

CH_2FCN
 CD_2FCN

1988

4 Б1060. Градиент внутримолекулярного электрического поля на ядрах ^{14}N в монофторацетонитриле и уточненная по частям r_0 -структура молекулы. The intramolecular electric field gradient at the ^{14}N -nucleus in monofluoroacetonitrile and an improved partial r_0 -structure of the molecule / Andolfatto M., Krause H., Sutter D. H., Palmer M. H. // Z. Naturforsch. A.—1988.—43, № 7.— С. 651—656.— Англ.

Проведен неэмпирич. расчет молекул CH_2FCN и CHF_2CN ; определены равновесные геометр. параметры.—Использован двухэкспонентный базис сгруппированных гауссовых ф-ций, дополненный поляризац. d -ф-циями на атомах С и N. Отмечено отклонение от линейной конфигурации цепочки CCN . В кач-ве источника косвенной информации о геометрии фрагмента CCN использован тензор квадрупольного взаимодействия ^{14}N в молекулах CH_2FCN и CD_2FCN . Этот тензор рассчитан из полученных в работе эксперим. данных

М.П.

X.1989, №4

о сверхтонком расщеплении в микроволновом спектре. Уточненная за счет вариации вал. угла r_0 -структура указывает на небольшую ($\sim 2^\circ$) изогнутость цепочки CCN , что согласуется с результатами неэмпирич. расчета.

А. А. Сафонов

CH₂ FCN
CD₂ FCN

1988

См. предыдущую

109: 137917c The intramolecular electric field gradient at the nitrogen-14 nucleus in monofluorocetonitrile and an improved partial π -structure of the molecule. Andolfatto, M.; Krause, H.; Sauer, D. H.; Palmer, M. H. (Inst. Phys. Chem., Christian-Albrechts-Univ., Kiel, Fed. Rep. Ger.). *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* 1988, 43(7), 651-6 (Eng). The ¹⁴N quadrupole coupling tensor in CH₂FCN and CD₂FCN was detd. from the hyperfine splittings of low *J* rotational transitions to give indirect structural information on the geometry of the CCN chain. The CCN chain is slightly bent (2° away from F), in agreement with the result of an earlier ab initio calcn.

C.A. 1988, 109, N 16.

NH₂CN-HF

1988

109: 82176t FTIR spectra of base-hydrogen fluoride complexes in noble gas matrixes. Andrews, Lester: (Chem. Dep., Univ. Virginia, Charlottesville, VA 22901 USA). *J. Mol. Struct.* 1988, 173, 103-10 (Eng). A review with 20 refs. FT-IR matrix isolation studies can provide a wealth of new information on base-HF complexes. Complexes that are difficult to prep., such as NH₂F-HF, NH₂CN-HF, and O₃-HF can be obsd. in solid matrixes. Weak complexes like H₂-HF and O₂-HF require solid Ne to minimize matrix effects. Less stable structural arrangements such as CO-HF can be identified in the same matrix with the more stable OC-HF complex.

uk b nam
muze

(42) 

O₃-HF,

H₂-HF



C.A. 1988, 109, N 10.

HCN-HF

1988

Carroll Marshall T.,

Chang Cheng, et al.

теор.
расчет
спектр-
метр

J. Mol. Phys. 1988, 63

(3), 387-408.

(сер. N₂-HF; III)

HCN-HF [om. 31323] 1988

Carroll M.T., Bader R.F.W.,

Mol. Phys. 1988, 65, n3, 695-722.

An analysis of the hydrogen
bond in BASE-HF complexes
using the theory of atoms in
molecules. ●

HCN-HF₄ 12 Б1276.

от 28625 1988

Колебательная преддиссоциация, зависящая от моды, в двойном комплексе HCN—HF. Mode-dependent vibrational predissociation in the HCN—HF binary complex. Dayton D. C., Miller R. E. «Chem. Phys. Lett.», 1988, 143, № 2, 181—185 (англ.)

С использованием перестраиваемого лазера на красителе и многопроходной отражающей ячейки измерены ИК-спектры высокого разрешения полосы ν_1 вал. кол. HF вблизи 3700 см^{-1} и полосы ν_2 вал. кол. C—H вблизи 3300 см^{-1} двойного комплекса HCN—HF. Для достижения субдоплеровского разрешения ИК-спектров использован метод опто-термич. регистрации (Huang Z. S. et al. «J. Chem. Phys.», 1986, 85, 3338). Для обеих полос ИК-данные хорошо согласуются с ранее выполненными ИК-измерениями высокого разрешения. Анализ полученных данных позволил определить точные значения времен жизни колебат. преддиссоциации (КП).

М.А.

X. 1988, 19, N 12

для полос ν_1 и ν_2 , соотв., $0,58(1) \cdot 10^{-10}$ с и $1,35(5) \cdot 10^{-8}$ с. Сильная зависимость времени жизни КП от колебат. моды указывает на то, что динамика КП исследованной молек. системы не может рассматриваться как статистич. процесс.

С. Н. Мурзин

HCN HF

Am. 28625 1988

108: 84430z Mode-dependent vibrational predissociation in the hydrogen cyanide-hydrogen fluoride binary complex. Dayton, D. C.; Miller, R. E. (Dep. Chem., Univ. North Carolina, Chapel Hill, NC 27514 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1988, 143(2), 131-5 (Eng). Sub-Doppler resolu. near-IR spectra were obtained for the ν_1 and ν_2 bands of HCN-HF. The mol. consts. obtained from these spectra are in agreement with those obtained in previous studies. The high resolu. enabled obtaining accurate values for the vibrational predissocn. lifetimes, namely $0.58(1) \times 10^{-10}$ and $1.35(5) \times 10^{-9}$ s, for the ν_1 and ν_2 bands, resp. This difference in lifetimes shows that the vibrational predissocn. dynamics is highly mode dependent in this system.

ll-A., UK
cnekmp fcl
Koro paype -
UelKuee

C.A. 1988, 108, N 10.

HCN-HF (Dm: 30563)

1988

Dayton D.C., Miller R.E.,

сирок
нечокоро
паппеуа.
 $V_2 + V_7^1$
фрауам
ночмолу

Chem. Phys. Lett., 1988,
150, N 3,4, 217-221.

CH₂NF

(DM. 31343)

1988

Ertl P.,

Структура,
изомери-
зация.

Collect. Czechosl. Chem.
Commun., 1988, 53, N 12,
2986-2994.

$\text{CH}_3\text{NF}_2\text{H}^+$

(DM-31458)

1988

Fisher J. J., Mc Mahon T. B.,

стабильн.,
ab initio
расчет.

J. Amer. Chem. Soc., 1988,
110, N 23, 7599-7604.

$F_2C:NH$

DM 31157

1988

(YB, M.A.)

109: 218492c The microwave spectrum of difluoromethanimine, $F_2C:NH$. Groner, P.; Nanaie, H.; Durig, J. R.; DesMarteau, D. D. (Dep. Chem., Univ. South Carolina, Columbia, SC 29208 USA). *J. Chem. Phys.* 1988, 89(7), 3983-5 (Eng). The microwave spectrum of the title compd., a common decompn. product of $CF_2:NCl$ and $CF_2:NBr$, was analyzed. The obsd. hyperfine structure requires the presence of ^{14}N and the absence of Cl and Br in the mol. The inertial defect establishes the planarity of the mol. The obsd. rotational consts. are $A = 11,464.024(4)$, $B = 11,151.892(4)$, and $C = 5643.146(4)$ MHz, which are very similar to those reported for $CF_2:O$. The mol. is identified to be $CF_2:NH$. The dipole moment components were detd. from the Stark effect to be $|\mu_a| = 0.415(1)$, $|\mu_b| = 1.330(1)$, and $|\mu_c| = 1.393(1)$ D. The ^{14}N quadrupole coupling consts. are $\chi_{ca} = 1.029(20)$, $\chi_{bb} = -2.560(17)$, and $\chi_{cc} = 1.531(22)$ MHz. These data are compared to similar quantities for some corresponding mols.

C.A. 1988, 109, N24

$C_2H_2FN^+$ om. 30490 1988
(CH_2FCN^+)

Jacox M.E.

Ti, J. Phys. and Chem. Ref.
Vi; Data, 1988, 17, N2, 485.

$C_6F_6^+ \cdot N_2$

(om. 29063) 29063, 1988

Kung C-Y., Miller T.A.,
et al.,

припис.
срешно
белгаи,
мелом.
парем

Phil. Trans. Roy. Soc.
London, 1988, A324,
N 1578, 223-232.

Fluorescence

excitation

spectroscopy of ionic clusters
containing the $C_6F_6^+$ chromophore

FCNH⁺

1988

Martin Peter S.,
Yates Keith et al.

J. Mol. Struct. Theorchem.
u. n. 1988. 181, N 3/4. C. 267-
-283.

(cer. ● FCN; III)

CF_3CNH^+

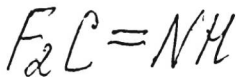
1988

Martin Peter S.,
Yates Keith et al.

M. n. J. Mol. Struct. Theo-
chem. 1988. 181, N 3/4.C.

● 267-283.

(see FCN ; III)



от 31756 1988

27 Л96. Микроволновый и миллиметровый спектры диформетиленамина $F_2C=NH$. Анализ вращательной и ядерной сверхтонкой структуры. The microwave and millimeter wave spectrum of difluoromethanimine, $F_2C=NH$: rotational and nuclear hyperfine structure analysis / Möller Klaus, Winnewisser Manfred, Pawelke Gottfried, Bürger Hans // J. Mol. Struct.— 1988.— 190.— С. 343—355.— Англ.

В спектральных областях 15—40 ГГц и 100—200 ГГц измерены частоты линий, соответствующие вращательным переходам b -типа молекулы $F_2C=NH$ в основном колебательном состоянии. Наблюдались также некоторые слабые линии переходов a -типа. С использованием гамильтониана Уотсона проведен вращательный анализ полученных спектров и определены вращательные постоянные, постоянные центробежного искажения 4-го и 6-го порядков и постоянные квадрупольной связи ядер ^{14}N . По частотному сдвигу штарковской компоненты $M_J=0$ перехода $1_{1,1} \leftarrow 0_{0,0}$ определена компонента дипольного момента $\mu_b = 1,800 (73)$ ед. Дебая.

В. А. Морозов

М. П.

ср. 1989, № 7

$F_2C=NH$

от 31756

1988

№ 15 Б1236. Микроволновый и миллиметровый спектр дифторметанимина, $F_2C=NH$: анализ вращательной и ядерной сверхтонкой структуры. The microwave and millimeter wave spectrum of difluoromethanimine, $F_2C=NH$: rotational and nuclear hyperfine structure analysis / Möller K., Winnewisser M., Pawelke G., Bürger H. // J. Mol. Struct.— 1988.— 190.— С. 343—355.— Англ.

На штарковском микроволновом (МВ) спектрометре в обл. частот 15—40 ГГц и автоматизированном миллиметровом (ММ) спектрометре с модуляцией источника в обл. частот 100—210 ГГц измерен вращат. спектр дифторметанимина, $F_2C=NH$, в основном колебат. состоянии. Анализ МВ- и ММ-спектров выполнен с использованием гамильтониана Уотсона в А-редукции с учетом кватеричного и секстичного центробежного искажения и ^{14}N -ядерного квадрупольного

М.П.

Х. 1989, N 15

взаимодействия. Определены вращат. постоянные в МГц $A=11464,02382(54)$, $B=11151,89094(53)$, $C=5643,14072(47)$ и постоянные квадрупольного взаимодействия в МГц $\chi_{ac}=0,968(5)$, $\chi_{bb}=-2,482(5)$, $\chi_{cc}=1,514(3)$. По эффекту Штарка определена компонента дипольного момента $\mu_b=1,800(73)$ D.

С. Н. Мурзин

HCN-HF
HCN-HCl

[bm. 30555]

1988

Nesbitt A. J.,

Vi, UK
срелкmp,
Do
(обзор)

Chem. Rev. 1988, 88,
N 6, 843-870.



$\overline{F}_N \text{CH}_m \text{NH}_2$

1988

теор.
расчет
структурн.
параметр,
стабильн.

Reed Alan E.,
Schleyer Paul v.R.

Inorg. Chem. 1988,
27 (22), 3969-87.

($\text{C}_{\text{cat}} \bullet \text{F}_2 \text{BNH}_2$; III)

$(\text{HCN})_2\text{HF}$

от. 28873

1988

8 Д145. Неэмпирическое исследование водородно-связанных кластеров. II. Структура и колебательные спектры водородосвязанных тримеров $(\text{HCN})_2\text{HF}$, $(\text{HCN})_2\text{HCl}$, $(\text{NCH})_2\text{OH}$ и $(\text{NCH})_2\text{NH}_3$. Ab initio studies on hydrogen-bonded clusters. II. Structures and vibrational spectra of the hydrogen-bonded trimers $(\text{HCN})_2\text{HF}$, $(\text{HCN})_2\text{HCl}$, $(\text{NCH})_2\text{OH}_2$ and $(\text{NCH})_2\text{NH}_3$. Rhee Soon-Ki, Karpfen Alfred. «Chem. Phys.», 1988, 120, № 2, 199—213 (англ.)

Систематические неэмпирич. ССП расчеты проведены для водородосвязанных тримеров $(\text{HCN})_2\text{HF}$, $(\text{HCN})_2\text{HCl}$, $(\text{HCN})_2\text{NH}_3$ и $(\text{NCH})_2\text{OH}_2$ с применением трех-экспоненц. базиса плюс поляризация. Оценивается ряд свойств основного состояния этих стабильных тримерных комплексов. Проведено сравнение их с соответствующими мономерами и димерами. Представлена равновесная геометрия, энергия стабилизации и энтальпия, дипольные моменты и колебательные частоты. Детально

М.П.

12 (13)

ср. 1988, 18, 48

обсуждаются различные эффекты, возникающие вследствие неаддитивного поведения водородного связывания в цепочечных олигомерах. Для лучшего согласования со спектроскопич. данными с помощью эмпирич. методов введены коррекции ошибок, обусловленных приближением ССП, а также базисом. (Ч. I см. Kofranek M. et al. «Chem. Phys.», 1987, 113, 53). Л. Д. Б.



HCN HF

1988

110: 47608j Rovibrational analysis of the ν_1 intermolecular hydrogen bond bending vibration in hydrogen cyanide—hydrogen fluoride (HCN—HF) using far infrared Fourier transform spectroscopy. Wofford, B. A.; Ram, R. S.; Quinonez, A.; Bevan, J. W.; Olson, W. B.; Lafferty, W. J. (Dep. Chem., Texas A and M Univ., College Station, TX 77843 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1988, 152(4-5), 299-304 (Eng). Static gas phase far-IR Fourier transform spectroscopy was applied to the observation of the low frequency intermol. bending fundamental ν_1 in the HCN-HF H-bonded complex. Rovibrational anal. of this band is reported giving the following mol. parameters (in cm^{-1}): $\nu_0 = 73.5831(5)$, $B_0 = 0.119789(1)$, $D_0 = 2.377(8) \times 10^{-7}$, $B_{\nu_1} = 0.120840(1)$, $D_{\nu_1} = 2.643(4) \times 10^{-7}$, $q_{\nu_1} = 4.248(4) \times 10^{-4}$. Complications assocd. with the assignment of such far-IR spectra under equil. gas phase conditions are discussed.

UK Pyro,
Vi, Bo, Do

C.A. 1989, 110, N6

HCN: HF

1988

109: 137968k The spectroscopy and molecular dynamics of the high-frequency ν_3^1 intermolecular vibrations in hydrogen cyanide—hydrogen fluoride and deuterium cyanide—deuterium fluoride. Wofford, B. A.; Jackson, M. W.; Lieb, S. G.; Bevan, J. W. (Chem. Dep., Texas A and M Univ., College Station, TX 77843 USA). *J. Chem. Phys.* 1988, 89(5), 2775-80 (Eng). Gas phase rovibrational anal. of the high frequency intermol. H bonded bending overtone $2\nu_6^0$ [$\nu_0 = 1132.4783(2)$ cm $^{-1}$] in HCN—HF and its corresponding perdeuterated fundamental ν_3^1 [$\nu_0 = 409.1660(2)$ cm $^{-1}$] are reported. Evaluated rovibrational parameters provide the basis for quant. modeling of the mol. dynamics assocd. with this vibration. A quantum mech. calc. permits detn. of the quadratic and quartic force const. $K_{66} = 537(17)$ and $K_{6666} = 4.98(12)$ cm $^{-1}$ which in turn are used to est. the pertinent cubic band stretching interaction const. $K_{466} = -149.3(50)$ cm $^{-1}$ and account for the unexpected behavior in the rotational const. B_6^1 . Second order expansion of the vibrational term energies, give $X_{46} = -21.61(2)$, $x_{67} = -7.694(1)$, $X_{66} = -14.84(90)$, $g_{66} = -31.04(90)$ cm $^{-1}$, neglecting corrections for Fermi resonance. The common isotopic species equil. rotational const. B_e is 881.1(11) MHz.

(2V6), M.N.

C.A. 1988, 109, N16

HCN-HF Dm. 31379 1988

Wofford B.A., Ram R.S.
et al.,

Koniam-
paesam.
atgany,

Chem. Phys. Lett.,
1988, 152, N4-5,
299-304 ●

V7,
M. A.

HCN. HF (DM. 29977) 1988

Wofford B.A., Fliedes M.
et al.,

(Δ, Hgumepus.) J. Chem. Phys.,
1988, 88 ●, N10, 6678-
6679

HCN—(HF)₂

От 31897

1989

9 Л205. ИК-спектроскопия тройного комплекса HCN—(HF)₂. Infrared spectroscopy of the HCN—(HF)₂ ternary complex / Dayton D. C., Miller R. E. // Chem. Phys. Lett.— 1989.— 156, № 6.— С. 578—584.— Англ.

Впервые получен ИК-спектр нелинейного тройного водородно-связанного комплекса HCN—(HF)₂ в газовой фазе методом оптико-термич. детектирования. Спектр представляет собой запись сигнала болометра, пропорционального энергии падающего на него молекулярного пучка, в зависимости от частоты лазерного излучения, возбуждающего валентные колебания С—Н и Н—F комплексов, содержащихся в пучке. Определены вращательные постоянные в основном и колебательно-возбужденном состояниях, а также положение полосы С—Н и преддиссоциационное время жизни. Библ. 32.

И. Г.

М.П.

ф. 1989, № 9

HCN·(HF)₂ (Om 31897)

1989

111: 15512a Infrared spectroscopy of the hydrogen cyanide-hydrogen fluoride ternary complex. Dayton, D. C.; Miller, R. E. (Dep. Chem., Univ. North Carolina, Chapel Hill, NC 27599 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1989, 156(6), 578-84 (Eng). The photothermal detection method was used to obtain the gas-phase IR spectrum of the nonlinear HCN-(HF)₂ complex. Rotational const., in the ground and vibrationally excited states, as the band origin, and vibrational predissocn. lifetime were detd. The exptl. spectrum is a direct result of the excitation of the C-H stretching vibration in the complex. Two other featureless vibrational bands were obsd. which were tentatively assigned to the HF stretches in this complex.

(UK)

C.A. 1989, 111, ~2

HCN... HF (OM. 32984) 1989

HF... HCN De Almeida W.B., Cran J.S.
Konrad. et al.,
Crank, J. Mol. Struct. Theochem.
ab initio 1989, 200, 19-31.
param.

Ab initio vibrational
spectra of HCN... HF

and HF , HCN
bonded dimers:
and electrical
cities.

hydrogen-
mechanical
anharmoni-

FH...CN⁻
FH...NC⁻

ab initio
param to chem

(4) ~~12~~
C.A. 1989, 111, 214

1989

111: 121112g A high-level ab initio study of the anionic hydrogen-bonded complexes FH...CN⁻, FH...NC⁻, H₂O...CN⁻, and H₂O...NC⁻. Lee, Timothy J. (Chem. Lab., Univ. Cambridge, Cambridge, UK CB2 1EW). *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111(19), 7362-71 (Eng). HF, H₂O, and CN⁻ and their H-bonded complexes have been studied with state-of-the-art ab initio quantum-mech. methods. A large Gaussian one-particle basis set consisting of triple- ζ plus double polarization plus diffuse s and p functions (TZ2P+diffuse) was used. The theor. methods employed include SCF, second-order Moeller-Pleset perturbation theory, singles and doubles CI theory, and the CCSD approach. The FH...CN⁻, FH...NC⁻ and H₂O...CN⁻, H₂O...NC⁻ pairs of complexes are essentially isoenergetic. The first pair of complexes is predicted to be bound by ~24 kcal/mol and the latter pair by ~15 kcal/mol. The ab initio binding energies are in good agreement with the exptl. values. The two pairs of complexes exhibit small structural differences with the N...H H bond being shorter than the analogous C...H H bond. The IR spectra of the two pairs of complexes are also very similar, though a severe perturbation of the potential energy surface by proton exchange means that the accurate prediction of the band center of the most intense IR mode requires a high level of electronic structure theory as well as a complete treatment of anharmonic effects. The bonding of anionic H-bonded complexes is discussed and contrasted with that of neutral H-bonded complexes.



1989

111: 14583q Nitrogen-14- and deuterium-nuclear quadrupole coupling in the rotational spectrum of trimethylamine...hydrogen(deuterium)fluoride $((\text{CH}_3)_3^{14}\text{N} \cdots \text{H}(\text{D})\text{F})$: modification of the electric field gradients at the nitrogen and deuterium nuclei. Legon, A. C.; Rego, C. A. (Dep. Chem., Univ. Exeter, Exeter, UK EX4 4QD). *Chem. Phys. Lett.* 1989, 157(3), 243-50 (Eng). Ground-state rotational spectral of the isotopomers $\text{Me}_3^{14}\text{N} \cdots \text{HF}$ and $\text{Me}_3^{14}\text{N} \cdots \text{DF}$ of the $\text{Me}_3\text{N}-\text{HF}$ dimer were analyzed to give spectroscopic consts., including the ^{14}N and D nuclear quadrupole coupling consts., $\chi_{\text{aa}}(^{14}\text{N})$ and $\chi_{\text{aa}}(\text{D})$, resp. The changes of these coupling consts. from the values in the free mols. $(\text{CH}_3)_3^{14}\text{N}$ and DF have been interpreted to give an est. of the change induced in the elec. field gradient at the appropriate nucleus in response to the presence of the partner subunit.



C.A. 1989, 111, N2

HCN...HF

1989

Legon A.C., Miller D. J.

J. Mol. Struct. 1989.

et. al.

193. C. 303-306.

(C_{ex} $\text{N}_2 \cdots \text{HF}$; III)

$\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{HF}$

1989

Legon A.C., Miller D.F.

J. Mol. Struct. 1989.

et. n.

193, c. 303-306.

(c.c. $\text{N}_2 \cdots \text{HF}$; III)

$(CH_3)_3N \cdots HF$

1989

110: 201793z Proton-fluorine-19 nuclear spin-nuclear spin coupling in the rotational spectrum of trimethylamine...hydrogen fluoride $((CH_3)_3^{15}N \cdots HF)$ and the lengthening of the hydrogen-fluorine bond. Legon, A. C.; Rego, C. A. (Dep. Chem., Univ. Exeter, Exeter, UK EX4 4QD). *Chem. Phys. Lett.* 1989, 154(5), 468-72 (Eng). Pulsed-nozzle, Fourier-transform microwave spectroscopy was used to establish the ground-state spectroscopic consts. $B_0 = 2734.6105(11)$ MHz, $D_J = 1.49(7)$ kHz, $D_{JK} = 35.3(4)$ kHz and $D_{aa}^{HF} = -230(8)$ kHz for the dimer $(CH_3)_3^{15}N \cdots HF$ from its rotational spectrum. The H, ^{19}F spin-spin coupling const. D_{aa}^{HF} is interpreted in terms of a lengthening $\delta r = 0.04(11)$ Å of the HF bond when the HF mol. achieves its equil. position in the dimer.

Graessam-
Crickmer

c.A. 1989, 110, N22

$(\text{HCN})_2\text{-HF}$

Грайсман.
Секстр,
Структура

[Om. 32417]

1989

Ruoff R.S., Emilsson T.
et al.,

J. Chem. Phys.,
1989, 90, N8, 4069-
4078. ●

$(\text{HCN})_2 - \text{HF}$

$(\text{HCN})_2 - \text{HCF}_3$

От 32417

1989

2. Б1299. Вращательные спектры и структуры малых кластеров, содержащих димер HCN : $(\text{HCN})_2 - \text{Y}$ с $\text{Y} = \text{HF}, \text{HCl}, \text{HCF}_3$ и CO_2 . Rotational spectra and structures of small clusters containing the HCN dimer: $(\text{HCN})_2 - \text{Y}$ with $\text{Y} = \text{HF}, \text{HCl}, \text{HCF}_3$ and CO_2 / Ruoff R. S., Emilsson T., Chuang C., Klots T. D., Gutowsky H. S. // J. Chem. Phys.— 1989.— 90, № 8.— С. 4069—4078.— Англ.

На микроволновом (МВ) фурье-спектрометре с импульсным соплом в обл. частот 2,7—15,2 ГГц с точностью 1—3 кГц измерены вращат. спектры в основном колебат. состоянии 11 изотопич. образцов $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$, $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ и H/DF тримера $\text{HCN}-\text{HF}$ (I), 10 изотопич. образцов $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$, $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ и $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ тримера $\text{HCN}-\text{HCl}$ (II), 7 изотопич. образцов $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ и $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ тримера $\text{HCN}-\text{HCN}-\text{HCF}_3$ (III) и 8 изотопич. образцов $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ и $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ тримера $\text{HCN}-\text{HCN}-\text{CO}_2$ (IV). Анализ МВ-спектров выполнен с учетом квартич-

и.п.

2

X. 1990, №2. 4 $(\text{HCN})_2 - \text{CO}_2$ 1 $(\text{HCN})_2 - \text{HCl}$

ного центробежного искажения и ^{14}N -ядерного квадрупольного взаимодействия. Определена структура тримеров с расстоянием между центрами масс мономеров r_1 и r_2 для I, II, III и IV, соотв., $r_1=4,3761, 4,3920, 4,3982$ и $4,4365$ А, $r_2=3,3062, 3,8782, 4,3765$ и $3,5516$ А.

С. Н. Мурзин





(IM 32417)

1989

Reppoff R.S., Emilsson
T. et al.

УФ спектр,
отражкий.
парам.

J. Chem. Phys. 1989,
90 (8), 4069-78.



$(\text{HCN})_2 \cdot \text{CHF}_3$ (AM. 32417) 1989

Ricoff R.S., Emilsson
T. et al.

У в спектр
структур.
парам.

J. Chem. Phys. 1989,
90 (8), 4069-78.

(см. $(\text{HCN})_2 \cdot \text{H}$; III)

$(\text{HCN})_2\text{-HF}$

Дм 32417 1989

Вращат.
спектр

7 12 Л157. Вращательные спектры и структура малых кластеров, содержащих димер HCN : $(\text{HCN})_2\text{-Y}$, с $\text{Y}=\text{HF}$, HCl , HCF_3 и CO_2 . Rotational spectra and structures of small clusters containing the HCN dimer: $(\text{HCN})_2\text{-Y}$ with $\text{Y}=\text{HF}$, HCl , HCF_3 , and CO_2 // Ruoff R. S., Emilsson T., Chuang C., Klots T. D., Gutowsky H. S. // J. Chem. Phys.— 1989.— 90, № 8.— С. 4069—4078.— Англ.

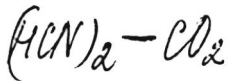
На микроволновом импульсном фурье-спектрометре изучены вращательные спектры тримеров $(\text{HCN})_2\text{-HF}$, -HCl , -HCF_3 , -CO_2 и ряда их изотопомеров. Для линейных тримеров с $\text{Y}=\text{HF}$ и HCl получены значения вращательных констант $B_0=699,204$ и $467,408$ МГц, $D_I=162$ и 87 Гц соответственно. Для $(\text{HCN})_2\text{-HCF}_3$, являющегося симметричным волчком, получены значения констант $B_0=305,742$ МГц, $D_I=51$ и $D_{IK}=471$ Гц.

(+3) 12

Тример с $\text{Y}=\text{CO}_2$ имеет T -форму с симметрией C_{2v} и

ф. 1989, № 12 $(\text{HCN})_2\text{-HCl}$, $(\text{HCN})_2\text{-HCF}_3$,

для него определены $(B_0 + C_0)/2 = 452,426$ МГц и $D_I = 1,057$ кГц. Значения констант B_0 совместно с данными по изотопозамещению использовались для определения расстояний r_1 и r_2 между центрами масс соседних мономеров. Б. С. Д.



$(\text{HCN})_2 - \text{HCF}_3$ (om. 32417) 1989

Ruoff R.S., Emilsson T.
et al.,

вращат.
спектр,
структура

J. Chem. Phys., 1989,
90, N 8, 4069-4078.

Комплекс
HF · HCN

1989

L 19 B1203. Изотопическое соотношение $\nu_{\text{HF}}/\nu_{\text{DF}}$ в спектрах фтористоводородных комплексов в твердом аргоне. Isotopic ratio $\nu_{\text{HF}}/\nu_{\text{HD}}$ of hydrogen fluoride complexes in solid argon / Zeegers-Huyskens Th. // Chem. Phys. Lett.— 1989.— 157, № 1—2.— С. 105—107.— Англ.

Проведено сравнение ранее измеренных отношений частот (ОЧ) $\nu_{\text{HF}}/\nu_{\text{DF}}$ и частот вал. кол. ν_{HF} в спектрах комплексов HF с HCN, BrCN, JCN, ClCN, CH₃CN, H₂CN, NH₃, CH₃NH₂, (CH₃)₂NH, C₂H₅NH₂, (CH₃)₃N, (C₂H₅)₅N. Кривая зависимости ОЧ от сдвига ν_{HF} (Δ) относительно ν_{HF} в свободной HF, характеризующего силу Н-связи, имеет минимум 1,25 при $\Delta \approx 0,5$, что, согласно расчетам, соответствует сильной локализации Н около F-атома. Значение ОЧ уменьшается с удлинением HF связи (Δr) в комплексах по сравнению со свободной HF. Но даже в сильно взаимодействующей системе H₃N... (HF)₂ $\Delta r = 0,03$ Å, $r(\text{HF}) = 0,935$ Å, $r(\text{N...H}) = 1,712$ Å, что указывает на более близкое расположение Н к F, чем к N. Обсуждена возможность теорет. расчета ОЧ по значениям Δ .
Н. Л. Арюткина



45

М.А.

X. 1989, N 19

MF. CH_3CN ,
MF. $\text{H}_2\text{N-CN}$ "gp.

1989

Zeegers - Huyskens Th.

et. n. Chem. Phys. Lett., 1989,
157, ~1-2, C105-7

● (Corr. Koninklijke
MF. H-CN , (II))

$(\text{HCN})_2\text{HF}$ | Dm. 33510 | 1990

$\text{HCN}(\text{HF})_2$ De Almeida W.B.,

ab initio Hinchliffe A.,

parrem Mol. Phys., 1990, 69,

N2, 305-318.

Ab initio vibrational

spectrum of the H-bonded
trimers $(\text{HCN})_2\text{HF}$ and
 $\text{HCN}(\text{HF})_2$.

$H_3N-HCN-HF$

1990

114: 32145q Rotational spectra and structures of the carbon monoxide- and ammonia-hydrogen cyanide-hydrogen fluoride trimers: coaxial mixing nozzle for reactive species. Emilsson, T.; Klotz, T. D.; Ruoff, R. S.; Gutowsky, H. S. (Noyes Chem. Lab., Univ. Illinois, Urbana, IL 61801 USA). *J. Chem. Phys.* 1990, 93(10), 6971-6 (Eng). Rotational spectra are reported for several isotopic species of the OC- and $H_3N-HCN-HF$ heterotrimers. detected with a pulsed nozzle, Fourier transform, Balle/Flygare microwave spectrometer. Rotational consts. for the main isotopic species of the OC trimer are a B_0 of 615.574 MHz and D_J of 251 Hz, and for H_3N , a sym. top, a B_0 of 1067.161 MHz and D_J and D_{JK} of 0.40 and 63 kHz. Their structures are composites of those reported for the X-HCN and HCN-HF dimers. They are effectively axially sym. but have some shrinkage from the distances in the dimers. The shrinkages found in r_1 , the c.m. to c.m. distance for S-HCN are 0.070 and 0.098 Å for X = OC and H_3N , resp., and in r_2 for HCN-HF, 0.033 and 0.027 Angstroms. The ^{14}N and H-F hyperfine interactions in OC-HCN-HF are the same as those reported for the HCN-HF dimer. Detection of the X = OC and H_3N trimers out of the many species possible required care in their generation. Both were favored by the strongly bonded HCN-HF subunit. The OC-HCN-HF was further enhanced by using a high concn. of CO in the gas expansion. For $H_3N-HCN-HF$ a coaxial mixing nozzle was developed to avoid the formation of $NH_4F(s)$. The selectivity and simplicity of the nozzle should be helpful in extending the range of species observable with pulsed nozzles.

R9. 10CNO24.

C.A. 1991, 114,
N4

F₃C-NH₂

1990

8 Б1077. Стереoeлектронные аспекты аномерного эффекта в фторметиламине. Stereoelectronic aspects of the anomeric effect in fluoromethylamine / Irwin John J., Ha Tae-Kyu, Dunitz Jack D. // *Helv. chim. acta.* — 1990. — 73, № 7. — С. 1805—1817. — Англ.

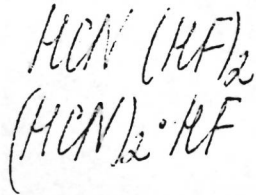
Неэмпирическим методом в базе 6-31ГФ**, с учетом электронной корреляции МП2 (МП3, МП4)/6-31ГФ**, а также в базе [13s8p2d/7s4p2d] для тяжелых атомов и [8s2p/5s2p] для H (Van Duijneveldt F. R. // *IBM Res. J.* — 1971. — С. 945; Lie G. L., Clementi E. // *J. Chem. Phys.* — 1974. — 60. — С. 1275) проведено исследование внутр. вращения в молекуле фторметиламина F₃C—NH₂. Глобальный минимум энергии соответствует анти-конформеру с Φ (F—C—N—HЭП) = 180° с $R(\text{C—F}) = 0,138$ нм и $R(\text{C—N}) = 0,1410$ нм. ПС соотв. $\Phi = 101,5^\circ$ и $\Delta E = 7,81$ ккал/моль, при этом центр. связь удлиняется до 0,144 нм. Син-конформация с $\Delta E = 5,08$ ккал/моль относительно анти-формы является

X. 1991, № 8

высокоэнергетич. конформером с $R(C-N)=0,1408$ нм и $R(C-F)=0,1373$ нм. Степень пирамидализации (расстояние от плоскости трех атомов F до C, и от плоскости двух атомов H и НЭП до атома N) CH_3 группы равна 0,038 и 0,036 нм для анти- син-конформеров, то NH_2 -группы — 0,034 и 0,024 нм соотв., что указывает на ее большую лабильность. Анализ аномального эффекта на основе энергии стабилизации, различия длин связей, различия энергий копланарной и перпендикулярной конформаций, а также по разностям энергий разрыва связей в различных конформациях не позволил отдать предпочтение какому-либо из этих критериев.

В. Болотин





М.П.

Х. 1991, №18

1991

№ 18 Б1126. Неэмпирическое исследование тримеров, связанных водородной связью. Структура и колебательные спектры $\text{HCN}(\text{HF})_2$ и $(\text{HCN})_2\text{HF}$. Ab initio studies on hydrogen-bonded trimers: Structure and vibrational spectra of $\text{HCN}(\text{HF})_2$ and $(\text{HCN})_2\text{HF}$ / Karpfen Alfred, Kurnig Ingrid J., Lischka Hans // J. Molec. Struct. Theochem.— 1991.— 227.— С. 337—350.— Англ.

С использованием усредненного функционала связанных пар и расширенных базисов Хузинаги (10s6p1d)/[(3s2p1d)] для С, N и F (6s1p)/[3s1p] для атомов H, дополненных поляризац. ф-циями на всех атомах, проведены расчеты равновесных геометрич. параметров, электронного строения и колебательных спектров комплексов $\text{HCN}(\text{HF})_2$ (I) и $(\text{HCN})_2\text{HF}$ (II). Геометрич. параметры, энергии стабилизации, дипольные моменты, частоты колебаний комплексов I и II сопоставлены с х-ками мономеров HF и HCN и димеров $(\text{HF})_2$, $\text{HCN}-\text{HF}$ и $(\text{HCN})_2$. Рассчитанные св-ва I и II хорошо согласуются с эксперим. данными. Обсуждены тенденции во внутримолек. структурной релаксации и в сдвигах частот колебаний при переходе от мономера к димерам и тримерам. Библ. 61.

И. Н. Сенченя

HCN(HF)₂

1991

(HCN)₂HF

Матвеев,
В.
В.В.

114: 235429h Ab initio studies on hydrogen-bonded trimers: structure and vibrational spectra of hydrogen cyanide-hydrogen fluoride [HCN(HF)₂ and (HCN)₂HF]. Karpfen, Alfred; Kurnig, Ingrid J.; Lischka, Hans (Inst. Theor. Chem. Strahlenchem., Univ. Wien, A-1090 Vienna, Austria). *THEOCHEM* 1991, 73, 337-50 (Eng). Equil. structures and vibrational spectra of HCN(HF)₂ and (HCN)₂HF were investigated with the aid of ab initio methods by applying extended basis sets and including electron correlation at a size-extensive level. The computed ground-state properties such as the equil. structure, stabilization energy, dipole moment, vibrational spectra and IR intensities of the trimers are compared with those of the HF and HCN monomers, with the (HF)₂, HCN-HF and (HCN)₂ dimers and with the available exptl. data. Modifications to the monomer properties induced by clusters formation are discussed. The computed trimer structures are in good agreement with recent vapor-phase data and may be rationalized as a superposition of the constituent dimer structures.

C.A. 1991, 114, N 24

HCN in HF

1991

115: 192822g Fundamental stretching frequencies in hydrogen cyanide-hydrogen fluoride ($^1\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}-^1\text{H}^{19}\text{F}$): J-dependent predissociative excited state lifetimes in ν_3 (C $\equiv$ N) stretching vibration. Quinones, A.; Ram, Ram S.; Bevan, J. W. (Dep. Chem., Texas A and M Univ., College Station, TX 77843 USA). *J. Chem. Phys.* 1991, 95(6), 3980-90 (Eng). Static gas phase rovibrational analyses were used to det. the four fundamental stretching band origin frequencies (in cm^{-1}) of $^1\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}-^1\text{H}^{19}\text{F}$: $\nu_1 = 3716.100(3)$, $\nu_2 = 3292.1029(3)$, $\nu_3 = 2088.9209(7)$, $\nu_4 = 167.407(5)$. Estd. lifetimes in the ν_1 and ν_3 vibrationally predissociating states are detd. to be $\tau(\nu_1) = 0.052(7)$ ns; and $\tau(\nu_3) = 1.1(3)$ ns, $J' \leq 16$; $\tau(\nu_3) = 0.32(5)$ ns, $J' \geq 17$. The availability of a higher HF rotational energy channel is proposed as a possible mechanism for explaining this sudden change in excited state lifetime.

M.h.

c.A. 1991, 115, N18

HCN-HF

1991

5 Д98. Частоты фундаментальных валентных колебаний ${}^1\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N} \cdots {}^1\text{H}^{19}\text{F}$. Зависящие от J времена жизни преддиссоциационных возбужденных состояний для валентного колебания $\nu_3(\text{C}\equiv\text{N})$. Fundamental stretching frequencies in ${}^1\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N} \cdots {}^1\text{H}^{19}\text{F}$. J -dependent predissociative excited state lifetimes in $\nu_3(\text{C}\equiv\text{N})$ stretching vibration / Quinones A., Ram R. S., Bevan J. W. // J. Chem. Phys.— 1991.— 95, № 6.— С. 3980—3990.— Англ.

Колебательно-вращательный анализ в газовой фазе проведен для определения 4 частот фундаментальных валентных колебаний в ${}^1\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N} \cdots {}^1\text{H}^{19}\text{F}$: $\nu_1 = 3716,100$ (3); $\nu_2 = 3292,1029$ (3), $\nu_3 = 2088,9209$ (7) и $\nu_4 = 167,407$ (5) см^{-1} . Оценены времена жизни преддиссоциационных колебательно-возбужденных состояний: $\tau(\nu_1) = 0,052$ (7), $\tau(\nu_3) = 1,1$ (3) (при $J' \leq 16$) и $\tau(\nu_3) = 0,32$ (5) нс (при $J' \geq 17$). Предложен возможный механизм для объяснения резкого изменения времени жизни $\tau(\nu_3)$ в зависимости от J' , а именно, показано, что при этом открывается канал HF ($J=4$).

М.П.

ф. 1992, № 5

HCN-HF

1991

12 Б1184. Фундаментальные частоты валентных колебаний в $^1\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}-^1\text{H}^{19}\text{F}$. Зависящие от J преддиссоционные времена жизни возбужденного состояния в случае валентного колебания $\nu_3(\text{C}\equiv\text{N})$. Fundamental stretching frequencies in $^1\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}-^1\text{H}^{19}\text{F}$: J -dependent predissociative excited state lifetimes in $\nu_3(\text{C}\equiv\text{N})$ stretching vibration / Quinones A., Ram Ram S., Bevan J. W // J. Chem. Phys.— 1991.— 95, № 6.— С. 3980—3990.— Англ.

С использованием широкодиапазонного фурье-спектрометра высокого разрешения ($0,01-0,004\text{ см}^{-1}$) и многоходовой оптич. ячейки (длина поглощающего слоя от 16 до 64 м) измерена вращат. структура колебат. спектров комплексов $\text{H}^{13}\text{C}^{14}\text{N}-\text{H}^{19}\text{F}$ с Н-связью, образующихся в статич. условиях (парц. давл. исходных HCN и HF составляли несколько мм). Наблюдался целый ряд полос фундаментальных, составных и горячих переходов, связанных с колебаниями $\nu_1(\text{H}-\text{F})$, $\nu_2(\text{C}-\text{H})$, ν_3 , ν_4 и ν_7 (два последних — межмолек. колебания комплекса). Выполнен анализ вращат. структу-

М.А.

X. 1992, N 12

ры. Рассчитаны и приводятся: положения начал полос, значений вращат. постоянных (B и D) и параметров l -удвоения (q) для верхних колебат. состояний. При анализе использованы вращат. постоянные, полученные ранее из микроволновых спектров комплекса в основном и возбужденных ($v_7=1-3$, $v_4=1$) колебат. состояниях. Значения частот колебаний и параметров ангармоничности (в см^{-1}): $\nu_1=3716,100$, $\nu_2=3292,1029$, $\nu_3=2088,9209$, $\nu_4=167,407$, $X_{17}=+4,137$, $X_{27}=-0,3838$, $X_{37}=-1,343$, $X_{47}=+0,98$. По ширине вращат. линий определены предиссоц. времена жизни (τ в нс) для верхних колебат. уровней $\tau(\nu_1)=0,052$, $\tau(\nu_3)=1,1$ для уровней $J' < 16$ и $0,32$ для уровней $J' > 17$. В кач-ве возможного механизма, объясняющего внезапное изменение $\tau(J')$ для состояния ν_3 рассмотрен канал образования фрагментов HF с более высокой вращат. энергией, в рамках к-рого оценена энергия диссоциации по H-связи, $D_0=1511 \text{ см}^{-1}$. В. М. Ковба

от с

р-ру

CHFN₂

UM-36908

1992

Boldyrev A.I., Schleyer P.R.,
et al.,

структура,
свойства,
ab initio
расчет

J. Comput. Chem. 1992,
13, N9, 1066-1078.

FH ... NCH

1992

FD ... NCH

117: 222096j Basis set superposition error effects on ν_{FX} , ν_{FX-N} stretching modes of hydrogen-bonded systems $FX \cdots NCH$ ($X=H, D$). Bouteiller, Y. (Lab. Dyn. des Interact. Mol. (ERP 271), Univ. Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris, 05 Fr.). Chem. Phys. Lett. 1992, 198(5), 491-7 (Eng). Basis set superposition error (BSSE) effects on combination vibrational frequencies are presented for the rapid ν_{F-H} and slow ν_{FX-N} stretching modes of $FX \cdots NCH$ ($X=H, D$) hydrogen-bonded complexes at the SCF and MP2 levels. Calcns. reported here were made with a large basis set on the $FX \cdots NCH$ complexes at the SCF and MP2 levels. The BSSE effect is calcd. using the counterpoise method. The ν_{FX} and ν_{FX-N} stretching modes are calcd. by means of the variational method, taking into account the mech. anharmonicity and anharmonic coupling between these vibrations. Combination transitions are located on both sides of the main ν_{FX} transition almost at the same place with both SCF and MP2 BSSE cor. results; their intensities are similar.

(ν_{FH} , ν_{FN-N})

C.A. 1992, 117, N 22

FH...NCH

1992

(ν_{FX} , $\nu_{F...N}$)
meq. paralet

116: 262727b Basis set superposition error effects on electronic and ν_{FX} , $\nu_{F...N}$ stretching modes of hydrogen bonded systems hydrogen fluoride-hydrogen cyanide isotopomers (FX...NCX (X = H, D)). Bouteiller, Y.; Behrouz, H. (Lab. Dyn. Interact. Mol., Univ. Pierre et Marie Curie, 75252 Paris, Fr.). *J. Chem. Phys.* 1992, 96(8), 6033-8 (Eng). The FH...NCH hydrogen-bonded complex, which is a ref. structure, has been reviewed from an electronic and vibrational point of view. Ab initio calcns. have been made, using a large basis set and thus providing first structural and elec. properties on the subunits when the electronic correlation effects are taken into account in very close agreement with the exptl. data. The structure and the dipole moment of the complex are well represented. The ν_{FH} and $\nu_{F...N}$ stretching modes are calcd. by means of the variational method, taking into account the mech. anharmonicity and anharmonic coupling between both vibrations. The $\nu_{F...N}$ stretching frequency, which is larger than the exptl. value at the self-consistent-field level and esp. when electronic correlation effects are taken into account, is strongly decreased, and so approaches the exptl. value, when cor. for basis set superposition error.

C.A. 1992, 116, N26

CF₂NH

От 37 246

1992

№ 4 Б1224. Фурье-инфракрасное исследование высокого разрешения полосы ν_8 и неэмпирический расчет гармонического и ангармонического силового поля диформетанимина CF₂NH. High resolution FTIR study of the ν_8 band and ab initio calculation of the harmonic and anharmonic force field of difluoromethanimine, CF₂NH /Bürger H., Kuna R., Pawelke G., Sommer S., Thiel W. //Z. Naturforsch. A .— 1992 .— 47, № 3 .— С. 475—479 .— Англ.

На ИК-фурье-спектрометре в области частот 800—1070 см⁻¹ измерен спектр диформетанимина. С учетом результатов неэмпирич. расчета МО определены вращательно-колебат. параметры молекулы, гармонич. и ангармонич. силовые постоянные и постоянные колебательно-вращат. взаимодействия. С. Н. Мурзин

М.Л.

Х. 1995, № 4

CF₂NH

Om. 37246

1992

(v₃)
116: 203490w High resolution FTIR study of the ν_3 band and ab initio calculation of the harmonic and anharmonic force field of difluoromethanimine, CF₂NH. Buerger, Hans; Kuna, Ralf; Pawelke, Gottfried; Sommer, Silvia; Thiel, Walter (Fachbereich 9, Univ.-GH Wuppertal, W-5600 Wuppertal, 1 Germany). Z. Naturforsch., A: Phys. Sci. 1992, 47(3), 475-9 (Eng). The ν_3 band of CF₂NH near 830 cm⁻¹ was measured with a rescn. of 0.003 cm⁻¹ and rotationally analyzed. The band is unperturbed, and its rovibrational parameters are given up to fourth order. Theor. harmonic and anharmonic force consts. were calcd. at the 6-31 G⁺ SCF level, and the all vibration-rotation interaction consts. α , and anharmonicity consts. x_{ij} are predicted. The theor. results are compared with the available exptl. data.

C.A. 1992, 116, N20

HCN-HF

1992

118: 69222w The rotationally resolved 1.5- μ m spectrum of the hydrogen cyanide-hydrogen fluoride (HCN-HF) hydrogen-bonded complex. Kerstel, E. R. T.; Meyer, H.; Lehmann, K. K.; Scoles, G. (Dep. Chem., Princeton Univ., NJ 08544 USA). *J. Chem. Phys.* 1992, 97(12), 8396-905 (Eng). The authors measured the overtone spectrum of the CH stretching mode in HCN-HF. The vibrational predissocn. rate is approx. twice that previously detd. for fundamental excitation, whereas the complexation induced frequency shift is only marginally larger than that of the fundamental spectrum. These results are discussed in terms of a first-order perturbation theory treatment as set forth by R. J. LeRoy et al. (1991). The frequency shift obsd. here might not only be due to complexation, but also to a long-range anharmonic interaction.

(46 enclmp)

C.A. 1993, 118, N8

CH₃NC ... HF

1992

117: 16222u Isolation and characterization of some transient complexes of chemical interest using pulsed-nozzle, Fourier-transform microwave spectroscopy. Legon, A. C. (Dep. Chem., Univ. Exeter, Exeter, UK EX4 4QD). *J. Mol. Struct.* 1992, 266, 21-37 (Eng). Suitably modified nozzle sources in combination with Fourier-transform microwave spectroscopy conducted in a Fabry-Perot cavity can be used to obsd. and characterize short-lived mol./weakly bound dimers via their rotational spectra. Three types of nozzle (fast-mixing, high-temp., and pyrolysis) are discussed in outline, and their application is illustrated by ref. to the recent detection of rotational spectra of several 'difficult' species, such as (CH₂)₂O...HCl, MeNC...HF, Me₃N...HBr, HC₂:PCl and H₂N...HI. Some mol. properties detd. from the spectra are described.

M.N.

(+2) ~~12~~

C. A. 1992, 117, N 2

HCN...HF
Kornilov

1993

119: 258675c On the structure of the $\nu_1(\text{HF})$ band of the $\text{HCN} \cdots \text{HF}$ complex. Tokhadze, K. G.; Dubnova, N.; Mielke, Z.; Wierzejewska-Hnat, M.; Ratajczak, H. (Institute of Physics, St. Petersburg University, St. Petersburg, Russia). *J. Mol. Struct.* 1993, 297(1-3), 161-7 (Eng). A new subseries of bands was obsd. on the previously reported series of peaks forming the structure of the $\nu_1(\text{HF})$ band of the $\text{HCN} \cdots \text{HF}$ complex. This is assigned to hot transitions from the excited states of the hydrogen bond stretching ν_4 and hydrogen bond bending ν_7 modes. The obtained spectra of $\text{HCN}/\text{HF}/\text{Xe}$ mixts. with Xe d. increasing up to 8.2 amagat suggest resonance interactions between the $2\nu_7$ and ν_4 and/or $\nu_1 + 2\nu_7$ and $\nu_1 + \nu_4$ vibrational levels of the $\text{HCN} \cdots \text{HF}$ complex. The model calcns. of the $\nu_1(\text{HF})$ band were performed assuming the band is a superposition of vibrational-rotational bands due to hot transitions from all low frequency hydrogen bond modes.

($\nu_1(\text{HF})$)

C.A. 1993, 119, N24

HCCCN-HF

1993

Yang X., Kerstel E.R.T.
et al.

ν_2 , ИК спектр
высокого
разрешения

J. Chem. Phys.
1993, 99(1), 760-1.

(сер. ● HCCCN-HCN; III)

HCN...HF

1994

(ν_1)

120: 333895a The analysis of the band structure in ν_1 of HCN...HF complex. Schepkin, D. N.; Melikova, S. M. (Inst. Phys., St-Petersburg Univ., St-Petersburg, Russia 198904). *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 1994, 91(2), 163-71 (Eng). The rovibrational gas phase IR spectrum of the ν_1 (H-F stretching vibration) in the HCN...HF complex is analyzed. The progression of hot transitions $\nu_1 + n\nu_7 - n\nu_7$ for $n \leq 6$ is sepd. and anharmonic consts. $x_{17} = 4.20(5)$ cm^{-1} , $Y_{177} = 0.076(4)$ cm^{-1} are detd. The const. $x_{14} = 8.64(5)$ or $8.42(5)$ cm^{-1} in case of strong or weak Fermi resonance $\nu_4 \simeq 2\nu_7$.

C.A. 1994, 120, N 26

FHa CCH = NH (OM 38206) 1995

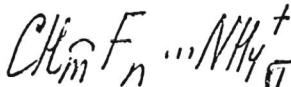
Jen-Fong Lin, Cheng-Chang
Wu et al.,

ab initio
param

J. Phys. Chem. 1995, 99,
16903-16908

Ab Initio study on the
Imine-Enamine Tautomerism

of the α -substituted Imines
($XCH_2C(=NH)$, $X = H, BH_2, CH_3,$
 NH_2, OH, F, Cl, CN, NO)



$$n+m=4,$$

$$n=1\div 3$$

ab initio

pacem

мрукрук и

Do

C.A. 1995, 122, N 6

1995

122: 64892n Structures and Dissociation Energies of the Complexes $\text{CH}_m\text{F}_n \cdots \text{NH}_4^+$ ($n + m = 4$, $n = 1-3$): An ab Initio Molecular Orbital Study. Shimoni, Liat; Glusker, Jenny P.; Bock, Charles W. (Institute for Cancer Research, Fox Chase Cancer Center, Philadelphia, PA 19111 USA). *J. Phys. Chem.* 1995, 99(4), 1194-8 (Eng). Intermol. hydrogen bonding interactions between C-F groups and pos. charged N-H groups were studied. Ab-initio, MO calcns. were used to det. the structures and dissocn. energies of the complexes $\text{CH}_m\text{F}_n \cdots \text{NH}_4^+$ ($n + m = 4$, $n = 1-3$) at the MP2/6-31++G**//MP2/6-31++G** computational level. The value of ΔH_{298}° for the dissocn. of the complex $\text{CH}_3\text{F} \cdots \text{NH}_4^+$, in which the orientation of the grouping C-F...H-N is nearly linear, was found to be 13.5 kcal/mol. For $\text{CH}_2\text{F}_2 \cdots \text{NH}_4^+$ and $\text{CHF}_3 \cdots \text{NH}_4^+$, however, the dissocn. energy per H...F interaction drops significantly as the C-F...H-N⁺ geometry becomes progressively less linear. Thus, near-linear interactions (C-F...H-N) between C-F groups and pos. charged N-H groups are sufficiently strong to play a role in the alignment of mols. in crystals and complexes, particularly if there are several such interactions per mol. and other stronger interactions are absent.

HCN...F₂

1996

126: 163642v Rotational spectrum and properties of a gas-phase complex of molecular fluorine and hydrogen cyanide.

Cooke, S. A.; Cotti, Gina; Evans, C. M.; Holloway, J. H.; Legon, A. C. (Department of Chemistry, University of Exeter, Stocker Road, Exeter, UK EX4 4QD). *Chem. Phys. Lett.* 1996, 262(3,4), 308-314 (Eng), Elsevier. Ground-state rotational spectra of 3 isotopomers HC¹⁴N...F₂, HC¹⁵N...F₂ and DC¹⁴N...F₂ of a complex formed by HCN and mol. F were obsd. by using a fast-mixing nozzle in a Fourier transform microwave spectrometer. Effects of F-F spin-spin and F-spin rotation coupling were obsd. in the spectra of HC¹⁵N...F₂ and HC¹⁴N...F₂ and allowed for in the anal. Spectroscopic consts. B₀, D_J and χ_{aa} (¹⁴N) appropriate to a linear mol. HCN...F₂ were detd. and interpreted in terms of the geometry and binding strength of the complex. Properties of several axially sym. complexes involving the N...X₂ weak bond (X = F or Cl) are compared.

Grassam-
(Crick)

C. A. 1997, 126, N 12

$\text{HCN} \dots \text{F}_2$ Cooke S.A., Gott; G. и др. 1996
Врац. спекр. · Chem. Phys. Lett., 1996, 262, w3/4,
p.308-314.

Врац. спекр. и
св-ва $\text{HCN} \dots \text{F}_2$.

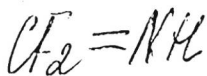
CF₃CHFCN

1996

124: 214826b Raman and infrared spectra, barrier to internal rotation, vibrational assignment and Ab Initio calculations of 2,3,3,3-tetrafluoropropionitrile. Durig, J. R.; Drew, A. S.; Guirgis, Gamil A. (Dep. Chem., Univ. Missouri-Kansas City, Kansas City, MO 64110-2499 USA). *J. Raman Spectrosc.* 1996, 27(2), 127-36 (Eng). The Raman (3100 to 10 cm⁻¹) and IR (3100 to 400 cm⁻¹) spectra of 2,3,3,3-tetrafluoropropionitrile, CF₃CHFCN, were recorded for the gas, liq. and solid phases. Addnl., the far-IR (370 to 60 cm⁻¹) spectrum of the gas was recorded. The CF₂ torsional fundamental was obsd. at 67 cm⁻¹ with a 'hot band' at 66.5 cm⁻¹. From these data, the three-fold barrier to internal rotation is found to be 1433 ± 5 cm⁻¹ (4.10 ± 0.01 kcal mol⁻¹). The structure, IR intensities, Raman activities and vibrational wavenumbers were detd. from ab initio calcns. using the RHF/3-21G, RHF/6-31G* and MP2/6-31G* basis sets. These results are compared with those obtained for some related mols.

CKP, UK,
(Di, V₀)

C.A. 1996, 124, N16



1996

24Б1813. Определение r_0 структуры дифторметанимина $CF_2=NH$ по микроволновым спектрам изотопомеров. r_0 structure of difluoromethanimine, $CF_2=NH$, from microwave spectra of isotopic species / Groner P., Durig J. R., DesMartean D. D. // J. Chem. Phys.— 1996.— 105, № 17.— С. 7263–7267.— Англ.

Из микроволновых спектров ^{13}C -, ^{15}N - и $^{15}N,D$ -замещенных дифторметанимина на основании модели асимметрич. ротатора определены длины связей, валентные углы, постоянные центробежного искажения и дефекты инерции. Они сравниваются с результатами расчетов по двум неэмпирич. методам квантовой химии. Длина связи

$C=N$ равна $1,240 \text{ \AA}$. Найденный из измерений квадратичного эффекта Штарка дипольный момент равен $1,393 \text{ Д}$.
М. А. Ковнер

М.А.

X. 1997, № 24

$\text{CF}_2\text{-NH}$

1996

Степанов J. Chem. Phys., 1996, 105, 117

$\text{CF}_2\text{-NH}$ ив спек, Степанов

HCN-MF [Dm. 38985]

1997

A. McIntosh, A. M. Fallegos,
et al.,

J. Chem. Phys., 1997,
107 (20), 8327

The validity  of the hard-
sphere model in

hydrogen bonded intermolecular
interactions of HCN-HF

FHC(CN)₂

1997

128: 94757p Infrared and Raman spectra, vibrational assignment, and ab initio calculations of fluoromalononitrile. Dakkouri, M.; Grunvogel-Hurst, A.; Guirgis, Gamil A.; Yu, Zhenhong; Jin, Yanping; Durig, James R. (Abterlung fur Physikalische Chemie, Universitat Ulm, 7900 Ulm, Germany). *Spectrochim. Acta, Part A* 1997, 53A(12), 2001-2012 (Eng), Elsevier Science B.V.. The IR spectra (3500-80 cm⁻¹) of gaseous and solid and the Raman spectra (3500-30 cm⁻¹) of liq. with quant. depolarization values and solid fluoromalononitrile, FHC(CN)₂, were recorded. These spectra were interpreted in detail and a complete vibrational assignment is proposed based on IR band contours, depolarization values, and relative IR and Raman intensities. The assignment is supported by a normal coordinate calcn. based upon force consts. obtained from MP2/6-31G* ab initio calcns. Also, from these calcns. the predicted IR and Raman spectra were obtained. The C-H bond distance is predicted to be 1.096 Å from the isolated C-H stretching frequency. Optimized geometric parameters were obtained from RHF/6-31G*, MP2/6-31G* and MP2/6-311 + + G** ab initio calcns. These results are discussed and compared with those obtained for some similar mols.

UK,
CKP

CA. 1998, 128, N8

CH₂FCN

1997

Auden T. et al.,

ab initio

Di, cm⁻¹ cm⁻¹,
cm⁻¹ cm⁻¹.

J. Mol. Spect.,

1997, 436-437; 427-433.

(see HCN; III)

2,6-дифторбензонитрил

1997

(СР, ИР)

128: 210217p Laser Raman and IR spectra and force fields for 2,6-difluorobenzonitrile. Rastogi, V. K.; Arora, C. B.; Singhal, S. K.; Singh, D. N.; Yadav, R. A. (Department of Physics, L.R. College (Ch C.S. University), Sahibabad, 201005 India). *Spectrochim. Acta, Part A* 1997, 53A(14), 2505-2510 (Eng), Elsevier Science B.V.. Raman spectrum of 2,6-difluorobenzonitrile in the powder form was recorded at $50-4000\text{ cm}^{-1}$ on a Jasco K-500 spectrophotometer using the 488.0 nm radiation from an Ar laser. IR spectra at $200-4000\text{ cm}^{-1}$ were recorded in KBr pellet and nujol mull on a Nicolet DX spectrometer and in liq. and vapor phases on a Jasco FTIR/7000 spectrometer. Using these obsd. frequencies force field calcns. for the planar and nonplanar modes were carried out assuming a general valence force field.

C.A. 1998, 128, N17

HCN-HF

DM. 39078

1997

127: 363624y A Fermi resonance study in $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}-\text{H}^{19}\text{F}$ based on gas phase far infrared spectroscopy. McIntosh, A. L.; Gallegos, A. M.; Lucchese, R. R.; Bevan, J. W. (Department of Chemistry, Texas A and M University, College Station, USA). *J. Mol. Struct.* 1997, 413-414, 167-173 (Eng), Elsevier. A static gas phase far IR spectroscopic study of 7 hot bands involving the intermol. bend ν_7^1 in the H-bonded species HCN-HF was performed. The information obtained from a rovibrational anal. of these hot bands is combined with previously available microwave and IR spectroscopic data to restudy Fermi resonance interactions of $2\nu_7^0$ with ν_4 and $3\nu_7^1$ with $\nu_4 + \nu_7^1$. Corresponding Fermi resonance shifts of $2.31(5) \text{ cm}^{-1}$ and $3.04(9) \text{ cm}^{-1}$ were calcd. resp. Anharmonic consts. $\chi_{77} = -1.228(3) \text{ cm}^{-1}$ and $g_{77} = 1.136(3) \text{ cm}^{-1}$ were detd. and compared with values of value of $\chi_{77} = -2.29 \text{ cm}^{-1}$ and $g_{77} = 1.06 \text{ cm}^{-1}$ evaluated by R.D. Amos et al. (1987).

(uk cnermp)

C.A. 1997, 127, N 26

HCN-HX

X = F, Cl, NC,
CN, CCH

HCN-HF

1998

130: 144418t An ab initio MP2 study of HCN-HX hydrogen bonded complexes. Araujo, Regiane C. M. U.; Ramos, Mozart N. (Departamento de Quimica, Universidade Federal da Paraiba, 58036-300 Joao Pessoa, Brazil). *J. Braz. Chem. Soc.* 1998, 9(5), 499-505 (Eng), Sociedade Brasileira de Quimica. An ab initio MP2/6-311++G** study has been performed to obtain geometries, binding energies, and vibrational properties of HCN-HX H-bonded complexes with X = F, Cl, NC, CN, and CCH. These MP2/6-311++G** results have revealed that: (1) the calcd. H-bond lengths are in very good agreement with the exptl. ones; (2) the H-bond strength is assocd. with the intermol. charge transfer and follows the order: HCN-HNC = HCN-HF > HCN-HCl - HCN-HCN > HCN-HCCH; (3) BSSE correction introduces an av. redn. of 2.4 kJ/mol on the MP2/6-311++G** binding energies, i.e. 11% of the

ab initio
param

(+2)

Δ



HCN-HCl, HCN-NC

HCN-CN, HCN-CCH

C.A. 1999, 130, N 11

uncorrected binding energy; (4) the calcd. zero-point energies reduce the stability of these complexes and show a good agreement with the available exptl. values; (5) the H-X stretching frequency is shifted downward upon H-bond formation, where this displacement is assocd. with the H-bond length; (6) the more pronounced effect on the IR intensities occurs with the H-X stretching intensity, and it is much enhanced after complexation due to the charge-flux term; (7) the calcd. intermol. stretching frequencies are in very good agreement with the exptl. ones; and, (8) the results obtained for the HCN-HX complexes follow the same profile as those found for the acetylene-HX series but, in the latter case, the effects on the properties of the free mols. due to complexation are less pronounced than those in HCN-HX.

CH_3NF_2 (Om. 39434)

1998

Kolbjørn Haugen, et al.,

J. Phys. Chem., 1998, A102,

M.A. 5706-5710

RCN-F2

Lefon A.C.

1998

сид. лосм.
теорет.
расчет

Chem. Commun. (Camb-
ridge) 1998, (23),
2585-86

(ан. CD-F2; ● III)

CH₂FCN

2001

(ν_4, ν_4, ν_4)

135: 159415s Rovibrational Study of the CH₂ Wagging Fundamental of Monofluoroacetonitrile. Baldacci, A., Stoppa, P.; Charmet, A. Pietropolli; Giorgianni, S. (Dipartimento di Chimica Fisica, Università Ca' Foscari di Venezia, I-30123 Venice, Italy). *J. Mol. Spectrosc.* 2001, 207(1), 32-38 (Eng), Academic Press. The vapor-phase IR spectrum of monofluoroacetonitrile (CH₂FCN) has been recorded at high resoln. in the ν_4 band region (1363-1398 cm⁻¹) using a tunable diode laser spectrometer. A detailed assignment of the rotational structure of the expected a-/b-hybrid band has been made for a-type transitions with $K_a \leq 19$, $J \leq 61$. The b-type transitions were too weak to be obsd. Upper state spectroscopic consts. including the sextic terms have been obtained from a set of unperturbed data employing the Watson A-reduced Hamiltonian in the I^r representation. A no. of perturbed transitions have been accounted for, including b- and c-type Coriolis resonances and anharmonic resonances between ν_4 and the nearby levels $\nu_3 + \nu_{12}$ and $\nu_{11} + \nu_{12}$. The vibrational energies of these perturbing levels have been obtained from the reanal. of the low-resoln. IR spectrum. Rotational consts. and the band origin of the perturbors along with the interaction parameters with the $\nu_4 = 1$ state have also been detd. (c) 2001 Academic Press.

$N(^4S) + CH_2F(^2A')$ | Om. 44133 |

2001

Bibiana Meréndez
et al.,

J. Phys. Chem. 2001, A105
9917 - 9925

The reaction of  $N(^4S)$ with CH_2F :

A Comparative as Intro
and DFT Study.

$\text{HFC}=\text{N}$

2001

UK chem
Ar man
puz

135: 82208s EPR and infrared spectra of the $\text{HFC}=\text{N}^\cdot$ free radical stabilised in solid argon. Goldschleger, Ilya U.; Akimov, Alexander V.; Misochko, Evgenii Y.; Wight, Charles A. (Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russia 142432). *Mendeleev Commun.* 2001, (2), 64-66 (Eng), Russian Academy of Sciences. The $\text{HFC}=\text{N}^\cdot$ radical has been formed by the addn. of a mobile F atom to HCN in solid argon. The

C.A. 2001, 135, N6

/total set of isotropic hyperfine (hf) consts. and vibrational frequencies of the $\text{HFCN}^\cdot$ radical isolated in solid argon are reported. The isotopic substitution (H/D) was used to assign reliably its vibrational spectrum. The geometry of the ground-state $\text{HFCN}^\cdot$ radical was recovered from a comparison of measured and calcd. spectral characteristics (hf consts. and vibrational frequencies).

CF₂NH

[Am. 41486]

2002

Claude Pouchan et al;

констан. г. Мр. Huet. (Theochem)
сакмр, теорем. 2002, 594, N3, 173-178.
расчет Vibrational spectra of
difluorometha●mine CF₂NH
calculated from an ab initio

CI quantic force field



HFC=N

[OM 41415]

2002

Eugeni Ya. Muzochko
et al.,

основ.
и фот.
сост.,
спектр.

J. Chem. Phys., 2002,
116, N 23, 10307-10317

HFCN open-shell isomers

in solid argon. I spectroscopy of the ground and excited states of $\text{HFC} = \text{N}$ radical.