

CH Fell



Diem M., Burrow D.F.

1978

US-18019

exp. data
v_i

J. Phys. Chem. 1978, 81, 4776-79



in 3 phases
gas, liquid, solid

- $\nu_{C-H} = 3025,7 \text{ cm}^{-1}$
- $\nu_{C-F} = 1048,3$
- $\nu_{C-Cl} = 787,8$
- $\nu_{HCF} = 1310,9$
- $\nu_{HCF_2} = 1285,0$
- $\nu_{FCCl} = 426,5$

exp. data, CHFClBr2 in liquid

- $3000 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$
- 1150 ± 100
- 760 ± 70
- 1300 ± 100
- 1200 ± 100
- 380 ± 70

CHFCl

CHFB_r

CHFJ

Ч. Г. Гаркуша

(72) 1

1980. 14

оттиски 8426 1979

(V) 4 Б214. Инфракрасные спектры свободных радикалов CHFCl, CHFB_r и CHFJ в твердом аргоне. Prochaska Frank T., Keelan Brian W., Andrew Lester. Infrared spectra of the CHFCl, CHFB_r, and CHFJ free radicals in solid argon. «J. Mol. Spectrosc.», 1979, 76, № 1—3, 142—152 (англ.)

24
Методом матричной ИК-спектроскопии изучены продукты р-ций CHF₂X (X=Cl, Br и J) с атомами Li и Na. Сделан вывод об образовании MX и свободных радикалов CHF₂X. Идентификация полос поглощения этих радикалов подтверждена экспериментами с ¹³C-и D-замещенными. Показано, что в результате фотолиза Ag-матриц CH₂FB_r и CH₂FJ также образуются радикалы CHF₂X. Проведено отнесение частот колебаний. Сопоставлена реакц. способность атомов Li и Na и полученных свободных радикалов. О. Г. Гаркуша

CHFCl
CHFBr
CHFJ

сттисч 8426

1979

1 Д402. ИК-спектры свободных радикалов CHFCl, CHFBr и CHFJ в твердой Ar-матрице. Infrared spectra of the CHFCl, CHFBr, and CHFJ free radicals in solid argon. Prochaska Frank T., Keelan Bria W., Andrew Lester. «J. Mol. Spectrosc.», 1979, 76, № 1-3, 142—152 (англ.)

Исследованы ИК-спектры ($1300-400\text{ см}^{-1}$) продуктов взаимодействия CHFX_2 , где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ с атомами Li в Ar-матрице при $t = 12^\circ\text{K}$, а также спектры ^{13}C - и D-замещенных соединений. Идентифицированы ИК-полосы колебаний галогенидов Li и свободных радикалов CHFX , стабилизированных в матрице. Отмечено, что аналогичные радикалы образуются при фотолизе со-

-J

и к. спектр

(+1), 12



47.1980.11

единений CH_2FBr и CH_2FI . Частоты деформационного колебания с участием атомов H и валентного колебания связи C—F в CHF_X составляют 1283 и 1151 см^{-1} ($X=\text{Cl}$), 1266 и 1149 см^{-1} ($X=\text{Br}$) и 1256 и 1138 см^{-1} ($X=\text{I}$). Обнаружено, что атом Li обладает большей реакционной способностью по отношению к атому F в CHFCl_2 , чем к атому Cl. Сделан вывод о преимущественной роли атомов Cl в стабилизации галогенметильных радикалов по сравнению с атомами F. Библ. 18.

И. В. А.

CHClF

CHFBr

CHF₂

J. Chem. Phys.

16, 100, 100, 100

(+2) ☒

C. A. 1979, 3, 118

Journal 8426

1979

91: 655-43c Infrared spectra of the fluorochloromethyl, bromofluoromethyl, and fluoroiodomethyl free radicals in solid argon. Prochaska, Frank T.; Keelan, Brian W.; Andrews, Lester (Chem. Dep., Univ. Virginia, Charlottesville, VA 22901 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1979, 76, 142-52 (Eng). Li atom matrix reactions with CHFC_2 , CHFCBr_2 , and CHFI_2 produced new IR absorptions due to the lithium halides LiX and the CHFX free radicals. The CHFCI assignments are supported by ^{13}C and D isotopic substitution, and the CHFCBr and CHFI radical absorptions were also found in CH_2FBr and CH_2FI photolysis studies. The CHFX , CHF_2 , and CHX_2 radical fundamentals are compared.



CHF²⁺

[UM 18522]

1984

Andrews L., Dyke J. M.,
et al.,

спектр,
осн. осн.
состоян.

J. Amer. Chem. Soc.

1984, 106, N2, 299-303.



CHLFF(2) (OM-26143) 1987

Luke B.T., Loew G.H., et al.,

de H.,
AgH,
J. Amer. Chem. Soc.,
1987, 109, N5, 1307-1317.

CHFC⁺

CHFC

1993

CHFC⁺
CHFC

I, Vi-(abini-
tio pūnem)

C.A. 1993, 118, N 14

118: 135033o New electronic spectra of the chlorofluoromethyl radical observed with resonance-enhanced, multiphoton ionization. Hudgens, Jeffrey W.; Johnson, Russell D., III; Tzai, Bilin P. (Chem. Kinet. Thermodyn. Div., Natl. Inst. Stand. and Technol., Gaithersburg, MD 20899 USA). J. Chem. Phys. 1993, 98(3), 1925-32 (Eng). The structures and optical spectroscopy of the CHFC⁺ radical and cation were studied by ab initio MO calcs. and by expt. Ab initio calcs. at the MP2/6-311++G⁻ theory level found that the optimum structure of the CHFC⁺ ($\dot{X}^1A'$) cation is planar with $r(C-H) = 1.092$ Å, $r(C-F) = 1.234$ Å, $r(C-Cl) = 1.599$ Å, $\angle H-C-F = 116.85^\circ$, and $\angle H-C-Cl = 122.14^\circ$. The CHFC⁺ ($\dot{X}^1A'$) radical is nonplanar with $r(C-H) = 1.083$ Å, $r(C-F) = 1.335$ Å, $r(C-Cl) = 1.705$ Å, $\angle H-C-F = 113.49^\circ$, $\angle H-C-Cl = 116.68^\circ$, and $\angle F-C-Cl = 114.44^\circ$. The ab initio angle between the F-C-Cl plane and the C-H bond is $\phi = 38^\circ$ and the inversion barrier is $E_{av} = 1190$ cm⁻¹. Using isogyric reactions to obtain empirical corrections, the authors calc. $IP_e(CHFC) = 8.37 \pm 0.05$ eV. Ab initio vibrational frequencies are reported. The electronic spectrum of the CHFC⁺

radicals was obsd. between 340–420 nm using 1-color, mass resolved, 2 + 1 resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) spectroscopy. The spectrum arises from 2-photon resonances with the planar $\tilde{F}(3p)$ [$\lambda_{\text{laser}} = 406.7$ nm, $\nu_{00} = 49\,160(20)$ cm⁻¹] and $J(3d)$ [$\lambda_{\text{laser}} = 361.9$ nm, $\nu_{00} = 55\,250(20)$ cm⁻¹] Rydberg states. A third laser photon ionized the radicals. Both states produced the same vibrational consts.: ν_2 (C-H deformation) = 1280(30) cm⁻¹, ν_4 (C-Cl stretch) = 910(30) cm⁻¹, ν_5 (CFCl scissors) = 440(30) cm⁻¹, ν_6 (OPLA) = 980(30) cm⁻¹. The REMPI spectrum exhibited $\nu_5'' = 105$ hot bands of the CHFCl ($\dot{\text{X}}:\text{A}$) radical. Modeling of these hot bands with a double-well potential gives the inversion barrier, $B_{\text{inv}} = 1180$ cm⁻¹, and $\Phi_0 = 42^\circ$.