

Q110

Li ON

Термодинам.
ф-ции.У.к. смол.
Сил. пост.

12 Д250. ИК-спектр, структура и строение нитрооксида лития, LiON. Andrews W. Lester S., Pimentel George C. Infrared spectrum, structure, and bonding of lithium nitroxide, LiON. «J. Chem. Phys.», 1966, 44, № 6, 2361—2369 (англ.)

Получены и интерпретированы ИК-спектры нитрооксида лития, образованной при конденсации на охлажденное окно из CsJ (т-ра 15° K) сильно разведенных в аргоне окиси азота и паров лития как естественного состава, так и изотопически обогащенных. Спектральные данные лучше соответствуют структуре LiON с углом связи $100 \pm 10^\circ$, чем структуре LiNO. Вычислены потенц. константы $k_{NO} = 7,97$ мдн/Å, $k_{LiO} = 1,33$ мдн/Å, $k_\alpha = 0,54$ мдн·Å/радиан² и $k_{LiO,\alpha} = 0,39$ мдн. Оценен порядок связи NO, равный 1,7 и определены термодинамич. ф-ции молекулы ${}^7\text{Li}{}^{16}\text{O}{}^{14}\text{N}$ для области т-р 300—1500° K.

К. Василевский

LiON

структур

частоты
колеб.

силовых
посей.

Ср
энтальп.

энтроп.

ос. 1967. 7

7 Б149. Инфракрасный спектр, структура и связи в LiON. Andrews W. Lester S., Pimentel George C. Infrared spectrum, structure, and bonding of lithium nitroxide, LiON. «J. Chem. Phys.», 1966, 44, № 6, 2361—2369 (англ.)

Изучены ИК-спектры $\text{Li}^6\text{NO}^{16}\text{Li}^6\text{NO}^{18}$, $\text{Li}^7\text{NO}^{16}$, $\text{Li}^7\text{NO}^{18}$, полученных взаимодействием свободного Li с окисью азота в токе Ar в области $4000-200 \text{ см}^{-1}$. Приведены частоты колебаний, силовые постоянные связей и углов и постоянные взаимодействия, формы колебаний и геометрия соединений. Для LiON приведены теплоемкости, энтальпии и энтропии образования, полученные из спектральных данных. Обсужден вопрос о характере связи LiO и ON, а также значение угла NOLi , найденное равным $100^\circ \pm 10^\circ$. Приведены эмпирич. ур-ния, связывающие межатомные расстояния NO и LiO и угол NOLi с их силовыми постоянными. Обсуждается характер связи в LiOH по сравнению с HNO.

А. Фридман

и
образования

1966

X-9556-X
Bpr-3556-dv

+1

ⓧ

LiNO, LiON, FNO, FON (rearr.) 1971
X 6843 (empty km)
Peslak Y, Jr., Klett D.S., David C.W.,
Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 1120, 5001-
X 6843 5002 (arr.)

An ab initio molecular orbital
study of the hydrogen, lithium,
and fluorine derivatives of
nitric oxide.

Peslak, 1972, 6545 to 15

HON ; LiON ; H_2NN ; HSN (ΔE , равн. 1972
(темпер, расчёт)

Hayes L. J., Billingsley Frank P.,
II, Rundle C., E 7450

J. Org. Chem., 1972, 37, N24, 3924-
- 3928 (англ.)

INDO molecular orbital study
of α -heteroatom nitrenes.

Вестник, 1973, 8557

10 9 (Ф)

$\text{Li}^+(\text{ON})^-$

1973

11 Д664. ИК-спектры изолированных в матрице систем и доказательство фотоизомерии $\text{Li}^+(\text{ON})^-$. ИК-спектры $\text{Li}^+(\text{ON})^- \text{Li}^+$. Tevault David E., Andrews Lester. Matrix infrared spectrum and evidence for photoisomerism of $\text{Li}^+(\text{ON})^-$. Infrared spectrum of $\text{Li}^+(\text{ON})^2-\text{Li}^+$. «J. Phys. Chem.», 1973, 77, № 13, 1640—1645 (англ.)

По ИК-спектрам поглощения ($300-1400 \text{ см}^{-1}$) изучены продукты соосаждения (при 15°K) атомов Li с NO в аргоновой матрице при эквимольных конц-ях реагентов и высоком разбавлении. Интенсивные полосы 1352 и 651 см^{-1} отнесены к внутриионным $(\text{N}-\text{O})^-$ и межионным $\text{Li}^+-(\text{NO})^-$ колебаниям соответственно. При фотолизе ртутной лампой интенсивность первой полосы растет, а второй уменьшается; одновременно появляется новая полоса 447 см^{-1} . Сделан вывод о фотоизомеризации $\text{Li}^+(\text{NO})^-$ при фотолизе в деформированную форму, частота колебаний $(\text{N}-\text{O})^-$ которой не меняется, а понижается частота межионных колебаний. Полоса 886 см^{-1} отнесена к внутриионным $(\text{ON})^-$, а полосы 796 и 415 см^{-1} — к межионным колебаниям продукта вторичной реакции $\text{Li}^+(\text{ON})^- \text{Li}^+$. Библ. 15.

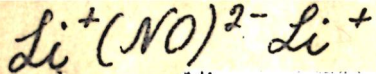
С. Ф. Б.

Эльс



X. 1973

N 11



1973

Li
47466c Matrix infrared spectrum and evidence for photoisomerism of lithium nitroxide. Infrared spectrum of dilithium (nitroxide²⁻). Tevault, David E.; Andrews, Lester (Chem. Dep., Univ. Virginia, Charlottesville, Va.). *J. Phys. Chem.* 1973, 77(13), 1640-5 (Eng). Matrix reactions of Li atoms and NO were reinvestigated by using approx. equimolar concns. of Li and NO at high diln. in Ar. Intense bands at 1352 and 651 cm⁻¹ and isotopic counterparts were assigned to intraionic (N-O)⁻ and interionic Li⁺-(NO)⁻ vibrational modes. Hg arc photolysis decreased the 651-cm⁻¹ band while the 1352-cm⁻¹ band increased, and a new 447-cm⁻¹ absorption appeared. This observation suggests photoisomerization of the triangular Li⁺-(ON)⁻ species to another form where the (NO)⁻ frequency is the same but the interionic Li-O frequency is shifted to 447 cm⁻¹. Absorptions at 886, 796, and 415 cm⁻¹ were assigned to the secondary reaction product Li⁺(NO)²⁻Li⁺; the 886-cm⁻¹ frequency is primarily an intraionic (NO)²⁻ mode whereas the latter 2 frequencies are interionic modes.

C.A. 1973, 79 N8

$\text{LiNO} \rightarrow \text{NOLi}$

оттиски 9137

1979

3 Д108. Ab initio расчет потенциальной поверхности перегруппировки $\text{LiNO} \rightarrow \text{NOLi}$ и характер перераспределения электронной плотности в перегруппировках $\text{XNO} \rightarrow \text{NOX}$. Смоляр А. Е., Зарецкий Н. П., Клименко Н. М., Чаркин О. П. «Ж. неорганич. химии», 1979, 24, № 12, 3165—3170

В рамках метода Рутана рассчитана потенц. поверхность перегруппировки $\text{LiNO} \rightarrow \text{NOLi}$ в синглетном и триплетном состояниях. Резюме.

к-в. мек,
факт.

методы, поверхности,
перегруппировок.

Ф. 1980. №3

LiNO
LiON

[om: 37917]

1979

ab initio
pacem

Harcourt R.D., Roso W.,
Int. J. Quantum. Chem;
1979, XVI, 1033-1049.

Valence - Bond
Four - Electron.
Bonding Units.

Studies of
Three - Center

II FNO, KNO,
LiNO, LiON, and MF_2^-

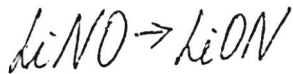
LiNO

1980

Girard-Dussau Ni-
cole.

поверхн. Thèse doct. chim. Univ.
поверхн. par et pays Adour
Bordeaux, 1980, 216 p., ill.

(ser. HNO; III)



1982.

9 ДЗ0. Неэмпирическое изучение структуры и изомеризации гипонитрита лития. Etude ab initio de la structure et de l'isomerisation de l'hyponitrite de lithium. Girard-Dussau N., Dargelos A., Chaillet M. «J. Mol. Struct.», 1982, 89, № 1—2, Suppl.: «Theochem», 6, № 1—2, 123—130 (фр.; рез. англ.)

В двойном экспоненц. базисе (4-31ГФ) в валентной области и в базисе 5-21ГФ для атома лития, а также по методу ССП и с оптимизацией геометрич. параметров рассчитаны и построены характеризующие изомеризацию $\text{LiNO} \rightarrow \text{LiON}$ кривые зависимости энергии молекулы гипонитрита лития от угла LiON в основном состоянии $X(^3A'')$ и в семи возбужденных синглетных и триплетных состояниях. Вычислены энергии, длины связей и валентные углы в треугольной и линейных системах. Сравниваются энергии, вычисленные без учёта и с учётом взаимодействия конфигураций. Лишь во втором случае удастся установить, что основным со-

См. пост.,
Vi;

р. 1983, 18, N 9

стоянием является $\tilde{A}(^1A')$ с циклич. структурой, но оно квазивырождено с состоянием $\tilde{X}(^3A'')$. Линейная цепочка Li—O—N более стабильна в триплетном состоянии. Эти выводы подтверждаются расчетом волн. ф-ций, силовых постоянных, частот колебаний и распределения потенц. энергии по колебаниям и сравнением вычисленных и эксперим. частот и вычисленных и спектроскопических силовых постоянных. Такие расчеты выполнены для циклической синглетной модели и линейной триплетной модели Li—O—N . М. А. Ковнер

LiON

1982

19 Б22. Неэмпирический расчет электронного строения и энергии изомеризации гипонитрита лития. Etude *ab initio* de la structure et de l'isomerisation de l'hyponitrite de lithium. Girard-Dussau N., Dargelos A., Chaillet M. «J. Mol. Struct.», 1982, 89, № 1—2, Suppl.: «Theochem», 6, № 1—2, 123—130 (фр.; рез. англ.)

Методом МО ЛКАО ССП с учетом и без учета конфигурац. взаимодействия (КВ) выполнены расчеты электронного и геометрич. строения трех изомеров молекулы гипонитрита лития, LiON в базисе двухэкспонентного типа. Для каждой геометрич. конфигурации рассчитаны основное и первое возбужденное состояние. Найдено, что миним. полная энергия соответствует линейному изомеру Li—O—N(³Σ) с параметрами R(O—Li)=1,60 и

расчет Л.П.,
геометр.,
Li, см. пост.

X. 1983, 19, N 19

$R(\text{O}-\text{N}) = 1,29 \text{ \AA}$. Триpletное ($^3\Sigma$) основное состояние линейного изомера $\text{Li}-\text{N}-\text{O}$ [с $R(\text{Li}-\text{O}) = 1,60$, $R(\text{N}-\text{O}) = 1,23 \text{ \AA}$] и синглетные состояния ($^1\Sigma$) линейных изомеров $\text{Li}-\text{ON}$ и $\text{Li}-\text{NO}$ [с $R(\text{Li}-\text{O}) = 1,64$ и $R(\text{Li}-\text{N}) = 1,73 \text{ \AA}$] лежат заметно (на 1—3 эВ) выше. Отмечена возможность существования циклич. изомера ($^1A'$) с $R(\text{Li}-\text{O}) = 1,78$, $R(\text{Li}-\text{N}) = 1,91 \text{ \AA}$, $R(\text{N}-\text{O}) = 1,26 \text{ \AA}$, $\angle \text{LiNO} = 64,6^\circ$ и $\angle \text{LiON} = 75,5^\circ$, энергия к-рого на $\sim 1,5 \text{ эВ}$ лежит выше основного состояния молекулы LiON . Рассчитаны также для каждого из трех изомеров частоты колебаний и силовые постоянные. С. Долли

LiNO

1982

neopem.
pacrim

97: 151067f Ab initio study of the structure and isomerization of nitrosyl lithium. Girard-Dussau, N.; Dargelos, A.; Chaillet, M. (Lab. Chim. Struct., IURS, 64000 Pau, Fr.). *THEOCHEM* 1982, 6(1-2), 123-30 (Fr). The structure and isomerization of LiNO were studied by ab initio calcn. followed by a large CI carried out on the SCF basis of the CIPSI (CI perturbing a multiconfigurational) method. The at. basis set is a double zeta basis set in the valence region. Calcns. carried out for the ground and first excited states are completed by a theor. detn. of the vibrational mol. spectrum for linear and cyclical geometries. The results suggest the existence of a singlet cyclic structure for the ground state of LiNO.

C. A. 1982, 97, N18

LiON

1989

Gerber S., Huber H.

J. Phys. Chem. 1989.

vol. 93, N 2.C. 545-549.

(cell.  Li₂; III)

LiNO

1991

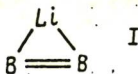
12 Б1017. Теоретическое изучение изомерии в молекулах солей LiNO , LiPO , LiNS и LiPS / Чабан Г. М., Клименко Н. М., Чаркин О. Н. // Ж. неорганической химии.— 1991.— 36, № 2.— С. 327—337.— Рус.

Выполнены неэмпирич. расчеты потенциальных ПВ (ПП) вдоль миним. энергетич. пути миграции Li^+ вокруг анионов $\text{AB}^- = \text{NO}^-$, NS^- , PO^- и PS^- с 12 валентными электронами в их наинизших триплетном и синглетном состояниях. Сканирование ПП и оптимизация геометрии изомеров выполнены в приближении ССП/3-21Г* с помощью аналитич. градиента, положение барьеров оценивали параболич. интерполяцией, энергии особых точек уточняли с учетом электронной корреляции в рамках теории возмущений Меллера — Плессета третьего порядка с базисом ДЭХД+П. Показано, что у всех рассмотренных молекул основной структурой синглетного состояния является цикл, в котором катион координирован к связи А—В. У молекул

М.А.

2(43)

X. / 1991, N 12



LiNO и LiNS имеются также малостабильные локальные минимумы, отвечающие линейной координации Li^+ к атому N. Линейная координация Li^+ к атомам P и S невыгодна и отвечает вершинам барьеров. В триплетном состоянии основной структурой у молекул LiNO, LiNS и LiPS является цикл, а у LiPO — линейная структура с Li^+ , координир. к атому кислорода. Триплетные термы всюду лежат ниже синглетных и имеют более пологий характер.

Резюме

ца.

LiNO

1997

127: 362798w Ab initio study of isomerism and rearrangements of salt molecules LiAB with 12 and 14 valence electrons. Charkin, O. P.; McKee, M. L.; Schleyer, P. v. R. (Inst. Nov. Khim. Probl., RAN, Chernogolovka, Russia). *Zh. Neorg. Khim.* 1997, 42(8), 1344-1348 (Russ), MAIK Nauka. The authors report ab initio studies on potential energy surfaces of LiNO, LiPO, LiNS, LiPS in triplet state and on LiOF, LiOCl, LiSF, and LiSCl in singlet state discussing isomer geometries, relative stability, vibrational frequencies and intensities, dipole moments, electron d. The migration of the Li^+ ion around the fragment AB^- ions is discussed.

неопре-
наим
смафунн.

☐ (3)

C. A. 1997, 127, n 26

F: LiNO-

P: 3

133:257086 Ab initio study of the isomerism of (LiAB)₂ salt dimers with 24 valance electrons (AB = NO-, PO-, NS-, PS-). Charkin, O. P.; Klimenko, N. M.; McKee, M. L. Inst. Novykh Khim. Problem, RAN Chernogolovka, Russia Zh. Neorg. Khim., 45(7), 1193-1203 (Russian) 2000. The authors used the MP2/6-31G*//HF/6-31G* + ZPE(HF/6-31G*) and MP4SDTQ/6-31G**//MP2/6-31G* + ZPE(MP2/6-31G*) methods to calc. potential energy surfaces near crit. configurations of the title compds. Data are presented on geometries, total and dissocn. energies, vibrational frequencies and IR intensities as well as a discussion on polarization and deformation of the mol. fragments in the field of cations at various mutual orientations.

2000