

CFA2

9240-IV

1953

$H_2BF$ ,  $H_2NO$ ,  $H_2CF$ ,  $H_2NF$  ( str. )

Walsh A.D.

J. Chem. Soc., 1953, 2306-17

The electronic orbitals,  
shapes, and ...

J

H<sub>2</sub>CF

Fessenden R. W.

1965

Schuler R. H.

J. Chem. Phys. 43, 2404

ЭСР спектр норгеса. серия у [2]

(3)

1965

CH<sub>2</sub>F

Lifshitz Ch.,  
Long F.A.

YP

Bop-2927a-1V

69,

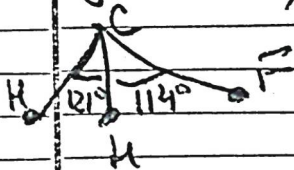
J. Phys. Chem., 1965,  
v 11, 3731.

(Cu. CH) III

CH<sub>2</sub>F

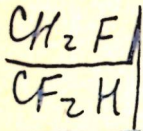
Beveridge D. L., Dobosh P. A., 1968  
Pople J. A.

J. Ch. Ph., 48, 4802, 1968.



LCAO SCF MO

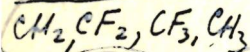
to nonparametric  
INDO method



Gordon M.S.

1968

Pople J.A.



J. Chem. Phys.

paper

publ.

49, 4643-50

resonance

neglect of differential overlap

(in CH<sub>2</sub>, III) (5)

CH<sub>2</sub>F

Morokuma K.,  
Pedersen L.,  
Karplus M

1968

J. Chem. Phys. 48(10), 4801

Модельная работа. углерод  
связи в  $CF_2$ ,  $CHF_2$ ,  
 $CF_2$ . (1)

H<sub>2</sub>CF

Carver T. G., Andrews L. 1969

J. Ch. Ph., 1969, 50, 112, 5100

11628 - C-F bar. kon.

~~h bei~~

h bei

Li-atom c

H<sub>2</sub>CFBr  
H<sub>2</sub>CFCl



(F)



1969

M<sub>2</sub> CF

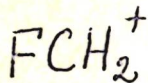
Jacob M. E.

Milligan D. E.

UK summary

J. Chem. Phys., 50 (8),  
3252.

(see CF) III



Baird N.C.,  
Datta R.K.

1971.

(геометр.) "Can. J. Chem.", 1971, 49, N 22,  
3708-3713

(see  $\text{CH}_3^+$ , III)

$\text{CH}_2\text{F}$ , ~~Ch.~~ (8)

1971

Kerr J.A., Timlin D.M.

Ind. J. Chem. Kinet. 1971, 3, 15,  
427-441.

CH<sub>2</sub>F

(Vi)

summary

1971

(145814b) Matrix reactions of fluorohalomethanes with alkali metals. Infrared spectrum and bonding in the monofluoromethyl radical. Raymond, James I.; Andrews, Lester (Chem. Dep., Univ. Virginia, Charlottesville, Va.). *J. Phys. Chem.* 1971, 75(21), 3235-42 (Eng). When CH<sub>2</sub>FBr dild. in Ar is codeposited with a beam of at. Li at 15°K, the free radicals CH<sub>2</sub>F and CH<sub>2</sub>Br are stabilized in sufficient concn. for observation of several ir absorptions. Studies utilizing CD<sub>2</sub>FBr and CH<sub>2</sub>FCl help confirm the spectral identity of the CH<sub>2</sub>F free radical. The new absorptions are assigned to the symmetric C-F stretching vibration of the CH<sub>2</sub>F and CD<sub>2</sub>F radicals, and the DCD bending mode of CD<sub>2</sub>F. The vibrational potential function giving the best fit of symmetric vibrational frequencies is detd. and bonding in CH<sub>2</sub>F is discussed.

C. A. 1971. 75. 24

7

CH<sub>2</sub>F

1972

Lessing F.P.

Bull. Soc. Chim. Belg., 1972,  
81, N 1-2, 125-134.

I, D<sub>0</sub>, ΔH<sub>f</sub>

(Can CH<sub>2</sub>Cl)<sub>111</sub>

H<sub>2</sub>CF

Nakatsuji, Hiroshi

1973

"J. Amer. Chem. Soc."

реаб.

Синтез

1973, 95, N 2, 354-61.

"процесса молекулы в основе  
и возб. состояниях"

● (см. Bell<sub>2</sub>; III) (8)

CH<sub>2</sub>F

Uehara, Yoichi,  
Seito, Naoshi, et al

1973

(7)

"Chem. Lett."

1973, (5), 495-9.

(ver. CF<sub>3</sub>; III)

50318.8464

Ch, Ph, TC

30526GR

CH<sub>2</sub>F

1975

\*

4-8336

Poinel Gustav.

Calculation of dipole moments with a CNDO-  
APSG procedure.

"Mol. Phys.", 1975, 29, N 2, 641-643

(англ.)

0324 пик

292 298

316

ВИНИТИ



50210.6623

кометры  
96201

02

1975

Ch, Ph, TC, Ex-C

CF<sub>3</sub> (Ae)

\*4-8065

Richardson Jeffery H., Stephenson L.M.,  
 Brauman John I. Photodetachment of ele-  
 ctrons from triethylsilyl ions; the  
 electron affinities of CF<sub>3</sub><sup>•</sup> and SiF<sub>3</sub><sup>•</sup>.  
 "Chem. Phys. Lett.", 1975, 30, N 1, 17-  
 20 (англ.)

0298

276 276

0290

ВИНИТИ

60224.8724 Кб. *мол. орбиталей*  
TC, Ch., Ex-C, MGU

1976

$\text{CH}_2\text{-F}$

3849

Bernardi Fernando, Epiotis Nicolaos D.,  
Cherry-William, Schlegel H. Bernhard,  
Whangbo Myung-Hwan, Wolfe Saul.  
A molecular orbital interpretation of the  
static, dynamic, and chemical properties  
of  $\text{CH}_2\text{X}$  radicals.

"J. Amer. Chem. Soc.", 1976, 98, N 2,  
469-478 (англ.)

543 543 .

5 4 8

0556 ПММ ВИНТИ

CH<sub>2</sub>F

\* US-15578

1976

Bischof P.

(7)

J Amer Chem Soc  
1976, 98, 122, 6844-49

70114.8790  
EX-C, Ch, TC

29850  
CH<sub>2</sub>F<sup>+</sup>

1976

\* 4-16292

Burdon James, Davies D.W., del Comde Guillermo.

Ab initio gaussian calculations on the CH<sub>3</sub> and CH<sub>2</sub>F cations.

"J. Chem. Soc. Perkin Trans.", 1976, N 11, Part 2, 1193-1195 (АНГЛ.)

0790 ЧМК

733 743 782

ВИНИТИ

CH<sub>2</sub>F

1977

Arce F., et al

молекулы.  
растворы

"Rev. Roum. Chim." 1977,  
22, N6, 815-825 (мен.)

см. CH<sub>3</sub> - 14

1977



М. Н.  
Зеленый

8 Б160. Лазерный спектр магнитного резонанса  $CH_2F$  в длинноволновой ИК-области. Mucha J. A., Jennings D. A., Evenson K. M., Hougen J. T. Far-infrared laser magnetic resonance spectrum of  $CH_2F$ . «J. Mol. Spectrosc.», 1977, 68, № 1, 122—124 (англ.)

На спектрометре магнитного резонанса в длинноволновой ИК-области с  $CO_2$ -лазерной накачкой измерен вращательный спектр свободного радикала  $CH_2F$ . Радикал  $CH_2F$  образуется при р-ции  $F + CH_3F \rightarrow CH_2F + HF$ , где атомы F получены из МВ-разряда в потоке  $He + CF_4$ . На спектрометре выполнены измерения на 25 длинноволновых ИК-лазерных линиях в области длин волн от 300 до 890 мк, из к-рых поглощение  $CH_2F$  зарегистрировано только на четырех линиях 301,3, 393,6, 513,0 и 567,9 мк. По спектрам установлено, что радикал представляет собой почти вытянутый волчок с симметрией  $C_{2v}$ . В пренебрежении влияния магнитного поля, спинового расщепления и центробежного искажения, определена вращательная постоянная  $(B+C) = 1,953(15) \text{ см}^{-1}$ . Возможные структурные параметры радикала  $r(C-H) = 1,09 \text{ \AA}$ ,  $r(C-F) = 1,32 \text{ \AA}$ ,  $\angle HCH = 118^\circ$  приводят к значению вращательной постоянной  $(B+C) = 1,960 \text{ см}^{-1}$ .

2, N 8, 1978

С. Н. Мурзин

CH<sub>2</sub>F

1977

87: 175338q Far-infrared laser magnetic resonance spectrum of the monofluoromethyl radical. Mucha, J. A.; Jennings, D. A.; Evenson, K. M.; Hougen, J. T. (Inst. Basic Stand., Natl. Bur. Stand., Boulder, Colo.). *J. Mol. Spectrosc.* 1977, 68(1), 122-4 (Eng). Laser magnetic resonance rotational spectra of the free radical CH<sub>2</sub>F were obtained using far-IR laser lines at 301.3, 393.6, 513.0, and 567.9  $\mu$ . The radical was prepd. under fast-flow conditions by F atom abstraction of a H from MeF and by F atom addn. to diazomethane. The spectra obtained are too crowded and overlapped to permit significant spectroscopic anal., but they do support a planar C<sub>2v</sub> structure for CH<sub>2</sub>F and lead to a value of  $(B + C) = 1.953 \pm 0.015$  cm<sup>-1</sup>.

(измер)  
ЗЛР)

ни-екв  
сф-ро-ра

C. A. 1977. 87. N22

CH<sub>2</sub>F

ommuca 6088

1978

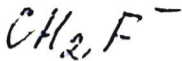
Bernardi F., et al.

Computer  
analysis

J. Amer. Chem. Soc.

1978, 100 (5), 1352-56





1979  
3 Б45. Неэмпирические расчеты в гауссовом базисе анионов  $\text{CH}_3^-$  и  $\text{CH}_2\text{F}^-$ . Burdon B. J., Davids D. W., Conde G. del. Ab Initio Gaussian Calculations on the  $\text{CH}_3$  and  $\text{CH}_2\text{F}$  Anions. «J. Chem. Soc. Perkin Trans.», 1979, Part 2, № 9, 1205—1207 (англ.)

кв. мех.  
расчет

130-  
v F

2.1980.13

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в миним. несгруппированном ( $5s4p/4s$ ) гауссовом базисе рассчитаны плоская и пирамидальная конфигурация  $\text{CH}_3^-$  (I) и  $\text{CH}_2\text{F}^-$  (II). Для каждой структуры оптимизированы все длины связей и валентных углов. Наиболее стабильной является пирамидальная структура; рассчитанный барьер инверсии (БИ) равен (ккал/моль): I 1,08, II 13,23. Первое значение хорошо согласуется с результатами, полученными при использовании существенно больших базисов (0,9—5,5 ккал/моль). Потенциалы ионизации I и II, полученные на основании теоремы Купменса равны (эв): I 0,40, II 1,59. Согласно расчету длина связи CF в плоском II равна 1,46 А, т. е. примерно на 0,1 А длиннее, чем в нейтр. соединениях, а при переходе к пирамидальному II она увеличивается до 1,529 А. Контрольные расчеты II в расширенном базисе, дополненном поляризац. функциями на атомах С и F дали несколько более короткую длину связи CF (1,475 А) при увеличении БИ до 19,2 ккал/моль.

В. Фаустов

H<sub>2</sub>CF

1980

Mitchcock A.P. et al

J. Electron. Spectrosc.  
and Relat. Phenom.  
1980, 19, n3, 231-50

y

Cu Na CO i<sup>III</sup>

$\text{CH}_2\text{F}^-$

Commuex 11003 | 1980.

Hopkinson A.C. et al.

most recent  
factor

Int. J. Quant. Chem.,  
1980, 18, 1371-91.



(see  $\text{CH}_2\text{H}^-$ ; III)

FCH<sub>2</sub>°

1980

Leroy G., et al

Nouv. j. chim., 1980, 4,  
N 6, 403-409.

кв.сет.  
расчет

● (сум CH<sub>3</sub>°) III

$\text{CH}_2\text{F}$

$\text{CD}_2\text{F}$

Journal 12813 1981.

Jacob M. E.

Chemistry  
of hydrogen  
As.

Chem. Phys., 1981,  
59, 199-212

CHF


[Dmmuck 12755]

1981

Heroy G., Peeters D.,

J. Mol. Struct. 1981,  
85, 133-152.

Kb. deex.  
pacem,  
recomp.

A theoretical investigation  
of  the structure  
and reactivity of carbon-  
centred radicals.



1982

расчёт  
резонанс,  
структур,  
ΔH.

Spitznagel G. W.,  
Clark T., et al.

J. Comput. Chem.  
1982, 3, N 3, 363-371.

●  
(см.  $\text{HCH}_2^-$ ; III)



CH<sub>2</sub>F

1983

De Alti Giancarlo,  
Declera Piero, et al.

Pačetm  
γ;  
;

Chem. Phys., 1983, 76,  
N 2, 185-193.

(Cm. yuc-N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; III)

СН<sub>2</sub>F<sup>-</sup>

1983

13 Б34. Молекулярно-орбитальная трактовка эффектов заместителей. I. Структуры некоторых карбоновых кислот и их сопряженных оснований. Molecular orbital treatment of substituent effects. I. Structures of some carbon acids and their conjugate bases. Edgecombe Kenneth E., Boyd Russell J. «Can. J. Chem.», 1983, 61, № 1, 45—49 (англ.; рез. фр.)

Выполнены неэмпирич. расчеты 3 серий углеродных к-т  $\text{CH}_n\text{X}_{4-n}$  ( $n=1, 2, 3, \text{X}=\text{F}, \text{CN}, \text{NO}_2$ ) и соотв-щих сопряженных оснований  $\text{CH}_{n-1}\text{X}_{4-n}$ . Оптимизация геометрий проводилась в миним. базисе ОСТ-3ГФ, уточняющие расчеты — в базисе 3-21ГФ. Для анионов  $\text{CH}_2\text{F}^-$ ,  $\text{CHF}_2^-$ ,  $\text{CF}_3^-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CN}$  и  $-\text{CH}_2\text{NO}_2$  оптимизация геометрии проведена также в базисе 6-31ГФ\*. Результаты сопоставлены с имеющимися эксперим. данными. Найдено, что базис 3-21ГФ и (в меньшей степени) ОСТ-3ГФ воспроизводят наблюдаемое у фторметанов укорочение связи  $\text{C}=\text{F}$  при увеличении числа атомов F. Такую же тенденцию расчет предсказывает и для фторметильных анионов расчет приводит к пирамидальной конфигурации карбанионного атома угле-

расчет геометр.  
структ., E;

(41)

x. 1983, 19,  
N 13

рода фторметильных анионов и к планарной — циано- и нитрометильных, за исключением  $-\text{CH}_2\text{CN}$ . Однако более широкие базисы (4-31ГФ, 6-31ГФ\*) дают и для  $-\text{CH}_2\text{CN}$  планарную  $C_{2v}$ -геометрию. Для динитрометильного аниона получена неплоская равновесная геометрия, лишенная элементов симметрии ( $C_1$ ), а для тринитрометильного — пропеллерная конформация симметрии  $C_3$ . Сравнение энергий, рассчитанных в базисах ОСТ-3ГФ и 3-21ГФ, показывает, что расширение базиса дает понижение энергии как для анионов, так и для сопряженных к-т в размере  $0,865 \pm 0,007$ ,  $0,661 \pm 0,008$  и  $1,561 \pm 0,027$  ат. ед. в расчете на 1 замещающую группу F, CN и  $\text{NO}_2$  соответственно.

В. Я. Беспалов



СН<sub>2</sub>F

DM 1762+

1983

5 Б1233. Микроволновый спектр фторметильного радикала CH<sub>2</sub>F. The microwave spectrum of the fluoromethyl radical CH<sub>2</sub>F. Endo Y., Yamada C., Saito S., Hirota E. «J. Chem. Phys.», 1983, 79, № 4, 1605—1611 (англ.)

На МВ-спектрометре с частотной модуляцией источника измерен в области частот 58—181 ГГц вращательный спектр фторметилового радикала, CH<sub>2</sub>F, в основном и возбужденном изгибном  $\nu_4=1$  колебательных состояниях. Радикал генерировали непосредственно в поглощающей ячейке при помощи МВ-разряда из CF<sub>4</sub>. Анализ спектра выполнен с учетом спин-вращательного, протон и F-ядерных сверхтонких и F-ядерный спин-вращательного взаимодействий. Вращательные постоянные в основном и  $\nu_4=1$  состояниях соотв. равны (МГц):  $A=265\,200$  и  $258\,800$ ,  $B=30948,322(27)$  и  $30828,092(61)$ ,  $C=27727,773(27)$  и  $27829,070(53)$ . Из измерений относит. интенсивностей МВ-переходов оценена энергия изгибной неплоской моды над основным состоянием  $300(30)$  см<sup>-1</sup>. Радикал, по-видимому, соответствует плоской структуре C<sub>2v</sub>-симметрии.

С. Н. Мурзин

И.А., колметр,  
структура

X. 1984, 19, N5

CH<sub>2</sub>F

Om. 17627

1983

1 Л174. Микроволновый спектр фторметилового радикала CH<sub>2</sub>F. The microwave spectrum of the fluoromethyl radical, CH<sub>2</sub>F. Endo Yasuki, Yamada Chikashi, Saito Shuji, Hirota Eizi. «J. Chem. Phys.», 1983, 79, № 4, 1605—1611 (англ.)

Исследован микроволн. спектр радикала CH<sub>2</sub>F, полученного при реакции между CH<sub>3</sub>F и продуктами распада CF<sub>4</sub> в РЧ-разряде. В диапазоне 58—181 ГГц идентифицированы линии вращательных переходов с  $N' \leftarrow \leftarrow N'' - 1 - 0$ , 2—1, 3—2, их тонкая и сверхтонкая структура, в основном колебат. состоянии, а также ряд линий возбужденного колебат. состояния с  $\nu_4 = 1$  с энергией около 300 см<sup>-1</sup> над основным уровнем. Анализ спектра выполнен с учетом взаимодействия электронного и ядерных спинов с вращением, электрон-ядерных и чистых ядерных спин-спиновых взаимодействий и кватертичного центробежного искажения. Показано, что основное электронное состояние имеет орбитальную V<sub>1</sub>-симметрию и плоскую или квазиплоскую конфигурацию ядер. Определены значения констант тонких и сверхтонких взаимодействий.

М. Р. Алиев

М.А.

ср. 1984, 18,  
N1

CH<sub>2</sub>F<sup>+</sup> (9)

DM. 19613 1984

2 Л394. Исследование основного состояния CH<sub>2</sub>F<sup>+</sup> и CD<sub>2</sub>F<sup>+</sup> методом фотоэлектронной спектроскопии. A photoelectron spectroscopic study of the ground states of CH<sub>2</sub>F<sup>+</sup> and CD<sub>2</sub>F<sup>+</sup>. Andrews Lester, Dyke John M., Jonathan Neville, Keddar Noured-dine, Morris Alan, Ridha Abed. «J. Phys. Chem.», 1984, 88, № 11, 2364—2368 (англ.)

Методом HeI-фотоэлектронной спектроскопии исследованы продукты реакции атомарного фтора с фтористым метилом. Полоса фотоэлектронного спектра с адиабатич. потенциалом ионизации (ПИ)  $9,04 \pm 0,01$  эВ и вертикальным ПИ  $9,22 \pm 0,01$  эВ отнесена к радикалу CH<sub>2</sub>F. Определены колебательные частоты иона CH<sub>2</sub>F<sup>+</sup> —  $1450 \pm 30$  см<sup>-1</sup> и CD<sub>2</sub>F<sup>+</sup> —  $1530 \pm 30$  см<sup>-1</sup>. Методом  $\Delta$ SCF рассчитаны вертикальные потенциалы ионизации CH<sub>2</sub>F. Библ. 49. Ю. В. Чижов

(72) ☒

ср. 1985, 18, 42



CH<sub>2</sub>F<sup>+</sup> (Vi)  
CD<sub>2</sub>F<sup>+</sup> (Vi)

$CH_2F^+$   
 $CD_2F^+$

от. 196 13

1984

24 Б1142. Изучение методом фотоэлектронной спектроскопии основных состояний  $CH_2F^+$  и  $CD_2F^+$ . A photoelectron spectroscopic study of the ground states of  $CH_2F^+$  and  $CD_2F^+$ . Andrews L., Dyke J. M., Jonathan N., Keddar N., Morris A., Ridha A. «J. Phys. Chem.», 1984, 88, № 11, 2364—2368 (англ.)

С использованием многоканального энергоанализатора электронов измерены фотоэлектронные спектры (ФЭС) с возбуждением He—I для продуктов реакции  $CH_3F$  с атомами F, образованными при зажигании микроволнового разряда в смеси 5%  $F_2/He$ . Измерения проведены при различных парц. давл. реагентов и расстояниях между местами их смешивания и пересечения с излучением. После тщательного анализа полученных данных в ФЭС выделена полоса, к-рая отнесена к ионизации свободного радикала  $CH_2F$  ( $X^2B_2$ ). Найдены первые адиабатич. и вертикальный потенциалы ионизации  $CH_2F$  —  $9,04 \pm 0,01$  и  $9,22 \pm 0,01$  эВ, а по колебательной структуре этой полосы определена частота ( $\nu$ ) валент-

М.П., Ви;

ⓧ  
Ⓜ

Х. 1984, 19, N 24

$CH_2F$ ,  $CD_2F$  (J, Vi)

ных C—F колебаний в основном состоянии катиона  $\text{CH}_2\text{F}^+$  —  $1450 \pm 30 \text{ см}^{-1}$ . Из аналогичных измерений для  $\text{CD}_3\text{F}$  установлен изотопный сдвиг  $\nu$  до  $1530 \pm 30 \text{ см}^{-1}$ , что объяснено взаимодействием симметрич. вал кол. C—F и ножн. кол.  $\text{CH}_2$ . Из сопоставления полученных результатов с лит. данными оптич. спектров поглощения для нейтр. свободных радикалов  $\text{CH}_2\text{F}$  ( $\text{CD}_2\text{F}$ ) в матрице аргона сделан вывод, что более низкие значения  $\nu$  для последних  $1163$  ( $1193$ )  $\text{см}^{-1}$  свидетельствуют об удлинении связи C—F при переходе от нейтр. свободного радикала к соотв. катиону  $\text{CH}_2\text{F}^+$  ( $\text{CD}_2\text{F}^+$ ). Обсужден механизм реакции  $\text{CH}_2\text{F} + \text{F}$ . О. А. Басченко



$\text{CH}_2\text{F}^+$

1984

Dulcey C.S., Bogan D.J.  
et al.

Laser Techn. Extreme  
Ultraviolet. 2nd Top.

Meet., Boulder, Colo, 5-7  
March, 1984. New York, 1984,

156.

(see  $\text{CH}_2\text{F}$ ; III)

crekmp

CH<sub>2</sub>F

1984

12 Б1193. Спектроскопия многофотонной ионизации радикала фторметила. Multiphoton ionization spectroscopy of the fluoromethyl radical. Dulcey C. S., Bogan Denis J., Hudgens Jeffrey W. «Laser Techn. Extreme Ultraviolet. 2nd Top. Meet., Boulder, Colo, 5—7 March, 1984». New York, 1984, 156 (англ.)

Методом многофотонной ионизации зарегистрирован первый электронный спектр радикала CH<sub>2</sub>F. Молекулы CH<sub>2</sub>F получались в быстропроточном реакторе при взаимодействии атомарного фтора с кетеном или CH<sub>2</sub>F. Под действием излучения перестраиваемого (в области 345—365 нм) лазера на красителе радикалы возбуждались и ионизировались. Регистрировались ионы CH<sub>2</sub>F<sup>+</sup>. Наблюдались две триплетные полосы при ~~358~~ и 349,5 нм (разница в энергии 1560 см<sup>-1</sup>) с интервалом между подполосами триплетов ~155 см<sup>-1</sup>, а также несколько широких, слабых полос. Первые две, как предполагается, связаны с двухфотонным резонансом через ридберговское состояние 3p (~55 700 см<sup>-1</sup>) с квантовым дефектом 0,56. После поглощения возбужденными молекулами еще одного фотона образуется молек. ион, при этом никакой фрагментации не наблюдается.

спектр



CH<sub>2</sub>F<sup>+</sup>

В. М. Ковба

X. 1985, 19, N 12

$\text{CH}_2\text{F}^-$

DM. 21231

1984

$\text{CHF}_2^-$

Edgcombe K., Boyd R. J.

Спрогелерво

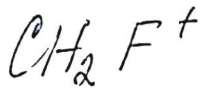
Can. J. Chem., 1984,

K

62, 2887-2894.

Кротоуеу





1984

Frenking Gernot, Koch  
Wolfram

спухрана

J. Mol. Struct., 1984, 110,  
N1-2, Suppl. Theochem.,  
19, N1-2, 49-59.

(ср.  $\text{CH}_2\text{FH}^+$ ; III)

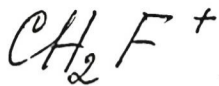


1985

Bernardi Fernando  
Margini Angelo, et al.

реферт.,  
структ.,  
Do; J. Chem. Soc. Perkin  
Trans., 1985, Pt 2, N 1,  
111 - 114.

(сир.  $M_2C \equiv X$ ; III)



1985

Mcopkinson A. C.,  
Lien M. H.,

recomp. Can. J. Chem., 1985,  
63, N12, 3582-3586,



CH<sub>2</sub>F

1986

№ 10 Л178. ИК-диодно-лазерная спектроскопия полосы  $\nu_3$  радикала CH<sub>2</sub>F. Infrared diode laser spectroscopy of the  $\nu_3$  band of the fluoromethyl radical, CH<sub>2</sub>F. Yamada Chikash, Hirota Eizi. «J. Mol. Spectrosc.», 1986, 116, № 1, 101—107 (англ.)

Методом диодно-лазерной спектроскопии с использованием зеемановской модуляции исследован ИК-спектр поглощения радикала CH<sub>2</sub>F, образующегося в условиях электрич. разряда в смеси метилфторацетата (0,1 мм рт. ст.) с Ag или N<sub>2</sub> (0,4 мм рт. ст.). С разрешением, ограниченным доплеровским пределом, в области 1139—1188 см<sup>-1</sup> измерены частоты линий колебательно-вращательной полосы  $\nu_3$ , обусловленной CF-валентными колебаниями CH<sub>2</sub>F, определены спин-вращательные расщепления линий. В результате анализа наблюдаемой структуры найдено положение начала полосы, рассчитаны значения молекулярных постоянных и постоянных спин-вращательного взаимодействия в возбужденном колебательном состоянии  $\nu_3=1$  CH<sub>2</sub>F.

В. К.

(м.п.)

ср. 1986, 18, N10

CH<sub>2</sub>F

DM 23676 1986

19 B1301. Инфракрасная диодная лазерная спектроскопия полосы  $\nu_3$  фторметильного радикала. Infrared diode laser spectroscopy of the  $\nu_3$  band of the fluoromethyl radical, CH<sub>2</sub>F. Yamada Chikashi, Hirota Eizi. «J. Mol. Spectrosc.», 1986, 116, № 1, 101—107 (англ.)

Методом диодной лазерной спектроскопии получен спектр ИК-поглощения в обл. 1139—1188 см<sup>-1</sup> с доплеровским пределом разрешения для фторметильного радикала CH<sub>2</sub>F (I), образующегося при эл. разряде во фторацетате, CH<sub>2</sub>FCOONH<sub>4</sub>. Интерпретированы 25 переходов в Q-ветви, 22 перехода в P-ветви и 5 переходов в R-ветви полосы  $\nu_3$  в ИК-спектре I. Определено значение  $\nu_0$ , равное 1170,41645 (56) см<sup>-1</sup>, величины вращат. постоянных, постоянных центробежного искажения и спин-вращат. взаимодействия для возбужденного колебат. состояния с  $v=1$  и сравнены с данными микроволновой спектроскопии для основного состояния исследованного радикала (Endo Y. и др., «J. Chem. Phys.», 1983, 79, 1605). Г.М. Курамшина

(Vi, M.N.)

X. 1986, 19, N19



CH<sub>2</sub>F

Om: 23676)

1986

(v<sub>3</sub>)

/ 104: 138535a Infrared diode laser spectroscopy of the  $\nu_3$  band of the fluoromethyl radical, CH<sub>2</sub>F. Yamada, Chikashi; Hirota, Eizi (Inst. Mol. Sci., Okazaki, Japan 444). *J. Mol. Spectrosc.* 1986, 116(1), 101-7 (Eng). The  $\nu_3$  (C-F stretching) band of the CH<sub>2</sub>F radical was obsd. with Doppler-limited resoln. by using IR diode laser spectroscopy with Zeeman and discharge current modulation. The CH<sub>2</sub>F radical was generated directly in a multiple reflection absorption cell by the elec. discharge in CH<sub>2</sub>FCOOCH<sub>3</sub>. The obsd. spectrum was analyzed to yield the band origin of 1170.4165(6) cm<sup>-1</sup> with 1 std. error in parentheses, in addn. to the rotational consts., centrifugal distortion consts., and spin-rotation interaction consts. in the  $\nu_3 = 1$  state.

c. A. 1986, 104, N16

CH<sub>2</sub>F

от. 29079

1987

16 Б1229. Спектры многофотонной ионизации радикальных продуктов в системе  $F(^2P) + \text{кетен}$ . Спектральное отнесение и реакция образования для  $\text{CH}_2\text{F}$ , наблюдение  $\text{CF}$  и  $\text{CH}$ . Multiphoton ionization spectra of radical products in the  $F(^2P) + \text{ketene}$  system: Spectral assignments and formation reaction for  $\text{CH}_2\text{F}$ , observation of  $\text{CF}$  and  $\text{CH}$ . Hudgens J. W., Dulcey C. S., Long G. R., Bogan D. J. «J. Chem. Phys.», 1987, 87, № 8, 4546—4558 (англ.)

Методом резонансно усиленной многофотонной ионизации (МФИ) исследованы продукты р-ции атомарного фтора с молекулами кетена ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ) в проточной системе. В кач-ве источника излучения использовался импульсный перестраиваемый лазер на красителе (ширина полосы  $0,2 \text{ см}^{-1}$ ), детектором служил масс-спектрометр. В обл. спектра 292—395 нм идентифицированы след. радикальные продукты:  $\text{CH}_2\text{F}$  и  $\text{CD}_2\text{F}$  (основные),  $\text{CH}$ ,  $\text{CF}$ , атомы  $\text{C}$ . Спектры МФИ ( $2+1$ ) фторметилрадикала связаны с двухфотонным возбуждением ридберговских состояний  $3p$ ,  $4p$  и  $5p$  (начала переходов соотв. при  $52863$ ,  $63275$ ,  $67267 \text{ см}^{-1}$ ).

М.А.

(+3)

X. 1988, 19, N 16

для  $\text{CH}_2\text{F}$  и 52786, 63195, 67186  $\text{см}^{-1}$  для  $\text{CD}_2\text{F}$ ). Предполагается, что радикалы  $\text{CH}_2\text{F}$  в основном и ридберговских состояниях, а также молек. ион имеют плоскую структуру симметрии  $C_{2v}$ . В переходах наблюдалась структура связанная в основном с колебаниями  $\nu_2'$  ( $a_1$ , CF вал.)  $\nu_3'$  ( $a_1$ ,  $\text{CH}_2$  деф.),  $\nu_4'$  ( $b_1$ , внепл. деф.). Выполнен анализ нормальных координат и рассчитано распределение по ним потенциальной энергии для ридберговских  $3p$ - и  $4p$ -состояний. Значения (в  $\text{см}^{-1}$ ) частот колебаний  $\nu_2, \nu_3, \nu_4$   $\text{CH}_2\text{F}$ ;  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$   $\text{CD}_2\text{F}$ : состояние  $3p$  — 1575, 1420, 1223, 2176, 1504, 1080, 976; состояние  $4p$  — 1580, 1443, 1259, 2190, 1513, 1076, 1004. Определены также значения  $\nu_4''$  (260  $\text{см}^{-1}$  —  $\text{CH}_2\text{F}$ , 170  $\text{см}^{-1}$  —

$\text{CD}_2\text{F}$ ). Спектр МФИ (2+1)  $\text{CH}$  при  $\sim 311$  нм отнесен к двухфотонному возбуждению  $D^2\Pi(r=2) \leftarrow X^2\Pi_r$ . Механизм образования радикалов  $\text{CH}$  не установлен. В спектре МФИ (2+1)  $\text{CF}$  (385—340 нм) наблюдалась прогрессия  $v'=0-3 \leftarrow v''=0$  ридберговского перехода ( $\nu_0 \sim 52572$ ,  $\omega_e' = 1820$ ,  $\omega_e' x_e' = -18,2$   $\text{см}^{-1}$ ).

спец  
Н-гр

В. М. Ковба

CH<sub>2</sub>F<sup>+</sup>

Locht R., Momigny J., 1987  
Ruehl E. et al.,

кривые  
эжекцион.  
ионизации. Chem. Phys. 1987, 117(2)  
305-313.

A mass spectrometric photoioniza-  
tion study ● of methyl  
fluoride.  
CA. 1987, 107, N24, 225762C

CH<sub>2</sub>F(2) (Om. 26143)

1987

Luick B.T., Loew F.H.,  
et al.,

M.A.,

A.H.,

J. Amer. Chem. Soc., 1987,  
109, N 5, 1307 - 1317.

CH<sub>2</sub>F

Om 26025

1987

106: 220256k Theoretical study of the vibrational frequencies of fluorinated methyl and ethyl radicals. Paddon-Row, Michael N.; Wong, Stephen S. (Sch. Chem., Univ. New South Wales, Kensington, 2033 Australia). *THEOCHEM* 1987, 35(1-2), 109-20 (Eng). Harmonic vibrational frequencies for the following fluorinated Me and Et radicals in their staggered conformations were calcd. by using the UHF/3-21G model: CH<sub>2</sub>F, CHF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, and CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>. The computed ordering of the frequencies for CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> and CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub> are in good agreement with the available exptl. data although there were some discrepancies between the results for CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>. The  $\beta$  eclipsed C-X bond (X = H or F) in the staggered fluorinated Et radicals is assocd. with an unusually low stretching frequency. Hyperconjugation is assumed to be mainly responsible for this effect. Vibrational assignments for the calcd. frequencies of the radicals are made on the basis of frequency calcns. on isotopically substituted analogs.

(Di, param)

(45) ~~2~~



C..A.1987, 106, N 26

011 26025

1987

СН<sub>2</sub>F

7 Д56. Теоретическое исследование колебательных частот фторированных метильных и этильных радикалов. Theoretical study of the vibrational frequencies of fluorinated methyl and ethyl radicals. Paddon-Row Michael N., Wong Stephen S. «J. Mol. Struct. Thechem», 1987, 150, № 1—2, 109—120 (англ.)

В рамках неограниченного хартри-фоковского подхода рассчитаны гармонические колебательные частоты шахматных конформаций  $\text{CH}_2\text{F}\cdot$ ,  $\text{CHF}_2\cdot$ ,  $\text{CF}_3\cdot$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\cdot$ ,  $\text{CH}_3\text{CF}_2\cdot$  и  $\text{CF}_3\text{CF}_2\cdot$ . Использован базис 3-21ГФ. Рассчитанные частоты удовлетворительно согласуются с имеющимися эксперим. данными, но в случае  $\text{CF}_3\text{CF}_2\cdot$  наблюдаются расхождения. Обнаружено, что частота валентного колебания связи С—Х (Х = F, H) в  $\beta$ -положении, находящейся в плоскости симметрии радикала, необычно понижена, что отнесено на счет эффекта сверхсопряжения. Рассчитаны также частоты изотопозамещенных систем и проведено отнесение частот.

В. Л. Лебедев

(М.Л.)

76

ср. 1987, 18, № 7

СМФ  
2

1988

⇒ 4 Л211. Длинноволновый ИК-спектр фтористого метилена. The far-infrared spectrum of methylene fluoride / Carlotti M., Nivellini G. D., Tullini F., Carli B. // J. Mol. Spectrosc.— 1988.— 132, № 1.— С. 158—165.— Англ.

С помощью фурье-спектрометра получен спектр ИК-поглощения паров фтористого метилена в области  $7-110 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $0,002 \text{ см}^{-1}$ . Измерены с точностью  $1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  частоты более 5000 линий вращательного спектра молекулы в основном колебательном состоянии и в состоянии  $\nu_4=1$ . Приведены частоты линий для состояния  $\nu_4=1$  и их отнесение. Совместным анализом полученных данных и литературных по областям от микроволновой до миллиметровой определены вращательные постоянные и центробежные константы молекулы вплоть до октичных для основного состояния и до секстичных для  $\nu_4=1$ . М. В. Т.

М. В. Т.

ср. 1989, № 4



$\text{CH}_2\text{F}(\text{H}_2\text{CF})$  [om. 30490] 1988

Jacox M.E.,

Ti, Vi; J. Phys. and Chem. Ref.  
Data, 1988, 17, N2, 367.

CHF

[om. 34 246]

1990

Baker J., Barnes M., et al.,  
J. Electron Spectrosc. and  
Relat. Phenom., 1990, 51,  
Spec. Issue., 487-511

Photoelectron ● Spectroscopy &

Unstable molecule.

FCF<sub>2</sub>

1991

115: 169352v Analysis of the  $\nu_8$  band of methylene fluoride. D'Cunha, R.; Deo, M. N.; Weber, A.; Olson, W. B. (Spectrosc. Div., Bhabha At. Res. Cent., Bombay, 400085 India). *J. Mol. Spectrosc.* 1991, 149(2), 412-24 (Eng). The high resolu. IR absorption spectrum of the  $\nu_8$  band of methylene fluoride was measured on a BOMEM DA 3.002 Fourier transform spectrometer in the region 1400-1465  $\text{cm}^{-1}$ . More than 900 transitions were assigned in this A-type band centered at 1435.6355  $\text{cm}^{-1}$ . The data were combined with the upper state microwave measurements in a weighted least-squares fit to obtain mol. consts.  $\bar{c}$  - " upper state resulting in an overall std. deviation of 0.0004  $\text{cm}^{-1}$ .

M.N.

C.A. 1991, 115, N16

H<sub>2</sub><sup>12</sup>CF

1992

117: 35704u Vibration-rotational interactions in the states  $v_2 = 1$  and  $v_3 = 1$  of fluoromethane ( $H_2^{12}CF$ ). Papousek, D.; Papouškova, Z.; Ogilvie, J. F.; Pračna, P.; Civiš, S.; Winnemisser, M. (Inst. At. Mol. Sci., Acad. Sin., Taipei, Taiwan 10764). *J. Mol. Spectrosc.* 1992, 153(1-2), 145-66 (Eng). The vibration-rotational bands  $\nu_2$  and  $\nu_3$  of gaseous fluoromethane  $H_2^{12}CF$  were measured in the region 1250-1600  $cm^{-1}$  with resolu. 0.0034  $cm^{-1}$ ; the 2046 lines assigned include 85 lines of the  $\Delta k = \pm 2$  perturbation-allowed transitions to the doubly degenerate vibrational state  $\nu_3 = 1$ . A variational approach was applied to the anal. of both bands which are strongly perturbed by x-y Coriolis interaction and by "2, -1" l-type coupling. Simultaneously with 96 previously reported frequencies of pure rotational transitions in the ground vibrational state and 202 frequencies in the excited vibrational state  $\nu_2 = 1$  and  $\nu_3 = 1$  (P. Pračna et al. (1991), the wavenumbers of 2046 vibration-rotational transitions of the bands  $\nu_2$  and  $\nu_3$  were fitted to det. 7 parameters of the  $\nu_2$  band and 21 parameters of the  $\nu_3$  band. The ground state parameters  $A_0 = 5.1820107(12) cm^{-1}$  and  $D_K^0/10^6 =$

$\nu_2, \nu_3$ , Gra-  
уам. ност.

C.A. 1992, 117, N 4

70.39(15)  $\text{cm}^{-1}$  are in excellent agreement with those detd. by Graner (1976). A std. deviation of  $8.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  was obtained for the simultaneous fit of the IR data and 0.38 MHz of the rotational frequencies of the upper state, but in the  $\nu_3$  band there are systematic differences up to 0.02  $\text{cm}^{-1}$  between the exact and calculated wavenumbers for certain values of the rotational quantum number  $K$  at  $J > 25$ . From the anal. of the obs. intensities of lines of the  $\nu_2$  and  $\nu_3$  bands,  $(\partial\mu_2/\partial q_2)/(\partial\mu_3/\partial q_3) = +1.75$ , which indicates a negative perturbation of intensity ( $\xi_{2,3} < 0$ ).

СХФ -  
СХФ

1997

Ревуча, Piotr.,

помимо  
перех.,  
мюр.  
на время  
сп-тике  
и жемет-  
характер.

г. Мил. Журн., 1997,  
436-437, 503-536.

(илл.



РФ; III)

CHF

1998

130: 229315g The far IR-spectra of the radicals CH<sub>2</sub>F, CHF<sub>2</sub>, and CF<sub>3</sub>. Nolte, Jens (Max-Planck-Inst. Stroemungsforschung, Goettingen, Germany). *Ber. - Max-Planck-Inst. Stroemungsforsch.* 1998, (20), 1-91 pp. (Ger). Far-IR laser magnetic resonance (FIR-LMR) spectra of CH<sub>2</sub>F, CHF<sub>2</sub>, and CF<sub>3</sub> radicals were obsd. in the 300-800 pm wavelength region in the reactions of F atoms with a series of different hydrocarbon and partially fluorinated hydrocarbon mols. To identify the carriers of the obsd. resonance patterns and to exclude or identify contamination of the spectra by addnl. resonances from other paramagnetic species, numerous chem. tests were developed and performed. With optimized sources and the chem. tests in hand, many spectra could be unambiguously attributed to CH<sub>2</sub>F, CHF<sub>2</sub>, and CF<sub>3</sub>, resp. Analyzing the CH<sub>2</sub>F and CHF<sub>2</sub> data, hyperfine interactions of 2 different non-zero spin nuclei had to be taken into account. The external magnetic field treatment was extended according to the corresponding coupling scheme

(UK creep)

(12) K

C.A., 1999, 130, N17



using the std. formalism for evaluating matrix elements of spherical tensor operators. Spectra due to the  $\text{CH}_2\text{F}$  radical were recorded on 7 laser lines at wavelengths between  $301\text{--}568\ \mu\text{m}$ . Obsd. resonances were assigned to fine and hyperfine components of pure rotational transitions of  $\text{CH}_2\text{F}$  in the ground vibrational state and the 1st excited state of the  $\nu_4$  out-of-plane bending mode. The data were combined with previously reported microwave results (Endo et al., 1983) and subjected to a least-squares fit to det. the parameters of the effective Hamiltonian describing the  $\nu_4 = 0$  and 1 vibrational levels of the  $\text{CH}_2\text{F}$  radical. The present study reports the 1st gas phase detection of  $\text{CHF}_2$  radicals in their ground electronic state. The obsd. spectra suggest that inversion tunneling occurs in this radical. An unambiguous demonstration of tunneling motion will probably have to await the observation of zero field spectra. The chem. tests described here will certainly aid future work in this area. Due to the high quantum nos. involved in the obsd.  $\text{CF}_3$  transitions, this radical exhibits only poorly resolved spectra at the wavelengths used.



2000

F: CH2F

P: 3

133:315073 High-resolution FTIR spectroscopy of the Coriolis interacting .nu.3 and .nu.9 fundamentals of methylene fluoride-d2.

Goh,  
K. L.; Tan, T. L.; Ong, P. P.; Chaw, K. H.; Teo, H. H.

Department of Physics, Faculty of Science,  
National University of Singapore Singapore  
119260, Singapore Mol. Phys., 98(17),

1343-

1346 (English) 2000. The FTIR spectrum of the .nu.3 and .nu.9 bands of CD2F2 was recorded with an



unapodized resoln. of 0.0024  $\text{cm}^{-1}$  at 970-1080  $\text{cm}^{-1}$ . These 2 bands with band centers  $\sim 26 \text{ cm}^{-1}$  apart were mutually coupled by Coriolis interactions. By fitting a total of 1639 IR transitions of both  $\nu_3$  and  $\nu_9$  with a std. deviation of 0.00084  $\text{cm}^{-1}$  using a Watson's A-reduced Hamiltonian in the Ir representation with the inclusion of a 1st order c-type Coriolis resonance term, 2 sets of rovibrational consts. for  $\nu_3 = 1$  and  $\nu_9 = 1$  states were derived. The  $\nu_3$  band is B-type while the  $\nu_9$  band is A-type with band centers at 1030.1573  $\pm 0.0003$  and 1003.7435  $\pm 0.0001 \text{ cm}^{-1}$ , resp.

СМЭФ

PM 41310 a"  
" "

2002

спектр.  
сир-ра,  
ракетосес.  
водем;  
комбат.  
спектр

Levchenko S.V. et al.,  
J. Phys. Chem. 2002,  
106, N20, 5169-76.