals in the bonding in ClF_3 / Maclagan R. G. A. R. // Austral. J. Chem.— 1988.— 41, № 4.— С. 527—533.— Англ.

Методом валентных связей в миним. слейтеровском базисе рассчитана полная энергия молекулы ClF_3 (I) и отдельных валентных структур. Показано, что хорошее описание связывания в I требует включения в рассмотрение спаренных по спину бирадикальных структур, дающих основной вклад в понижение полной энергии молекулы. Введение в базис $3d$ -АО Cl позволяет описать простую ковалентную структуру, к-рая однако не играет существенной роли в молекуле ClF_3 . Образование ClF_3 описано как результат присоединения к ClF двух аксиальных атомов F с возникновением трехцентровой четырехэлектронной связи.

А. Н. Исаев

М.П.

X. 1989, 44

ClF₃

От. 30902

1988

2 Д115. Исследование роли $3d$ -орбиталей в связи для ClF₃. A valence-bond study of the role of $3d$ orbitals in the bonding in ClF₃ / MacLagan Robert G. A. R. // Austral. J. Chem.— 1988.— 41, № 4.— С. 527—533.— Англ.

Методом валентных схем в минимальном слэтеровском базисе исследовано электронное строение ClF₃. (I) в эксперим. геометрии. Расчеты проведены с учетом и без учета $3d$ -АО атомов Cl. Обнаружено, что I отвечает ClF, к которому с помощью трехцентровой четырехэлектронной связи в аксиальных положениях присоединены 2 атома F. Наибольший вклад вносит дирадикальная структура со спаренными спинами. Ковалентная структура с тремя ковалентными связями Cl—F вносит незначительный вклад, вследствие чего $3d$ -АО несущественны для описания связи в I. $3d$ -АО атомов Cl также не вносят значительного вклада в энергию I. В. Л. Лебедев.

М. Л.

ср. 1989, № 2

ClF₃

DM 34654

1990

113: 122777f Structure and quadrupole coupling measurements on chlorine fluoride (ClF₃). Haubrich, S. T.; Roehrig, M. A.; Kukolich, S. G. (Dep. Chem., Univ. Arizona, Tucson, AZ 85721 USA). *J. Chem. Phys.* 1990, 93(1), 121-5 (Eng). Seventy-nine new microwave transitions for ³⁵ClF₃ and ³⁷ClF₃ in the 6-18 GHz range were measured using a Flygare-Balle-type spectrometer. Rotational transition frequencies were used to obtain "effective" structure parameters for the ground vibrational state Z_{Cl-F} (along C₂ axis) = 1.5985(4) Å, r_{Cl-F} = 1.70073(5) Å and $\theta_{F-Cl-F} = 87.48(4)^\circ$. Anal. of hyperfine structure due to chlorine quadrupole coupling and obsd. transition frequencies yield the following mol. parameters for ³⁵ClF₃: A = 13 748.25(1) MHz, B = 4611.719(2) MHz, C = 3448.629(3) MHz, eQq_{aa} = 82.03(3) MHz, and eQq_{bb} = 65.35(2) MHz. Mol. parameters obtained for ³⁷ClF₃ are: A = 13 653.54(1) MHz, B = 4611.866(2) MHz, C = 3442.719(4) MHz, eQq_{aa} = 64.66(4) MHz, and eQq_{bb} = 51.53(3) MHz.

WOMENPUC,
2, <

C.A. 1990, 113, N 14

ClF_3

1990

Reed A. E., von Ragué
Schleyer P.

(обзор)

J. Amer. Chem. Soc.

1990, 112, N.Y. C. 1439-
1448.

(ссылка ● F_3SiF ; 14)

ClF₃

DM 34654

1990

✓ 11 Б1290. Исследования структуры и квадрупольного взаимодействия в ClF₃. Structure and quadrupole coupling measurements on ClF₃. / Haubrich S. T., Roehrig M. A., Kukulich S. G. // J. Chem. Phys.— 1990.— 93, № 1.— С. 121—125.— Англ.

На импульсном микроволновом (МВ) фурье-спектрометре в области частот 6—18 ГГц с точностью около 10 кГц измерены вращат. спектры двух изотопич. образцов ³⁵ClF₃ (I) и ³⁷ClF₃ в основном колебат. состоянии. Анализ МВ-спектров выполнен в приближении модели асимм. волчка с учетом кватеричного центробежного искажения и Cl-ядерного квадрупольного вз-вия. Вращат. постоянные I равны в МГц A = 13748,25(1), B = 4611,719(2), C = 3448,629(3). Полученные МВ-данные отнесены к молекуле симметрии C_{2v} с длиной аксиальной связи r(Cl—F) = 1,599 Å и длиной экваториальной связи r(Cl—F) = 1,7007 Å и углом между этими связями ∠(F—Cl—F) = 87,5°.

С. Н. Мурзин

М.А.

Х. 1991, № 11

1992

10 Б1049. Стабильность гипервалентных фторидов хлора (ClF_3 , ClF_5 и ClF_7). Stabilities of hypervalent chlorine fluorides (ClF_3 , ClF_5 and ClF_7) / Jasien Paul G. // Chem. Phys. Lett.— 1992.— 188, № 1—2.— С. 135—139.— Англ.

С помощью теории возмущений Меллера—Плессета второго порядка рассчитаны молекулы ClF_3 , ClF_5 и ClF_7 в основных электронных состояниях. ~~Использова-~~ны компактные эффективные остоные потенциалы для 7-электронных валентных оболочек F и Cl и двухэкспонентные валентные базисы, дополненные поляризац. и диффузными ф-циями. Геометрич. параметры молекул оптимизированы в рамках симметрии C_{2v} , C_{4v} и D_{5h} для ClF_3 , ClF_5 и ClF_7 соотв. Найдено, что ClF_3 и ClF_5 устойчивы относительно диссоциации на $\text{ClF} + n\text{F}_2$; энергии диссоциации составили 24 и 42 ккал/моль соотв. Для ClF_7 энергия на 16 ккал/моль выше диссоциац. предела $\text{ClF} + 3\text{F}_2$, однако не установлено, отвечает ли рассмотренная структура симметрии D_{5h} абс. минимуму энергии этой молекулы.

А. А. Сафонов

X. 1992, N 10

 ClF_5 , ClF_7

M.A.

12

17

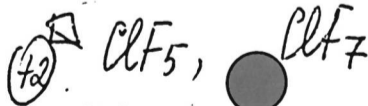
 ClF_3

ClF_3

1992

(116:113948x Stabilities of hypervalent chlorine fluorides (ClF_3 , ClF_5 , and ClF_7). Jasien, Paul G. (Dep. Chem., Univ. San Diego, San Diego, CA 92110 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1992, 188(1-2), 135-9 (Eng). Ab-initio, electronic-structure calcns. have been performed on the hypervalent chlorine fluorides, ClF_3 , ClF_5 , and ClF_7 in order to det. their thermodyn. stabilities with respect to dissocn. to ClF and $n\text{F}_2$. Results of the calcns., which included electron correlation and utilized extended basis sets, led to ests. of 24 and 42 kcal/mol for the predicted stability of ClF_3 and ClF_5 , resp. Calcns. on the D_{5h} symmetry structure of ClF_7 indicate that this system is 16 kcal/mol unstable. Although this mol. appears to be a min. at the Hartree-Fock level, the question of whether this mol. is a true min. on the correlated potential energy surface was not fully addressed.

ab initio
расчет,
стабильность



C. A. 1992, 116, N 12

CF₃

1992

№ 6 Д137. Стабильность гипервалентных фторидов хлора (ClF₃, ClF₅ и ClF₇). Stabilities of hypervalent chlorine fluorides (ClF₃, ClF₅ and ClF₇) / Jasien Paul G. // Chem. Phys. Lett.— 1992.— 188, № 1—2.— С. 135—139.— Англ.

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО с использованием компактных эффективных потенциалов остова и валентных базисов сгруппированных гауссовых ф-ций от двухэкспонентного до включающего поляризационные и диффузные ф-ции с учетом корреляции электронов во втором порядке теории возмущений Меллера—Плессета исследовано электронное строение ClF₃ (I), ClF₅ (II) и ClF₇ (III). Приведены равновесная геометрия и теплоты диссоциации на ClF+kF₂. Обнаружено, что I и II стабильнее продуктов диссоциации на 24 и 42 ккал/моль соответственно (эксперим. значения 25,0±0,7 и 42,9±15,1), а III — менее стабилен на 16 ккал/моль. В рамках ССП III соответствует минимуму потенц. поверхности, однако при учете корреляции электронов определенного заключения сделать нельзя.

М.А.

ср. 1992, № 6

⊗
+2

1992

ClF₃

9Д104. Псевдowращение ClF₃. Pseudo-rotation in ClF₃ /
 Minyaev R. M. // Chem. Phys. Lett.. — 1992. — 196, № 1—2.
 — С. 203—207. — Англ.

The paths of the internal pseudo-rotation in ClF₃ have been calculated with the help of ab initio methods (STO 6—31G* basis sets). It has been shown that the pseudo-rotation passes via the Y-shaped planar C_{2v} transition state with an activation barrier of 37.1 kcal/mol. The ClF₃ potential energy surface has D_{3h} symmetry in the area of pseudo-rotation.

M.A.

CP 1993, N 9

ClF₃

1992

117: 178686a Pseudorotation in chlorine fluoride (ClF₃). Minyaev, R. M. (Inst. Phys. Org. Chem., Rostov State Univ., Rostov-on-Don, Russia 344104). *Chem. Phys. Lett.* 1992, 196(1-2), 203-7 (Eng). The paths of the internal pseudorotation in ClF₃ were calcd. with ab-initio methods (STO 6-31G* basis sets). The pseudorotation passes via the Y-shaped planar C_{2v} transition state with an activation barrier of 37.1 kcal/mol. The ClF₃ potential-energy surface has D_{3h} symmetry in the area of pseudorotation.

исследования,
неоп. пакет

C. A. 1992, 117, N 18

ClF_3

1992

16 Б1021. Внутреннее псевдовращение в молекуле ClF_3
/Миняев Р. М. //Ж. физ. химии.—1992.—66, № 8.—С.
2261—2266.—Рус.

При помощи неэмпирич. метода в базисе ОСТ 6-31 ГФ*
рассчитан путь псевдовращения (топомеризации) в моле-
куле ClF_3 . Показано, что псевдовращение в молекуле
 ClF_2 проходит через плоскую C_{2v} конформацию, отве-
чающую седловой точке первого порядка на поверхности
потенциальной энергии ClF_3 . Сделан вывод, что рассчитан-
ный барьер псевдовращения (37,1 ккал/моль) слишком
высок, чтобы данную топомеризацию можно было за-
фиксировать в ЯМР-спектрах. Библ. 36.

М.А.

Х. 1993, N 16

ClF₃

1992

1 Д66. Внутреннее псевдовращение в молекуле ClF₃ / Миняев Р. М. // Ж. физ. химии .— 1992 .— 66 , № 8 .— С. 2261—2267 .— Рус.

При помощи неэмпирич. метода в базисе OСТ 6—31 ГФ* рассчитан путь псевдовращения (топомеризации) в молекуле ClF₃. Показано, что псевдовращение в молекуле трифторида хлора проходит через плоскую C_{2v}-конформацию, отвечающую седловой точке первого порядка на поверхности потенц. энергии ClF₃. Сделан вывод, что рассчитанный барьер псевдовращения (37,1 ккал/моль) слишком высок, чтобы данную топомеризацию можно зафиксировать в ЯМР-спектрах.

М.А.

ср. 1993, N.1

ClF₃

1992

117: 220471d Internal pseudorotations in the chlorine trifluoride molecule. Minyaev, R. M. (Rostov. Gos. Univ., Rostov-on-Don, Russia). *Zh. Fiz. Khim.* 1992, 66(8), 2261-6 (Russ). The topomerization was studied of ClF₃ by a nonempirical method in STO-6-31G* basis which takes place through a planar C_{2v} conformation (a first-order saddle point on the potential surface). The topomerization potential barrier of 37.1 kcal/mol is too high in order to study the pseudorotation by NMR.

(невозможна)

C. A. 1992, 117, N 22

CF₃

1994

Koga Toshikatsu,
Saito Maki, et al.

Сейрюкитсура,
теорет.
расчёт

THEOCHEM 1994,
112 (2-3), 249-60.

(сел. NaM; III)

AtF₃

1996

124: 156540r Second-Order Jahn-Teller Distortions in Group 17 Fluorides EF₃ (E = Cl, Br, I, and At). Large Relativistic Bond Angle Changes in AtF₃. Schwerdtfeger, Peter (Department of Chemistry, University of Auckland, Auckland, N. Z.). *J. Phys. Chem.* 1996, 100(8), 2968-73 (Eng). Group 17 element fluorides EF₃ (E = Cl, Br, I) are well-known to undergo second-order Jahn-Teller symmetry breaking toward a T-shaped C_{2v} arrangement mainly due to a₁' HOMO ⊗ e' LUMO mixing at the expected sym. trigonal planar D_{3h} state. For heavy elements, the a₁' HOMO is relativistically stabilized because of large element s-orbital participation. Hence, relativistic effects diminish the second-order Jahn-Teller term. This results in a large relativistic change in the F_{eq}-E-F_{ax} bonding angle of α_r - α^{NR} = 5.5° in the case of AtF₃ and causes an anomaly in the bond angle behavior down the group 17 compds., α(ClF₃) > α(BrF₃) > α(AtF₃) > α(IF₃). Furthermore, the difference between the sym. D_{3h} and the distorted C_{2v} structure of AtF₃ is only 10 kJ/mol at the coupled cluster level of theory, indicating that the measured F_{eq}-At-F_{ax} angle α_r will be very sensitive upon the temp. applied in gas phase diffraction studies. Vibrational frequencies are predicted for all group 17 fluorides EF₃. As a consequence of the

модем;
радем Vi,
смагнубн,
снрчкнрр

С. А. 1996, 124, N/2.

BrF₃, IF₃

second-order Jahn-Teller distortion, the A_1 sym. bending mode is strongly influenced by relativistic effects and becomes much lower in frequency compared to the B_1 out of plane mode for the heavier elements. With the exception of IF_3 , the sym. D_{3h} structure represents a (metastable) weak local min. at the MP2 level, rather than a transition state as expected. The D_{3h} point represents, however, a second-order saddle point at the HF level, and therefore, electron correlation seems to be responsible for changing the nature of the trigonal planar structure. Extended basis sets at the MP2 level as well as coupled cluster calcns. were applied in order to obtain more accurate information for the energetics and structure of ClF_3 . These studies show, however, that the nature of the D_{3h} point is critically dependent upon the basis set (and the electron correlation procedure) applied.



2001

F: CIF3

P: 3

134:331903 Spin-coupled description of the chemical bonding to hypercoordinate chlorine. Cooper, David L. Department of Chemistry, University of Liverpool, Liverpool, UK. Theor. Chem. Acc. (2001), 105(4-5), 323-327. in English

Modern valence bond theory, in its spin-coupled form, is used to investigate the nature of the bonding in hypercoordinate chlorine fluorides. In each of ClF_2^+ , ClF_3 , ClF_4^+ , ClF_5 and ClF_3O the description that emerges is of very polar two-center two-electron bonds. The orbital picture is fairly transferable from one system to another: the differences between "normal octet" and hypercoordinate species, or between cations and neutrals, are relatively small.



ClF₃

em. 40 950

2001

135: 143937c The rotational spectrum of chlorine trifluoride, ClF₃. Centrifugal distortion analysis, Cl nuclear magnetic shielding tensor, structure, and the harmonic force field. Muller, Holger S. P. (I. Physikalisches Institut, Universitat zu Koln, 50937 Cologne, Germany). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3(9), 1570-1575 (Eng), Royal Society of Chemistry. The rotational spectrum of the T-shaped ClF₃ was recorded for both ³⁵Cl and ³⁷Cl isotopomers in selected regions between 66 and 581 GHz. The observation of transitions involving J and K_a quantum nos. of up to 82 and 27, resp., permitted the 1st centrifugal distortion anal. for this mol. The quartic distortion consts. were used together with data for the fundamental vibrations to derive harmonic force consts. which were also calcd. by ab initio methods. The



Францман-
Черепин, И.А.

C.A. 2001, 135, N10

harmonic force field and the rotational consts. were employed to obtain ground state av. (r_2) structural parameters and to est. the equil. structure (r_e). Most of the rotational transitions showed resolved hyperfine splitting due to the ^{35}Cl or ^{37}Cl nucleus yielding, under consideration of previous data, accurate quadrupole coupling consts. and, for the 1st time, nuclear spin-rotation coupling consts. While the former were interpreted in terms of ionic bonding of the two different ClF bonds comparable to that in the ClF mol., the latter were used to calc. nuclear magnetic shielding tensors.