

N_3Ce

L

1961

СВ №3

Milligan J. E.

НК снот

J. Chem. Phys., 1961, 35, 372

НК исследование поглощения
атомов водорода в жидком ар-
гоне при 4.2°K

сен₃

3 Б313. Микроволновый спектр и структура азиды хлора. Cook Robert L., Gerry M. C. L. Microwave spectrum and structure of chlorine azide. «J. Chem. Phys.», 1970, 53, № 6, 2525—2528 (англ.)

1970

м.и.

стр-ра

В области 26 000—48 000 Мгц исследованы МВ-вращательные спектры четырех изотопозамещ. молекул азиды хлора $\text{Cl}^{35}\text{N}_3^{14}$ (I), $\text{Cl}^{37}\text{N}_3^{14}$ (II), $\text{Cl}^{35}\text{N}^{15}\text{N}_2^{14}$ (III) и $\text{Cl}^{35}\text{N}_2^{14}\text{N}^{15}$ (IV) в основном колебательном состоянии ($0 \leq J \leq 6$). Определены вращательные постоянные. Из наблюдавшейся сверхтонкой квадрупольной структуры определены постоянные квадрупольного взаимодействия: для I $\chi_{aa} = -55,9$, $\chi_{bb} = 1,9$, $\chi_{cc} = 54,0$, для II $\chi_{aa} = -44,4$, $\chi_{bb} = 1,8$, $\chi_{cc} = 42,6$, для III $\chi_{aa} = -54,9$, $\chi_{bb} = 1,2$, $\chi_{cc} = 53,7$, для IV $\chi_{aa} = -53,9$, $\chi_{bb} = 0,3$, $\chi_{cc} = 53,6$ Мгц. Обсуждена природа хим. связей в молекуле азиды хлора, а ее структурные параметры сопоставлены со структурными параметрами родственных молекул.

А. П. Александров

Х. 1971. 1

1970

CeN₃структ.
парам.

м.в. спектр

(932830) Microwave spectrum and structure of chlorine azide. Cook, Robert L.; Gerry, M. C. L. (Dep. of Phys., Duke Univ., Durham, N.C.): *J. Chem. Phys.* 1970, 53(6), 2525-8 (Eng). The microwave spectra of 4 isotopic species of ClN₃ have been obsd. in the frequency range 26-48 GHz. From the measured values of the rotational consts., the mol. has been deduced to be planar with the following internuclear parameters: $r(\text{Cl}-\text{N}_{(1)}) = 1.745 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $r(\text{N}_{(1)}-\text{N}_{(2)}) = 1.252 \pm 0.010 \text{ \AA}$, $r(\text{N}_{(2)}-\text{N}_{(3)}) = 1.133 \pm 0.010 \text{ \AA}$, $\angle \text{ClN}_{(1)}\text{N}_{(2)} = 108^\circ 40' \pm 30'$, $\angle \text{N}_{(1)}\text{N}_{(2)}\text{N}_{(3)} = 171^\circ 56' \pm 30'$, with Cl and N₍₃₎ trans. Values for the Cl quadrupole coupling consts. were obtained for all isotopic species, and for the most abundant, ³⁵Cl¹⁴N₃, were transformed into the principal field gradient axis system. The values obtained are consistent with the deduced structure.

RCIQ

С.А. 1970. 73. 18

сел₃

1972

Мельников В.В. Зачеславский С.А. и т.д.
"Х.орган. химии." 1972, 8, № 9, 1805-1808.

Электр.
спроек.

● (еще HN_3 ; III)

30806.4685

Ch, T E

 N_3Cl

(51)

76189

X

1973
23-1362

Paillard Claude, Dupré Gabrielle, Mlle,
Combourieu Jean. Étude de la détonation
de composés endothermiques gazeux. I. Cé-
lérités de détonation de l'azoture de ch-
lore dans des tubes cylindriques. Limites
de détonation de l'azoture de chlore et
de l'azoture d'hydrogène. см. прод.

901 907

09.24

0931

НИИ

ВИНИТИ

30806.4685

Ch, T₁E

76189

1973
15-1362

прод.

"J. chim. phys. et phys.-chim. biol.",
1973, 70, N. 5, 811-818
(франц., рез. англ.)

0934

0924

ВИНИТИ

CLN₃

#4-13540

1976

CLNCO

✓ 84:169965p Electronic structure of the chlorine pseudo=halides chlorine isocyanate and chlorine azide. Kosmus, Walter; Nachbaur, Edgar; Faegri, Knut, Jr. (Inst. Anorg. Anal. Chem., Univ. Graz, Graz, Austria). *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 1976, 72(4), 802-6 (Eng). Ab initio LCAO SCF MO calcs. with a moderately large basis set were carried out on CNCO and CN₃. The s character of the Cl-N bond is greater for the azide than the isocyanate, giving a more stable bond and higher vibration frequency. The total charge on both Cl atoms is pos., in agreement with published quadrupole coupling consts.

(nb. mex. pactens)

(+1) ☒

C.A. 1976. 84. N24

6028-3409
(1111)

ClN_3

ammun 6486

1978

BrN_3

IN_3

89:137861p The ultraviolet spectra of halogen azides ClN_3 , BrN_3 and IN_3 . Dehnicke, Kurt; Ruschke, Peter (Fachber. Chem., Philipps-Univ. Marburg, Marburg, Ger.). Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem. 1978, 33B(7), 750-2 (Ger). The UV spectra of ClN_3 , BrN_3 and IN_3 were recorded in hexane soln. as well as in CCl_4 soln. The spectra are in agreement with C_s -symmetry of the XN_3 species and correspond well with other covalent azides.

(P-P & CCl_4)

(vi; стфукі.)

(+2) 

C.A. 1978, 82, N16

1948

ClN_3

Mueller Joachim

структура
спектр ЭПР

Z. Naturforsch., B: Anorg.
Chem., Org Chem. 1948, 33B(9),
993-6

см. HN_3 - III

ClN₃

BrN₃

ClNCO

BrNCO

INCO

фотоэл.
спектр

(+4) X

X 1980 N 15

15 Б103. Фотоэлектронные спектры с возбуждением ¹⁹⁸⁰He-I для азидов галогенов XN₃ (X=Cl и Br) и для изоцианатов галогенов XNCO (X=Cl, Br и J).

Frost D. C., Macdonald C. B., McDowell C. A., Westwood N. P. C. The HeI photoelectron spectra of the halogen azides, XN₃ (X=Cl and Br) and the halogen isocyanates, XNCO (X=Cl, Br and I). «Chem. Phys.», 1980, 47, № 1, 111—124 (англ.)

Предложены высокоэффективные методы получения нестабильных азидов галогенов и изоцианатов галогенов, с помощью к-рых измерены фотоэлектронные спектры (ФЭС) с возбуждением He-I для химических соединений XN₃ (X=Cl и Br) и XNCO (X=Cl, Br, J). Проведены детальный анализ колебательной структуры полученных ФЭС и их сопоставление с лит. эксперим. спектроскопич. данными и с результатами неэмпирич. (в миним. базисе STO-3G) или полуэмпирич. (ППДП) расчетов. Это позволило произвести соотнесение измеренных ФЭС и предложить новое соотнесение высоко-

9323

амтмен

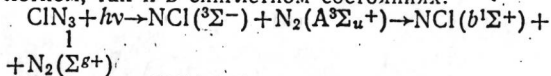
энергетич. области ФЭС для к-т HN_3 и HNCO . Исследована зависимость характера возмущения орбиталей линейных ионов N_3^- и NCO^- от природы присоединившегося галогена. Показано, что из-за отсутствия аксиальной симметрии у исследованных молекул наблюдается существенное расщепление связывающих и несвязывающих орбиталей π -типа их линейных фрагментов, увеличивающееся в ряду заместителей от Cl к I в первом случае, и уменьшающегося во 2-м. Отмечено, что при замене галогена на атом H возмущение значительно слабее, что и затрудняет интерпретацию ФЭС для HN_3 и HNCO . Из полученных эмпирич. зависимостей изменений ФЭС изоцианатов, газогенов от потенциала ионизации свободного атома галогена предсказан ФЭС для FNCO . О. А. Басченко

СсN₃

Отмиск 12320 1981

3 Д557. Фотодиссоциация молекулы ClN_3 при 193 и 249 нм. Photodissociation of ClN_3 at 193 and 249 nm. Coombe R. D., Patel D., Pritt A. T. Jr., Wodarczyk F. J. «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 5, 2177—2190 (англ.)

Исследованы продукты фотолиза молекул ClN_3 , образующиеся под действием излучения эксимерных лазеров ArF (193 нм) и KF (249 нм). Установлено, что в обоих случаях образуются радикалы NCl и N_2 как в триплетном, так и в синглетном состояниях:



Радикалы $\text{NCl}(b^1\Sigma^+)$ детектировались по излучению в области 500—700 нм. В результате исследования разрешенных во времени спектров излучения радикалов $\text{NCl}(b^1\Sigma^+)$ определены константы тушения этих радикалов в смеси 3% $\text{ClN}_3 + \text{He}$: $k_Q = (1,72 \pm 0,05) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ для колебательных уровней $v' = 0-2$ и $k_Q = (3,8 \pm 0,2) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{мм рт. ст.}^{-1}$ для $v' \geq 8$, а также скорость спонтанного излучения $\text{NCl}(b^1\Sigma^+; v' =$

фотодиссо-
циация

ф. 1982, 18, №3.

$=0-2$), равных $1590 \pm 160 \text{ с}^{-1}$. Образующиеся при фотолизе ClN_3 метастабильные молекулы $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ детектировались либо по излучению $\text{N}_2(C^3\Pi_u) \rightarrow B^3\Pi_g$, обусловленному процессом $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow \text{N}_2(C^3\Pi_u) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$, либо по излучению молекулы NO , возбуждаемой в результате переноса энергии от $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$. Установлено, что при фотолизе на $\lambda = 193 \text{ нм}$ синглетные и триплетные продукты образуются со сравнимыми вероятностями, тогда как на $\lambda = 249 \text{ нм}$ выход триплетных продуктов значительно ниже. Выход радикалов $\text{NCl}(b^1\Sigma^+)$ приблизительно одинаков на обеих длинах волн. Библ. 36. В. А. Е.

Сел N3

Омиск 12320 1981

1/6. Б1381. Фотодиссоциация ClN_3 при 193 и 249 нм. Coombe R. D., Patel D., Pritt A. T., Jr., Wodarczyk F. J. Photodissociation of ClN_3 at 193 and 249 nm. «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 5, 2177—2190 (англ.)

Методами эмиссионной спектроскопии в областях $\lambda\lambda$ 200—500 нм, $\lambda\lambda$ 500—800 нм и в ИК-области исследованы продукты фотодиссоциации (ФД) ClN_3 (I) при парц. давл. ~ 125 мТорр (разбавление He в ~ 30 раз) под действием света 193 и 249 нм импульсных лазеров на ArF и KrF соотв. (энергия импульса < 10 мДж). Спектр поглощения I в области 170—270 нм содержит три полосы с максимумами при 250, 205 и < 170 нм. Наиболее интенсивна последняя полоса с коэф. экстинкции $\epsilon_{170} = 5000$ в/моль·см. Поскольку молекула I метастабильна по отношению к фрагментам NCl и N_2 в основных состояниях (разность энергий $\sim 1,1 \cdot 10^4$ см $^{-1}$), ФД I под действием света обоих лазеров разрешена по спине как по синглетному, так и по триплетному каналам: $\text{I} + h\nu \rightarrow \text{NCl}^* (^1\Delta, ^1\Sigma^+, \dots) + \text{N}_2 (^1\Sigma_g^+)$ или $\rightarrow \text{NCl} (^3\Sigma^-) + \text{N}_2^* (A^3\Sigma_u^+)$. При ФД I светом 193 нм в синглетном канале наблюдали испускание света элект-

М.Л;

(+2) Δ

NCl, N2

X. 1982, 19, № 6.

ропно-возбужденными фрагментами $\text{NCl}(b^1\Sigma^+)$, к-рые обладают также колебат. возбуждением (до $v'=10$). Изучена кинетика затухания эмиссионных спектральных линий различных колебат. состояний $\text{NCl}(b^1\Sigma^+)$ в системе $\text{He} + 3\%$ I. Найдено, что константа скорости тушения низших колебат. состояний ($v'=0-2$) $\text{NCl}(b^1\Sigma^+)$, равная $(1,72 \pm 0,05) \cdot 10^3 \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, намного ниже соотв-щей константы скорости тушения состояний с $v' \geq 8$, к-рая равна $(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^4 \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Такое быстрое тушение не соответствует колебат. релаксации. По аналогии с изученной ранее ФД HN_3 оно приписано р-ции $\text{NCl}(b^1\Sigma^+, v')$ с I с образованием NCl_2 , к-рая вероятно имеет энергетич. барьер. Константа скорости A спонтанного испускания света $\text{NCl}(b^1\Sigma^+, v'=0-2)$ найдена равной $1590 \pm 160 \text{ с}^{-1}$. Эта величина намного превышает $A \approx 67 \text{ с}^{-1}$ для $\text{NF}(b^1\Sigma^+)$ (по лит. данным), что связано с большим влиянием спин-орбитального взаимодействия в NCl на формально запрещенный интеркомбинац. переход $b^1\Sigma^+ \rightarrow X^3\Sigma^-$. При ФД I по триплетному каналу светом 193 нм наблюдали образование возбужденных метастабильных молекул $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$; обнаруживаемых по спектру испускания $\text{N}_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$, обусловленному процессами сложения энергии, а также по возбужденному эмиссионному спектру NO в смесях с I, обусловленному переносом энергии с метастабильных молекул N_2 . ФД I по синглетному и триплетному каналам имеет сравнимые вероятности. При ФД I светом 249 нм также образуются возбужденные синглетные и триплетные фрагменты NCl и N_2 . Выходы $\text{NCl}(b^1\Sigma^+)$ при действии света 193 и 249 нм приблизительно одинаковы, тогда как выход $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ при ФД I светом 249 нм сильно снижен. Начальные колебат. распределения $\text{NCl}(b^1\Sigma^+)$ при ФД светом 193 и 249 нм близки друг к другу. Полученные данные о динамике ФД I обнаруживают существенные различия с известными из лит-ры соотв-щими данными о ФД HN_3 и HNCO . Прежде всего, полосы поглощения I не содержат структуры, характерной для HN_3 и указывающей на преддиссоциативное взаимодействие связанного состояния с отталкивательным состоянием, к-рое коррелирует с продуктом $\text{NH}(a^1\Delta)$ ФД HN_3 светом 266 нм. Механизмом ФД I является прямая диссоциация, т. е. возбужденное состояние I имеет очень короткое время жизни. Другое различие состоит в степени колебат. возбуждения продуктов ФД. При ФД I образуется фрагмент $\text{NCl}(b^1\Sigma^+)$ со значительным колебат. возбуждением. При ФД HN_3 светом 266 нм и HNCO светом 193 нм фрагмент NH образуется в состоянии $a^1\Delta$ (образование $\text{NH}(b^1\Sigma^+)$ при ФД HN_3 не обнаружено, квант. выход $\text{NH}(a^1\Delta)$ составляет ~ 1). Фрагмент $\text{NH}(a^1\Delta)$ образуется практически только в колебат. состоянии $v'=0$ с нек-рым вращательным возбуждением, к-рое обусловлено изогнутой конфигурацией возбужденного состояния HN_3 или HNCO . Возможное объяснение колебат. возбуждения $\text{NCl}(b^1\Sigma^+)$ при ФД I состоит в большом различии длин связи $\text{N}-\text{Cl}$ в исходной молекуле I и в фрагменте $\text{NCl}(b^1\Sigma^+)$. Согласно расчетам на основании молек. констант длина этой связи в молекуле I, равная 1,745 А, соответствует среднему межъядерному расстоянию для состояния $v'=9$ $\text{NCl}(b^1\Sigma^+)$, тогда как длина связи в фотофрагменте $\text{NH}(a^1\Delta)$ лишь немного превышает длину связи $\text{N}-\text{H}$ в молекулах HN_3 и HNCO . Поскольку ФД I происходит по механизму прямой диссоциации, время жизни возбужденного состояния мало и рандомизация внутр. энергии возбуждения не успевает произойти. Отмечено, что ФД I представляет собой удобный способ получения метастабильных молекул $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ для экспериментов по исследованию процессов переноса энергии. В. Е. Скурат

ClN₃

1982

Langhoff Stephen R.,

Jaffe Richard L.,

расчет E, Int. J. Quantum Chem.,
соедин., 1983, 23, N3; Proc. 4th Int.
Congr. Quantum Chem., Uppsala,
13-20 June, 1982. Contrib. Pap., Pt 3,
875-886. (see Cl₂; III)

ClN₃

1983

Langhoff S.R., Jaffe R.L.
et al.

paper
ser. 12.,
7;

Int. J. Quantum Chem.,
1983, 23, N3; Proc. 4 Int.
Congr. Quantum Chem.,
Uppsala, 13-20 June, 1982.
Contrib. ● Pap., Pt 3, 875-886.
(see Cl₂; III)

ClN₃

(Ommuck 14061)

1982

Yp promo-
mez

Piper L.B., Krech R.H.,
et al.,

J. Photochem., 1982,
18, N2, 125-136.

CLNNN (om. 29224) 1988

Destro R., Merati F.,
et al.

CL-N Chem. Phys. Lett.,
CB836 1988, 145, N3, 193-199.

An ab initio study of
the N-Cl bond.

ClN_3^+

[om. 30490]

1988

Jacox M.E.,

Ti, Vi;

J. Phys. and Chem. Ref.

Data, 1988, 17, N2, 396.

N₃Cl

[CM. 36685]

1992

Отто М., Лотз С.Д. et al.,
ab initio Inorg. Chem. 1992, 31,
расчет 3647 - 3655.

Quantum Mechanical ab Initio
Studies of the Structures
and Stabilities of Halogen

Azides XN_3 ($X = F, Cl, Br, I$)

F: CIN3

P: 3

1995

5B1215. Экспериментальное и теоретическое исследование колебательных спектров ковалентных азидов $X-N[3]$ ($X=H, F, Cl, Br, I$). Расчеты методом функционала плотности в сопоставлении с другими неэмпирическими приближениями. Experimental and theoretical vibrational studies of covalent $X-N[3]$ azides ($X=H, F, Cl, Br, I$). Application of the density functional theory and comparison with ab initio results / Schulz Axel, Tornieporth-Oetting Inis C., Klapotke Thomas M. // Inorg. Chem. - 1995. - 34, N 17. - С. 4343-4346. . Англ.

Получены ИК- и КР-спектры $XN[3]$ ($X=F, Cl, Br, I$) в газ. фазе. Интерпретация спектров этих соединений и $HN[3]$ уточнена с помощью расчетов частот и форм колебаний методами функционала плотности и других неэмпирич. приближений. Отмечено, что на коррелированном уровне теории функционала плотности с функционалом B-LYP частоты передаются вполне удовлетворительно без обычного масштабирования.

Р. Х. Х. N5, 1996

ClN_3

1997

) 18Б4285. Кинетика $\text{NCl}(a^1\Delta)$, изученная путем фотодиссоциации ClN_3 . Kinetics of $\text{NCl}(a^1\Delta)$ via photodissociation of ClN_3 / Henshaw Thomas L., Herrera Samuel D., Haggquist Gregory W., Schlie L. A. (Vern) // J. Phys. Chem. A [J. Phys. Chem.] .— 1997.— 101, № 22.— С. 4048–4056.— Англ. Место хранения ГПНТБ России

(фотодиссоц.)

X. 1997, N 18

CLN3

PM 41762

2003

Che Huijuan et al.,

g
Chempreschem: 2003, 4, NS,
300 -