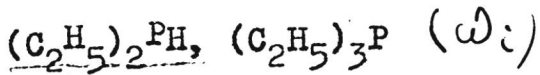


C-P-H

1955

5426



Baudler M., Gundlach H.

Naturwissenschaften 1955, 42, № 6,
152

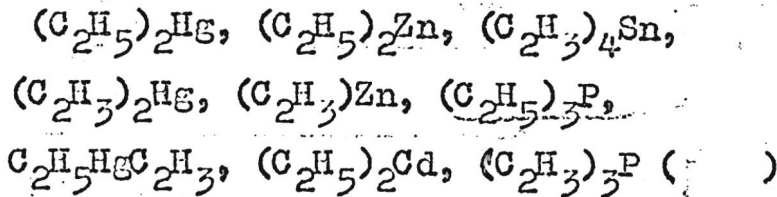
Die Ramanspectren von....

J



8084

1959

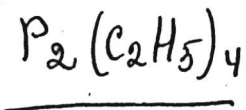


Kaes z H.D., Stone F.G.A.

Spectrochim acta, 1959, N 5, 360-377

J

PC₆H₁₅



Bsp 8971-IV | 1961

Steger E., Stopperka K

„Chem. Ber., 1961, 94, 11,
3029-3032.

(Vi)

Die Raman-Spektren von.

$P(\overline{CF} = CF_2)_3$

Воп-10201-1V

1962

Стерили Р. Н.
Дубов С. С.

(Vi)

ис. Всес. хим. о-ва
им. Д. И. Менделеева
1962, 7, №1, 117-118

(CH₃)₂PH 9796
[CH₃]₂PH (вращат. наст., 1963
γ_{PH}, γ_{CH}, γ_{CHCH}, γ)
Nelson R. Ред. 0150

J. Chem. Phys., 1963, 39, v 9, 2382-2383 (англ.)

Microwave spectrum, molecular structure
and dipole moment of dimethyl-
phosphine

C₂H₆PH

ЕСТЬ ОРИГИНАЛ

Рис 94, 1264, 60325

7705

BP-3552-III

J((CH₃)₃P, (CH₃)₂PH, (CH₃O)₂PHO, 1964

PH, (CH₃)₂P, HPO₃)

C₂PH₆

Fischler J., Halmann M.

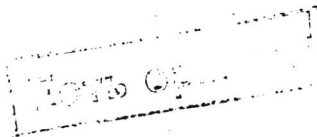
J.Chem.Soc., 1964, Jan., 31-36

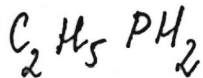
()

Electron-impact studies of ...

PX., 1964, 24 49

10





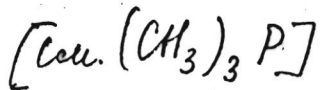
Wada S., Kiser R.W. 1964

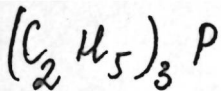
J. Phys. Chem., 68(8), 2290.



N1695A

A mass spectrometric study
of some alkyl-substituted
phosphines.



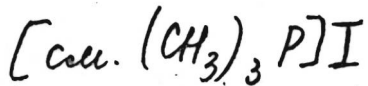


N4633

Wada S., Kiser P.W. 1964

J. Phys. Chem., 68(8), 2290.

A mass spectrometric
study of some alkyl-sub-
stituted phosphines.



С-Р-Н

Чумачевский Н.А. 1965

Док. Коллесс. по спектроско-
пии. МН СССР, 1965, вып. 1,
84.

"О некоторых закономер-
ностях в колебатель-
ных спектрах органических
соединений элементов
IV-Б и V-Б групп.



BP- 4200-IV

4

1965

$\text{PCl}(\text{CH}_3)_2$; PCl_2CH_3 ; PCl_3 ; $\text{P}(\text{CH}_3)_3$; ($\checkmark$)

Goubeau J., Baumgartner R.,

Koch W., Müller U.

Z. anorgan. und allgem. Chem., 1965, 332,
N3-4, 174-182

Die Schwingungsspektren der ...

J

orig.

PX, 1966, 4 195

● PC_3H_6

1966

L 1029

CH₃P, CH₃SP, CH₃SeP (V)

Herrill, F.

Compt. Rend., Ser. C, 1966, 262(21), 1493-
-6

Characteristic infrared absorption
bands of the CH₃P, CH₃SP and
CH₃SeP groups

J

CA., 1966, 65, N6,
8195e

1967

 $P(CH_3)_4^+$

13 Б209. Колебательные спектры ионов тетраалкилфосфония. Creighton J. A., Deacon G. B., Green J. H. S. The vibrational spectra of some tetraalkylphosphonium ions. «Austral. J. Chem.», 1967, 20, № 3, 583—588 (англ.)

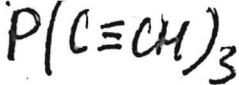
Получены ИК-спектры йодидов тетраметил-(I) и тетраэтилфосфония (II), а также спектры КР этих соединений в водн. р-ре. Произведено отнесение всех наблюдаемых частот. Полученные спектры и сделанное отнесение сравнены со спектрами $Si(CH_3)_4$ и $Si(C_2H_5)_4$, которые являются изоэлектронными относительно ионов I и II.

Л. И. Комарова

+ 1

X. 1968. 13

⊗



1967

44582z The infrared and Raman spectra, and structure, of:
 $P(C\equiv CH)_3$, $As(C\equiv CH)_3$, $Sb(C\equiv CH)_3$, $N\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-$
 $C\equiv N$, Cl_3SiSH , and Cl_3SiCN . Donald H. Lemmon (Univ. of
Pittsburgh, Pittsburgh, Pa.). *Diss. Abstr. B* 28(2), 632(1967)
(Eng). *Univ. Microfilms* (Ann Arbor, Mich.), Order No. 67-9722,
70 pp. SNDC

C744582z

+5

+5

C. A. 1968. 68. 10



$P(C \equiv CH)_3$

Вар-м-2262-IV

1987

17 Б203. Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния $P(C \equiv CH)_3$, $As(C \equiv CH)_3$ и $Sb(C \equiv CH)_3$. Miller Foita, Lemmon Donald H. The infrared and Raman spectra of $P(C \equiv CH)_3$, $As(C \equiv CH)_3$ and $Sb(C \equiv CH)_3$. «Spectrochim. acta», 1967, A23, № 4, 1099—1109 (англ.)

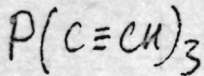
Исследованы ИК-спектры $P(C \equiv CH)_3$, $As(C \equiv CH)_3$ и $Sb(C \equiv CH)_3$ в газообразном состоянии и в р-рах в области $4000—35 \text{ см}^{-1}$, а также спектры КР р-ров этих соединений. Приведено положение полос в спектрах всех исследованных в-в и дано их отнесение (в предположении симметрии C_{3v}). Далее приводятся: тип колебания и положение соответствующей полосы в спек-

х. 1987. 17



тре (см^{-1}) последовательно для производных Р, As и Sb; в скобках приведен тип колебания. Вал. кол. $\equiv\text{C}-\text{H}$ 3323 (a_1 и e), 3316,5 (a_1 и e), 3311,5 (a_1 и e), вал. кол. $\text{C}\equiv\text{C}$ 2061 (a_1 и e), 2053 (a_1 и e), 2033 (a_1 и e); деф. кол. $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 689,5 и 636,5 (e), 680,7 и 650,5 (e), 682 и 661,5 (e); вал. кол. $\text{P}-\text{C}$ 615 (a_1) и 646 (e), вал. кол. $\text{As}-\text{C}$ 526 (a_1) и 517 (e), вал. кол. $\text{Sb}-\text{C}$ 477 (a_1) и 449,5 (e); деф. кол. $\text{P}-\text{C}\equiv\text{C}$ 445 (a_1), 423,5 и 266 (e), деф. кол. $\text{As}-\text{C}\equiv\text{C}$ 398,5 (a_1), 378,5 и 231 (e), деф. кол. $\text{Sb}-\text{C}\equiv\text{C}$ 341 (a_1), 325 и 219 (e); деф. кол. PC_3 120 (a_1) и 100,5 (e), деф. кол. AsC_3 89 (a_1) и 100 (e); деф. кол. SbC_3 72 (?) (a_1) и 94 (e). Приведено также отнесение всех обертонов и комбинационных полос.

Ю. В. Киссин



B90 - M 2262 - IV

1984

7i
109875c The infrared and Raman spectra of $P(C\equiv CH)_3$, $As(C\equiv CH)_3$, and $Sb(C\equiv CH)_3$. Foil A. Miller and Donald H. Lemmon (Univ. of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa.). *Spectrochim. Acta, Part A* 23(4), 1099-1109(1967)(Eng). The ir spectra from 35 to 4000 cm^{-1} have been measured for $P(C\equiv CH)_3$, $As(C\equiv CH)_3$, and $Sb(C\equiv CH)_3$ in the vapor and soln. phases. Raman spectra with polarizations were obtained for solutions. C_{3v} symmetry was assumed, and permitted a satisfactory interpretation of the data. Frequencies have been assigned to 38 of the 42 spectroscopically-active fundamentals. RCSQ

+2

C. A. 1987. 66. 24



C_2H_4PH

инв. номер

15 Б403. Микроволновый спектр, структура и дипольный момент молекулы фосфирана. Bowers Michael T., Beaudet Robert A., Goldwhite Harold, Tang Reginold. The microwave spectra, molecular structure, and dipole moment of phosphirane. «J. Amer. Chem. Soc.», 1969, 91, № 1, 117—20 (англ.)

1969

Исследованы МВ-вращательные спектры фосфирана C_2H_4PH , фосфирана- C^{13} , *цис*- и *транс*-фосфирана- $C-d_1$ и фосфирана- $P-d$. Из частот ряда переходов типа «а» и «с» определены вращательные постоянные всех молекул, из к-рых методом замещения найдены структурные параметры $C-C=1,502$, $C-P=1,867$, $C-H_{цис}=1,092$, $C-H_{транс}=1,093$, $P-H=1,428$ А, $CPC=47,4^\circ$, $HCH=114,4^\circ$, $\angle H-PC_2$ (плоскость) $=95,7^\circ$, $HPC=95,2^\circ$, $CSH_{цис}=118,0^\circ$ и $CSH_{транс}=117,5^\circ$. По штарковскому расщеплению линий $1_{01}-0_{00}$, $2_{12}-1_{11}$, $1_{10}-0_{00}$ ($M=0$) и $3_{13}-3_{12}$ ($|M|=2,3$) найдены компоненты дип. момента $\mu_a=1,032 \pm 0,007$ D, $\mu_c=0,439 \pm 0,005$ D и полный дип. момент $\mu=1,12 \pm 0,01$ D

М. Р. Алиев

2. 1969. 15

C_2H_4PH

1969

32323u Microwave spectra, molecular structure, and dipole moment of phosphirane. Bowers, Michael T.; Beaudet, Robert A.; Goldwhite, Harold; Tang, Reginold (California Inst. of Technol., Pasadena, Calif.). *J. Amer. Chem. Soc.* 1969, 91(1), 17-20 (Eng). The microwave spectra of phosphirane, phosphirane- ^{13}C , *cis*- and *trans*-phosphirane- $C-d_1$, and phosphirane- $P-d$ were studied. From these isotopes, the following mol. structure was detd.: $r(C-C) = 1.502$ A., $r(C-P) = 1.867$ A., $r(C-H_{cis}) = 1.092$ A., $r(C-H_{trans}) = 1.093$ A., $r(P-H) = 1.428$ A., $\angle C-P-C = 47.4^\circ$, $\angle H-C-H = 114.4^\circ$, $\angle H-PC_2(\text{plane}) = 95.7^\circ$, $\angle H-P-C = 95.2^\circ$, and $\angle C-C-H_{cis} = 118.0^\circ$, $\angle C-C-H_{trans} = 117.5^\circ$. A dipole moment of 1.12 D. and its orientation were also obtained. RCJC

u. b. чекр

C.A. 1969. 40.8

1969

26653b Vibrational spectra and structure of organophosphorus compounds. VIII. Tetramethylbiphosphine. Durig, James R.; DiYorio, J. S. (Univ. of South Carolina, Columbia, S.C.). *Inorg. Chem.* 1969, 8(12), 2796-802 (Eng). The ir spectra of gaseous, liq., and solid P_2Me_4 have been recorded from 4000 to 33 cm^{-1} . The Raman spectra of the liq. and the solid have also been recorded and depolarization values have been measured. A comparison of the Raman spectra of the liq. and the solid indicates that the liq. consists of a mixt. of *trans* and *gauche* conformers with the *gauche* structure slightly predominant. A similar comparison of the ir and Raman bands of solid P_2Me_4 below 750 cm^{-1} shows the mutual exclusion principle is operative, and it is concluded from this alternate forbiddenness that the *trans*- P_2Me_4 isomer of C_{2h} symmetry gives rise to these mutually exclusive bands. Assignments of the observed frequencies based on depolarization values, band positions, and relative intensities are presented for the mol. in both the C_2 and C_{2h} configurations. The 2 isomers may differ little in energy in the liq. state.

RCHH

 $P_2(CH_3)_4$

Спектры

IR и

Раман

сpectrum

C.A. 1970. 72. 6

1969

 $(\text{CH}_3)_4\text{P}_2$

12 Б346. Колебательные спектры и структура фосфорорганических соединений. VIII. Тетраметилдифосфин. Durig J. R., DiYorio J. S. Vibrational spectra and structure of organophosphorus compounds. VIII. Tetramethylbiphosphine. «Inorgan. Chem.», 1969, 8, № 12, 2796—2802 (англ.)

С целью установления структуры исследованы кол. спектры газ., жидк. и тв. тетраметилдифосфина (I) в области 4000—33 см^{-1} . В спектрах КР измерены поляризации линий. Сравнение спектров КР и ИК-спектров тв. и жидк. I показывает, что в жидк. состоянии I существует в виде смеси двух *транс*- и *гош*-конформеров с преобладанием последнего. Анализ спектров полос ниже 750 см^{-1} позволяет приписать *транс*-конформеру симметрию C_{2h} . Гош-конформер имеет симметрию C_2 . Дано отнесение обоих конформеров на основе данных о положении полос, их поляризации и относит. интенсивности. Сообщ. VII см. РЖХим, 16Б189, 1968. Е. Матросов

спектры
структура

X. 1970. 12

1969

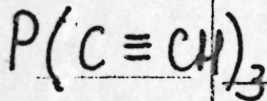
(CH₃)₂P

McAllister T.
Yossing F.P.

7

N. Mays. Chem., 73 (9),
2996.

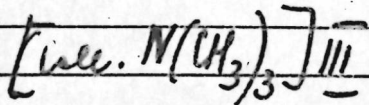
(Cuc. PH₃) III



средний
атом. крест.

1969
Sanyal N. K. et al.

Indian J. Pure and
Appl. Phys., 7(8), 526.



$(CH_3)_3PCH_2$

XIV-2145

1969

UR. chem

Chem. phys.

chem. react.

118027h Vibrational spectrum and force constants of trimethylmethylenephosphorane. Sawodny, Wolfgang. (Univ. Stuttgart, Stuttgart, Ger.). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1969, 368(5-6), 284-92 (Ger). The ir absorption ($200-4000\text{ cm}^{-1}$) and Raman spectra of liq. Me_3PCH_2 (I) were recorded. P in I is approx. tetrahedrally surrounded by its ligands and the CH_2 group is planar. Rotation of the CH_2 group is essentially unhindered so that the mol. has pseudo C_{3v} symmetry. Assignments are given. Force const. were calcd. with a modified force field model. Bond orders of 1.65 and 1.02 were detd. for the P-C bonds to the methylene and Me groups, resp. The results are compared with literature data of $[Me_3PNH_2]^+$ and Me_3PO . The free electron pair on the C atom of the CH_2 group in I and the empty $3d$ orbitals of the P atom interact to form a $p\pi-d\pi$ bond. FBJG

C.A. 1969.

71-24

1970

C-H-P

C₂H₄PHC₂H₄PDC₂H₄PCH₃

(мемор)

X. 1970.

11

11 Б404. Изучение инфракрасных спектров фосфирана и некоторых родственных соединений. Chan S., Goldwhite H., Keyzer H., Tang R. Infrared spectral studies of phosphiran and some related compounds. «Spectrochim. acta», 1970, A26, № 1, 249—255 (англ.)

В области 4000—300 см⁻¹ исследованы ИК-спектры молекул C₂H₄PH, C₂H₄PD и C₂H₄PCH₃, в газ. фазе. Дано отнесение частот. Частота 2297,5 см⁻¹ отнесена к вал. кол. связи P—H (1678 см⁻¹ для P—D), а частота 771 см⁻¹ (616,5 см⁻¹ для P—D) — деф. кол. типа А связи P—H. К симметричному деф. кол. кольца отнесена частота 597 см⁻¹ (592,5 — P—D). М. Р. Алиев

1970

C-P-H

C₄H₆PCl₃

7 Б1046. Термическое разложение 1-метил-3-фосфоле-
на. Egger K. W., James T. L. Thermal decomposition
of 1-methyl-3-phospholene. «Trans. Faraday Soc.», 1970,
66, № 10, 2560—2569 (англ.)

Термическое разложение 5-членного гетероциклич. фос-
форосодержащего соединения 1-метил-3-фосфоле-
на (I) в газовой фазе исследовалось в статич. условиях при из-
бытке бензола или толуола при 356—444,6° и давл. от
8,3 до 27,4 мм. Продукты р-ции в основном содержат
бутадие-н. Обнаружены также метан, водород, фосфоро-
содержащие полимеры и изомеры бутена, к-рые образу-
ются в результате втор. р-ций распада бутадие-на. Выход
бутенов возрастает при добавках бутадие-на в исходную
смесь. Константа скорости распада I, рассчитанная не-
зависимо по накоплению бутадие-на и расходованию I,
подчиняется ур-нию 1-го порядка: $\lg k = (12,10 \pm 0,22) -$
 $(50,0 \pm 0,7)/4,57 T$, где константа k выражена в сек⁻¹. Ве-

Do

X. 1941.7

(H) (I)



личина k , полученная по результатам опытов в сосудах с «набивкой», согласуется с приведенным выше значением, что говорит о гомог. характере р-ции. Предложен механизм термич. распада I, перв. стадией к-рого является раскрытие гетероцикла с образованием бирадикала и послед. расщеплением его на бутадиев, фосфор и метильные радикалы. Энергия диссоциации двойной $P=C$ связи равняется $(68,1 \pm 1,3)$ ккал/моль.

Г. И. Скачков

XIV-362

1970

 $P_2(CH_3)_4$

8 Б82. Электронографическое исследование молекулярной структуры тетраметилдифосфина. McAdam A., Beagley B., Hewitt T. G. Electron-diffraction study of the molecular structure of tetramethyldiphosphine. «Trans. Faraday Soc.», 1970, 66, № 11, 2732—2739 (англ.)

Электронографическим методом при $t = 170^\circ$ изучена структура молекулы $P_2(CH_3)_4$. При расшифровке структуры принято, что метильные группы каждой диметилфосфиногруппы имеют симметрию C_{3v} с осями 3-го порядка, совпадающими со связями P—C, и находятся в шахматном положении относительно противоположных связей P—C. Найдены след. значения межъядерных расстояний (А), средне-квадратичных амплитуд колебаний (в скобках, А) и валентных углов: C—H $1,109 \pm 0,009$ ($0,099 \pm 0,012$), C—P $1,853 \pm 0,003$ ($0,041 \pm 0,006$), P—P $2,192 \pm 0,009$ ($0,078 \pm 0,009$), $\angle$ CPC $99,6 \pm 1,0^\circ$, $\angle$ PCN $108,8 \pm 2,5^\circ$, $\angle$ CPP $101,1 \pm 0,7^\circ$, Φ (диэдрич. угол, характе-

структура

X. 1971. 8

ризующий взаимную ориентацию диметилфосфиногрупп, отсчитывается от *цис*-формы) $164 \pm 23^\circ$. Кажущееся отклонение в 16° от *транс*-конфигурации может быть объяснено сокращением эффективных межъядерных расстояний под влиянием торзионных колебаний вокруг связи P—P с низкой частотой. Сравнение полученных результатов с данными для родственных соединений, содержащих связь P—P, показывает, что параметры диметилфосфиногрупп близки к соотв-щим значениям в метилфосфинах, а связь P—P наиболее короткая из всех изученных к настоящему времени молекул.

В. Спиридонов

$P_2(CH_3)_4$

134907s Electron-diffraction study of the molecular structure of tetramethyldiphosphine. McAdam, A.; Beagley, Brian; Hewitt, T. G. (Dep. Chem., Univ. Glasgow, Glasgow, Scot.). *Trans. Faraday Soc.* 1970, 66 (Pt. 11), 2842-9 (Eng). The mol. structure of tetramethyldiphosphine in the gas phase has been detd. by electron diffraction. The study required a gas-nozzle temp. of 170° , obtained by using hot compressed air. The mol. can be described by 7 structural parameters from which all the 52 different interat. distances can be calcd. All 52 distances were included in the full-matrix least-squares refinements which were performed. The final values of the 7 independent parameters are $C-H = 1.109 \pm 0.009 \text{ \AA}$, $C-P = 1.853 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $P-P = 2.192 \pm 0.009 \text{ \AA}$, $\angle CPC = 99.6 \pm 1.0^\circ$, $\angle PCH = 108.8 \pm 2.5^\circ$, $\angle CPP = 101.1 \pm 0.7^\circ$, and ϕ , the dihedral angle expressing the relative orientation of the dimethylphosphino groups, is $164 \pm 23^\circ$, measured from the cis configuration. The parameters of the dimethylphosphino groups are very similar to the corresponding values for the Me phosphines. The P-P bond length is at the low end of a range of literature values for this bond. The apparent deviation of 16° from the trans configuration is possibly due to a shrinkage effect involving a low frequency torsional oscillation about the P-P bond.

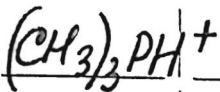
RCTD

1970

well.
unapad

C.A. 1970.73.26

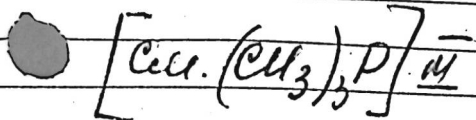
1970



McDaniel D. H., et al.

J. Amer. Chem. Soc.,

образование

1970, 92, 122, 6697

С-Н-Р

1970

5 Б96. Об индукционном эффекте в ряду фосфинов.
 Раевский О. А., Халитов Ф. Г. «Изв. АН СССР.
 Сер. хим.», 1970, № 10, 2368—2370

Сравнение данных по молек. дипольным моментам фосфина и его метильных производных свидетельствуют об изменении моментов связей Р—С и Р—Н при переходе от одного соединения к другому. В работе произведен колич. учет индуктивного эффекта с использованием ф-лы для взаимодействия точечных диполей $\vec{m}_i = \alpha \vec{E}_i$, где $\vec{m}_i$ — индуцированный момент, α — поляризуемость данной связи, $\vec{E} = 3 (\vec{m}_0 r) r / |r|^5 - \vec{m}_0 / |r|^3$ ($\vec{m}_0$ — момент связи в отсутствие взаимодействий, r — расстояние между диполями). По этим ф-лам с ис-

Индукцион-
 ный
 эффект

Х. 1871.

5



пользованием молек. дипольных моментов μ PH_3 и $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ найдены $m_0^{\text{P-H}} = 0,371D$, $m_0^{\text{P-C}} = 0,690D$ (момент неподеленной пары электронов принимался равным $0,2D$), а также значения моментов связей P-H и P-C как в фосфине и триметилфосфине, так и в $\text{PH}_2(\text{CH}_3)$ и $\text{PH}(\text{CH}_3)_2$.

Автореферат

$P(C \equiv CH)_3$

1) 7 Д182. Анализ нормальных координат, валентные силовые постоянные и средние амплитуды колебаний молекулы $P(C \equiv CH)_3$. Smit W. M. A., Dijkstra G. Normal coordinate analysis, valence force constants and mean amplitudes of vibration of $P(C \equiv CH)_3$. «J. Mol. Struct.», 1971, 7, № 1—2, 223—239 (англ.)

Рассмотрены две модели молекулы $P(C \equiv CH)_3$ с симметрией C_{3v} и с линейной и нелинейной конфигурациями групп $P-C \equiv C-H$. Для обеих моделей приводятся координаты симметрии и элементы матриц кинематич. коэф. в этих координатах. Расчет 12 силовых постоянных в естественных колебательных координатах выполнен по 14 опытным значениям частот колебаний ($6 A_1 + 8 E$). Вычислены средние квадратичные амплитуды колебаний длин связей $P-C$, $C \equiv C$, $C-H$. Обе модели приводят к одинаково хорошему совпадению вычисленных и опытных частот и определенный выбор между этими моделями не может быть сделан, хотя приводятся некоторые соображения в пользу второй модели. От-

суд. и

09. 1971. 78

1971

686-123

1/11

носительно высокое значение силовой постоянной Р—С
(3,5603 *мдин·Å⁻¹*) и пониженное значение силовой по-
стоянной С≡С (14,9043 *мдин·Å⁻¹*) указывают на вклад
взаимодействия *dπ—pπ* в связь Р—С. М. А. Ковнер

1973

10 Б143. Колебательные спектры, нормальные колебания, силовое поле и барьер инверсии фосфирана, фосфирана-1- d_1 и фосфирана-2,3- d_4 . Bragin J., Denis L. W. Vibrational spectra, normal modes, force field and barrier to inversion of phopshiran, phosphiran-1- d_1 and phosphiran-2,3- d_4 . «J. Mol. Struct.», 1973, 18, № 1, 75—92 (англ.)

Исследованы ИК-спектры C_2H_4PH (I) и C_2H_4PD (II) в крист. состоянии после напыления на охлажденную подложку криостата, а также ИК-спектры I, II и C_2D_4PH (III) в газообразном состоянии. Получен также спектр КР жидк. I при возбуждении Ag^+ -лазером ($\lambda 4880A$), качественно охарактеризована поляризация линий КР I. С учетом контуров полос в ИК-спектрах газообразных I, II, III и степени деполяризации полос спектра КР I проведено отнесение основных колебаний I, существенно отличающееся от предложенных ранее. Проведен расчет нормальных колебаний I, II, III, получены значения частот и распределение потенциальной энергии в нормальных колебаниях. Отличительной чертой спектра I, по сравнению со спектром этиленimina, является обращение величин частот

C_2H_4PH

C_2H_4PD

Di

Х. 1974

МВ

плоских и неплоских деформаций колебаний XH связывающееся следствием уменьшения углов CXC и NXC при переходе от этиленмина к **I**. В **I**, по сравнению с этиленимином, имеют место существенно меньшие препятствия, когда протон гетероатома совершает внеплоскостное колебание. Наблюдаемое дублетное расщепление полос в ИК-спектре крист. **I** объяснено резонансным взаимодействием по крайней мере двух молекул в элементарной ячейке **I**. Большая величина расщепления, наблюдаемая для слабых полос чем для сильных полос, согласуется не с диполь-дипольным взаимодействием, а с межмолекулярным водород-водородным потенциалом. Отсутствие сдвигов частот в ИК-спектрах **I** в различных агрегатных состояниях указывает на отсутствие H -связи в **I**. Из данных расчета нормальных колебаний вычислен барьер инверсии в **I**—33 ккал/моль; эта величина на-

ходится в согласии с полу-гр.
приз-лико. методом (Киллифелд)

$(\text{CH}_3)_4\text{P}_2$

1973

2 Д415. Спектры комбинационного рассеяния газов.
Д. IX. Тетраметилбифосфин: Durig J. R., Масна-
мее R. W. Raman spectra of gases. IX. Tetramethylbi-
phosphine. «J. Mol. Struct.», 1973, 17, № 2, 426—428
(англ.)

Получены спектры комб. рас. газообразного тетраме-
тилбифосфина при т-рах от комнатной до 80°C . Поло-
сы 426 и 457 см^{-1} отнесены к вал. кол. $\text{P}-\text{P}$ в транс-
и гош-изомерах. Сохранение их относит. интенсивности
с изменением т-ры говорит о небольшой разнице в энер-
гиях этих изомеров. В области $180-300\text{ см}^{-1}$ также
наблюдены полосы, связанные с деф. кол. PC_2 для этих
изомеров. Интенсивности полос показывают, что соот-
ношение изомерных форм гош:транс=2:1. Библ. 12.

М. В. Тонков

см. 1973

(1) 1

1974 № 2

$P_2(CH_3)_4$

(2i)

X-1974
N6

6 Б170. Спектры комбинационного рассеяния газов. IX. Тетраметилдифосфин. Durig J. R., Маспассе R. W. Raman spectra of gases. IX. Tetramethylbiphosphine. «J. Mol. Struct.», 1973, 17, № 2, 426—428 (англ.)

Получен спектр КР газ. тетраметилдифосфина $P_2(CH_3)_4$ (I) при t -ре 80° (λ 5145 А). Линии с частотами 426 и 457 см^{-1} (в спектре жидкости 429 и 455 см^{-1}) приписаны вал. кол. связи P—P для гош- и транс-изомера соотв., в спектре тв. I линия 426 см^{-1} исчезает. При повышении t -ры от 25 до 80° не наблюдается заметного изменения относит. интенсивностей линий, что говорит о малой разности энергии гош- и транс-форм (линия, относящаяся к гош-форме более интенсивна, т. е. содержание гош-формы больше ~60%). Аналогичные пары линий наблюдаются и в области деф. кол. PC_2 299 (в жидкости — 301), 284 (287), 261, 254 (258), 241 (243), 233, 222 (226) и 180 (190) см^{-1} (всерные, крутильные и ножничные колебания). Присутствие гош-изомера необходимо принимать во внимание и при интерпретации электронографич. данных. Часть VIII см. РЖХим, 1967, 18Б103.

А. Бобров

Мемн-проскрипты

1974.

Leibovici C., et al.

(J; Ae)

J. chim. phys. et phys.-
chim. Biol., 1975
72 n2, 272.

sem. PH_3 ; III)

XIV-6787

1975



2)

Д. м. н.
с. н. п. с.

2 Д509. Спектры и структура фосфорорганических соединений. Ч. XIV. Спектры ИК-поглощения и комбинационного рассеяния, колебательный анализ и форма потенциальной кривой этилфосфина и его d_2 -производного. Durig J. R., Cox A. W., Jr. Spectra and structure of organophosphorus compounds. XIV. Infrared and Raman spectra, vibrational assignment and the asymmetric potential function for ethylphosphine and ethylphosphine d_2 . «J. Chem. Phys.», 1975, 63, № 6, 2303—2310 (англ.)

Получены ИК-спектры ($200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$) газообразных и твердых $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PH}_2$ (I) и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PD}_2$ (II) и спектры комб. рас. ($100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$) I и II в твердой, жидкой и газообразной фазах. Показано, что в жидком состоянии существуют гош- и транс-изомеры I и II, тогда как в твердом состоянии присутствуют только транс-

Р 1976 №2

изомеры. Проведен колебательный анализ спектров с выделением линий основного тона и обертонов крутильных колебаний метильных и фосфинных групп. Барьер внутреннего вращения метильной группы I в транс-изомере равен 3,74 ккал/моль и 3,14 ккал/моль в гош-изомере. Определен вид потенц. кривой вращательного движения вокруг связи C—P в II. Отмечена большая стабильность транс-изомера, причем минимумы потенц. кривых гош- и транс-изомеров II отличаются на 150 см^{-1} . Вычисленные значения величины конформационных барьеров гош-гош и транс-гош в II составляют 635 и 944 см^{-1} соответственно. Библ. 19. И. В. А.

50610.1985

TC, Ex-C, Ch

$P_2(CF_3)_4$ 40534

1975

X4-8966

Hodges H.L., Su L.S., Bartell L.S. Molecular structures of P_2F_4 and $P_2(CF_3)_4$ by gas-phase electron diffraction.

"Inorg. Chem.", 1975, 14, N 3, 599-603

(англ.)

0382 пик

353 355 3 14

ВИНИТИ

CH_3PD_3^+ (aq)

X4-9459

1975

Cul. No. 1

68434p Solution Raman spectra and normal coordinate analysis of the methylphosphonium and methylphosphonium- m-d_3 cations. Mayer, Erwin (Inst. Anorg. Anal. Chem., Univ. Innsbruck, Innsbruck, Austria). *J. Mol. Struct.* 1975, 26(2), 347-54 (Eng). The Raman spectra of solns. of MePH_3^+ and MePD_3^+ in aq. concd. HCl and DCl are reported together with polarization data. A complete vibrational assignment is given on the basis of C_{3v} symmetry except for the inactive A_2 mode. A set of valence force consts. and potential energy distributions were calcd. from the data of the 2 isotopes H_3CPH_3^+ and H_3CPD_3^+ . For H_3CPD_3^+ , the potential energy distribution demonstrates strong interaction between the P-C stretching and the symmetrical PD_3 deformation mode.

C.A. 1975. 83. N8

$P(CH_3)_n$

(complete)

Oberhammer Heinz 1975

"J. Mol. Struct."

1975, 28, N2, 349-357

(auru)

(cu $F(CH_3)_n$; III)

(CH₃)₂PH₂
50704.51

Ch, MGU, TC

96559

(CH₃)₃P
(CH₃)₃P₂

1975

* 9-9465

Wanczek Karl-Peter, Profous Zdenek-
-Christian. Mass spectrum and ion-
molecule reactions of trimethyl phosph-
ine investigated by ion cyclotron resona-
nce spectrometry. "Int.J.Mass.Spectrom
and Ion Phys.", 1975, 17, N 1, 23-38

(CH₃)₂P

370 372 395

0403 МИНИНИТИ

CH_2PH_2

амм.сн 4692

1976

Collins J. B.; et al.

J. Chem. Phys.,

1976, 64 N12, 5142-51

расчет
геометрии
и ин. связи,
кв. инт.
расчет

(сер. Натт, III)

70317.8829
Ex -C, TC, Ch

42508
(CH₃)₄P₂

1976

X-45-17406

Cowley Alan H.

Molecular photoelectron spectroscopic studies of bonding and stereochemical problems in phosphorus chemistry.

"Phosphorus and Sulfur", 1976, 2, N 1-3,
283-300 (англ.)

0834 7777

798 800

0834 7777

ВИНИТИ

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PH}_2$

18-12424

1976

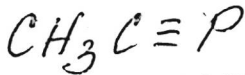
16 Б260. Спектры и структура фосфорорганических соединений XV. Микроволновый спектр этилфосфина. Durig J. R., Cox A. W., Jr. Spectra and structure of organophosphorus compounds. XV. Microwave spectrum of ethylphosphine. «J. Chem. Phys.», 1976, 64, № 5, 1930—1933 (англ.)

Измерены МВ спектры трех изотопич. образцов этилфосфина: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PHD}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PD}_2$ в области частот от 18,0 до 40,0 Гц. В спектре наблюдались переходы, относящиеся к транс-(I) и гаш-конформерам (II) исследованных соединений. Для всех образцов и обоих конформеров определены вращательные постоянные и моменты инерции. По квадратичному эффекту Штарка для четырех линий определены дипольный момент $I: \downarrow\mu_a\downarrow = \downarrow\mu\downarrow = 1,226 \pm 0,005 \text{ D}$, опреде-

Д.в. ге-
метрии
молекулы

2. 1976, № 16

лены также компоненты и полный дипольный момент II: $\downarrow\mu_a\downarrow=0,86\pm0,1$, $\downarrow\mu_b\downarrow=0,73\pm0,07$, $\downarrow\mu_o\downarrow=0,45\pm0,05$, $\downarrow\mu\downarrow=1,22\pm0,07$ Д. Из измерений относит. интенсивностей линий установлена большая стабильность I по сравнению с II с разностью энергий: 200 ± 100 см⁻¹. При ряде предположений относительно структуры группы этила определены структурные параметры, соотв., для I и II: $\angle(\text{ССР})=115,2\pm0,1^\circ$, и $110,1\pm0,2^\circ$, $r(\text{P}-\text{C})=1,876\pm0,002$ А и $1,880\pm0,002$ А, двугранный угол РН_2 $180\pm2^\circ$ и $61\pm2^\circ$. Сообщ. XIV, см. РЖХиФ, 1964, 5Б286. С. Н. Му~~ро~~в



XIV-7911

1976

3 Д437. Обнаружение реактивной молекулы 1-фосфапропина $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ методом микроволновой спектроскопии. Hopkinson M. J., Kroto H. W., Nixon J. F., Simmons N. P. C. The detection of the reactive molecule 1-phosphapropyne, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$, by microwave spectroscopy. «Chem. Phys. Lett.», 1976, 42, № 3, 460—461 (англ.)

Впервые получен микроволн. спектр молекулы $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$, образованной при пиролизе этилдихлорфосфина. Идентифицированы линии 7 вращательных пере-

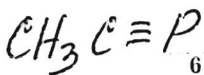
ш.к.

ходов с $J=2\rightarrow 3$ и $3\rightarrow 4$ в основном колебательном состоянии и определены значения вращательной ($B_0 = 4991,339$ Мгц) и центробежных ($D_J = 0,8$, $D_{JK} = 66,0$ кгц) постоянных.

М. Р. Алиев



ф. 1977 № 3



XIV-7911

1976

6 Б257. Обнаружение химически активной молекулы 1-фосфапропина, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$, методом микроволновой спектроскопии. Hopkinson M. J., Kroto H. W., Nixon J. F., Simmons N. P. C. The detection of the reactive molecule 1-phosphapropyne, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$, by microwave spectroscopy. «Chem. Phys. Lett.», 1976, 42, № 3, 460—461 (англ.)

и.п.
геометр.

Методом МВ-спектроскопии обнаружена химически активная молекула 1-фосфапропина, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ (I), в кач-ве продукта пиролиза этилдихлорфосфина, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PCl}_2$, в газовой фазе при т-ре около 900° . Измерен МВ-спектр I в области частот от 26,5 до 40 Ггц. Определена вращательная постоянная: $B_0 = 4991,339 \pm \pm 0,010$ Мгц, и постоянные центробежного искажения: $D_1 = 0,8 \pm 1,0$ кгц, $D_{TK} = 66,0 \pm 3,0$ кгц. Полученные данные показывают, что молекула является симм. волчком. При структурных параметрах $r(\text{C}-\text{H}) = 1,104$ А, $r(\text{C}\equiv\text{P}) = 1,5421$ А, $\angle \text{HCC} = 109^\circ 27'$, взятых на основе известных данных для родственных молекул, для длины связи $r(\text{C}-\text{C})$ получено значение 1,465 А. С. Н. Мурзин

X. 1977 №6

$\text{CH}_2 = \text{PH}$

1976

Hopkinson M J, et al

J. Chem. Soc. Chem.
Commun. 1976, N13,
513-15.

(ex. 11.
cyclo.)

(ex $\text{C}_7\text{H}_2 = \text{PH}$) 14

70317.4207

40771

1976

PH, CH, TC

 CH_2PH_3

#4-17386

Lischke Hans. Electronic structure
and proton affinity of methylenephos-
phorane by ab initio methods including
electron correlation. "J. Amer. Chem. Soc."
1977, 99, N 2, 353-360 (англ.)

0831

806 815 8 2 2

ВИНИТИ

70317.4207

PH, CH, TC

40771

$PH_3 CH_3^+$

1976

X-17386

Lischka Hans. Electronic structure
and proton affinity of methylenephos-
phorane by ab initio methods including
electron correlation. "J. Amer. Chem. Soc."
1977, 99, N 2, 353-360 (англ.)

0831 FIKK

806 815 8 2 2

ВИНИТИ

Page 472

C



ommuca 5754 1977

Bernardi F., et al.

Уолтер
нафам.

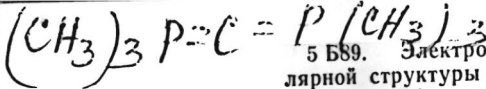
J. Amer. Chem. Soc.

Уаточов.

1977, 99 (17), 5633-36

A Comparative Quant. Chem.
Investigation ●

1977



5 Б89.

Электроннографическое определение молекулярной структуры гексаметилкарбадифосфорана в газовой фазе. Ebsworth E. A. V., Fraser Thomas E., Rankin David W. H., Gasser Oswald, Schmidbaur Hubert. An electron diffraction determination of the molecular structure of hexamethylcarbodiphosphorane in the gas phase. «Chem. Ber.», 1977, 110, № 11, 3508—3516 (англ.; рез. ~~НСА~~)

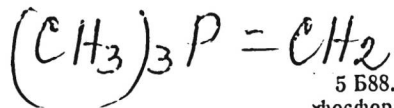
молекула

структура

Методом газовой электронографии изучена структура молекулы $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$. Установлено, что структура, удовлетворяющая полученным эксперим. данным, имеет симметрию C_2 , однако лучшего согласия с ними можно достичь, если предположить свободное вращение вокруг связей $\text{P}=\text{C}$. Это показывает, что молекула является симм. волчком, причем фрагмент $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ в средн. структуре является линейным, а кажущаяся нелинейность обусловлена эффектом сокращения. Найдены след. значения основных межъядерных состояний (r_a) и углов: $\text{P}-\text{C}$ 1,814(3), $\text{P}=\text{C}$ 1,594(3), $\text{C}-\text{H}$ 1,089(4), угол между связями $\text{P}-\text{C}_{\text{метил}}$ 101,4(3)°, кажущийся угол $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ 147,6(5)°. Резюме

№, N 5, 1978

1977



Структура
молекулы

5 Б88. Структура молекулы триметил(метилен)фосфорана в газовой фазе, определенная методом газовой электронографии. Ebsworth E. A. V., Fraser Thomas E., Rankin David W. H. The molecular structure of trimethyl(methylene)phosphorane in the gas phase, determined by electron diffraction. «Chem. Ber.», 1977, 110, № 11, 3494—3500 (англ.; рез. нем.)

Методом газовой электронографии изучена структура молекулы $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$. Найдены след. значения основных межъядерных расстояний (r_a) и углов: $\text{P}=\text{C}$ 1,640(6), $\text{P}-\text{C}$ 181,5(3). $\text{C}-\text{H}_{\text{метил}}$ 1,099(5) Å, $\angle \text{C}=\text{P}-\text{C}$ 116,5(6)°, $\angle \text{PCN}_{\text{метил}}$ 109,3(4)°. На основании этих данных сделан вывод, что порядок высокополярной связи $\text{P}-\text{C}_{\text{метилен}}$ равен 2,0. Резюме

2, N 5, 1978

PH_3CH_2

7 Д180. Электронное строение и сродство к протону для метиленфосфорана в рамках неэмпирических методов с учетом электронной корреляции. Lischka H a n s. Electronic structure and proton affinity of methylenephosphorane by ab initio methods including electron correlation. «J. Amer. Chem. Soc.», 1977, 99, № 2, 353—360 (англ.)

Проведен расчет электронного строения метиленфосфорана, PH_3CH_2 и его протонированного аддукта PH_3CH_2 в рамках метода ССП, а также в приближении независимых электронных пар, приближении связанных электронных пар, и при использовании метода конфигурационного взаимодействия на парных натуральных орбиталях. Получены значения равновесного расстояния $R_{\text{рс}}$, силовой постоянной $K_{\text{рс}}$, дипольного момента и сродства к протону. Построены карты полной электронной плотности и электронной плотности для отдельных МО. Показано, что верхняя занятая МО имеет карбанионный характер, что находится в согласии с данными ЯМР. Найдено, что включение d - f -ций несущественно сказывается на характере химич. связей и структуре молекулы. Обсуждена проблема неоднозначности анализа заселенностей для изучаемых соединений.

Б. И. Жилинский

1977

Электр.
Структур.

Ф. 1977 № 7



1977

Электрон.
строение

Тарасевич В.В. и др.
Теор. и эксперим. химия,
1977, 13, №5, 589-598



1978

 $(\text{CH}_3)_2\text{P}_2\text{H}_2$

8 Д463. Спектры ИК-поглощения и комбинационно-го рассеяния 1,2-диметилдифосфина. Bard James R., Sandoval Antonio A., Wurrey Charles J., Durig James R. An infrared and Raman study of 1,2-dimethyldiphosphine. «Inorg. Chem.», 1978, 17, № 2, 286—291 (англ.)

И.К. спектр
структура
спектр К.Р.

9-1978, N8

Изучены ИК-спектры ($4000-200 \text{ см}^{-1}$) твердого 1,2-диметилдифосфина (I), а также спектры комб. рас. жидкого (при т-ре -40°C) и твердого (при т-ре -190°C) I. Проведены поляризационные измерения в спектре комб. рас. жидкого I при возбуждении лазерной линией $647,1 \text{ нм}$. Выполнен анализ колебательных спектров I с отнесением зарегистрированных линий к валентным и деформационным колебаниям связей $\text{P}-\text{P}$, $\text{P}-\text{C}$, $\text{P}-\text{H}$ и метильных групп. Предположено, что в жидкой фазе сосуществуют транс- и гош-конформации мезо-изомера I и гош-конформация d, l-изомера, тогда как в твердом I гош-конформация мезо-изомера I отсутствует. Сделан вывод, что наиболее стабильной является гош-конформация (относительно метильных групп) d, l-изомера I. Библ. 36.

И. В. А.

$(CH_3)_2PH$ XIII - 4068 1978

Clark A.J., Drake J.E.,
Koniam.
Снежко Spectrochim. Acta 1978,
34A, 307-310.

The vibrational spectrum of
dimethylphosphine a reassessment

CH₂PH commenced 6994 1978

Franking R., et al.

(2) J. Amer. Chem. Soc.,
1978, 100 (17), 5295-96

CHD_3PH_2 *immer* 6883 1978

$(\text{CHD}_2)_2\text{PH}$ *McKean & c; et al.*

$(\text{CHD}_2)_3\text{P}$ *J. Mol. Struct., 1978,*

(u. n. c. c. c. p.,) 49, 275-85

γ_e *Isolated CH - stretching*
frequencies $\bigcirc$ $\dots$

$\text{PH}_2(\text{CH}_3)_2$

1979

Clark, Allan Goergen

coll. nocut.
2:

From Diss. Abstr. Int. B
1979, 40(4), 1706-7.

coll. SiH_3CH_3 - III

1979



Frenking G., et al

кв. мет.
расчет,
γ; геометр.

Phosph. and Sulfur, 1979,
I, N 3, 295-300.

● см P_2H_4 ; III

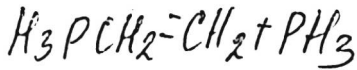
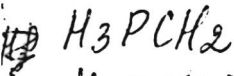


[number 8880] 1949

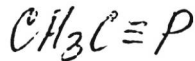
Feingold B., et al.

J. Amer. Chem. Soc. 1949,
"101, N24, 4169-72.

но, в. мех.
раскел.



см. $\text{PH}_3\text{CH}_2-\text{I}$



м. в. спектр

Ф. 1980. N2

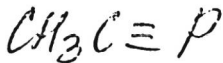
2 Д446. Микроволновый спектр 1-фосфапропина $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$. Молекулярная структура, дипольный момент и анализ колебательно-вращательного взаимодействия. The microwave spectrum of 1-phosphapropyne, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$. Molecular structure, dipole moment, and vibration-rotation analysis. Kroto H. W., Nixon J. F., Simmons N. P. C. «J. Mol. Spectrosc.», 1979, 77, № 2, 270—285 (англ.)

В диапазоне 26,5—40 Гц исследованы микроволн. спектры молекулы $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ и 7 ее изотопич. разновидностей. Идентифицированы линии вращательных переходов с $J=3\leftarrow 2$ и $4\leftarrow 3$ в основном состоянии и в первых трех возбужденных состояниях колебания ν_3 . Определены значения вращательных и центробежных постоянных, α -постоянных колебательно-вращательного взаимодействия, постоянных l -удвоения и дипольного момента. Для основного состояния $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ получено: $B_0=4991,339$ Мгц; $D_F=0,823$, $D_{FK}=66,59$ кгц; $\alpha_3^B=-13,004$ Мгц, $q_8=6,394$ Мгц; $\mu=1,499$ ед. Дебая. По значениям вращательных постоянных изотопич. молекул методом Крайчмана вычислены структурные параметры $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$: $\text{C}-\text{H}=1,107$, $\text{C}-\text{C}=1,465$, $\text{C}\equiv\text{P}=1,544$ А, $\angle\text{HCC}=110,30^\circ$. М. Р. Алнев

1980

8599

Оптмиск



Омтисен 8599

1979

3 Б232. Микроволновый спектр 1-фосфапропина $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$. Молекулярная структура, дипольный момент и колебательно-вращательный анализ. Kroto H. W., Nixon J. F., Simmons N. P. C. The microwave spectrum of 1-phosphapropyne, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$. Molecular structure, dipole moment, and vibration-rotation analysis. «I. Mol. Spectrosc.», 1979, 77, № 2, 270—285 (англ.).

М. В. Сметов

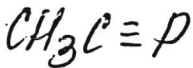
М. И. Герасимов

Методом МВ-спектроскопии изучены вращательные переходы $J=4\leftarrow 3$ и $J=3\leftarrow 2$ 1-фосфапропина $\text{McC}\equiv\text{P}$ в областях 26,5 и 40 Гц. В спектрах наблюдается колебательно-вращательная структура, характерная для симм. волчка (симметрия C_{3v}). Изучены также спектры изотопозамещенных $^{12}\text{C}_3^{12}\text{C}_{31}\text{P}$ (I), $^{12}\text{C}_2\text{H}^{12}\text{C}_{31}\text{P}$, $^{12}\text{CH}_2^{12}\text{C}_{31}\text{P}$, $^{13}\text{CH}_3^{12}\text{C}_{31}\text{P}$, $^{12}\text{CH}_3^{13}\text{C}_{31}\text{P}$, $^{13}\text{C}_3^{12}\text{C}_{31}\text{P}$ и $^{12}\text{C}_3^{13}\text{C}_{31}\text{P}$. Для I определены след. вращательные постоянные: $B_0=4991,339$ МГц, $D_J=0,823$ кгц, $D_{JK}=66,59$ кгц. Из них вычислены структурные параметры: угол НСС $110,30^\circ$, длины связей (А) СН 1,107, СС 1,465, $\text{C}\equiv\text{P}$ 1,544. Дипольный момент, определенный из данных по эффекту Штарка, равен 1,499 D. Проанализированы колебательные сателлиты ($V_4=$

2.1980. NS

=1, 2, 3) и определен ряд колебательно-вращательных
параметров. С. Букалов





фотоэлектр.
спектр
у;

27980.N5

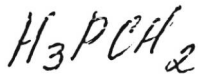
В. 10°.

5 Б119.

1979 К. Я. Бурштейн
Образование 1-фосфапропина $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ в
ходе пиролиза дихлор[этил]фосфина. Исследование ме-
тодом фотоэлектронной спектроскопии He (I). West-
wood N. P. C., Kroto H. W., Nixon J. F., Sim-
mons N. P. C. Formation of 1-phosphapropyne,
 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ by pyrolysis of dichloro-(ethyl)phosphine: a
He (I) photoelectron spectroscopic study. «J. Chem. Soc.
Dalton Trans.», 1979, № 9, 1405—1408 (англ.).

Методом фотоэлектронной спектроскопии исследована
реакция газофазного пиролиза $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ (I). Измерены
фотоэлектронные спектры (ФС) I, продуктов, его пи-
ролиза при 930° и последовательных фракций, полу-
чаемых после прохождения ряда ловушек с t -рами
— 78° и — 126° . Среди продуктов пиролиза идентици-
рованы HCl , C_2H_4 , PCl_3 и, обнаруженный ранее с по-

мол. зю, микроволной спектроскопии, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ (i). От-
несение FC II дано по аналогии и ис-
следованными ранее $\text{HC}\equiv\text{P}$, $\text{FC}\equiv\text{P}$, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$,
 $\text{HC}\equiv\text{N}$ и $\text{FC}\equiv\text{N}$. Получены след. значения вертикаль-
ных орбитальных потенциалов ионизации (эв) II: 9,89
 $e[\text{C}\equiv\text{P}]$, 12,19 $a_1(n_{\text{P}})$, 14,7 $e(\text{CH}_3)$, 16,5 $a_1(\text{CH}_3)$. Две
первые ионизац. полосы II обнаруживают колебатель-
ную структуру с интервалами 1420 и 1230 cm^{-1} ; соот-
ветственно. Сделан вывод, что электронное строение II
аналогично $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$. В. Фаустов



Кб. сек.
расчет,
гемелсфиз

(+1) ⊗

х. 1979, N 12

1979

Y2 B50. Структуры модельных илидов фосфора и мышьяка метиленфосфорана H_3PCH_2 и метиленарсорана H_3AsCH_2 . Изучение неэмпирическим методом ЛКАО МО ССП. Strich Alain. Structures of the model ylides of phosphorus and arsenic methylenephosphorane H_3PCH_2 and methylenearsorane H_3AsCH_2 an ab initio LCAO-MO-SCF study. «Nouv. J. Chim.», 1979, 3, № 2, 105—108 (англ.)

Неэмпирическим методом ЛКАО МО ССП с оптимизацией геометрии выполнены расчеты простейших илидов фосфора и мышьяка — метиленфосфорана H_3PCH_2 (I) и метиленарсорана H_3AsCH_2 (II). В расчетах применяли сгруппированные гауссовы базисы А (12s8p4d/8s6p2d), Р (10s6p1d/6s4p1d), С (8s4p/4s2p), Н (4s/2s). Принято, что фрагмент H_3XC ($\text{X}=\text{P}, \text{As}$) имеет локальную симметрию C_{3v} , так что оптимизировали след. 6 геометрич. параметров: длины связей R_{XH} , $R_{\text{сх}}$ и $R_{\text{сн}}$, углы HXH (α), HCH (δ) и угол β между продолжением связи XC и биссектрисой угла HCH . Получены след. результаты для I и, соотв., II: $R_{\text{XH}}=1,401 \text{ \AA}$ (1,490А), $R_{\text{хс}}=1,640 \text{ \AA}$ (1,782 А), $R_{\text{сн}}=1,075 \text{ \AA}$ (1,075 А), $\alpha=98^\circ$, $8(99^\circ,6)$, $\delta=118^\circ,5$ ($121^\circ,5$), $\beta=1^\circ,5$ ($0^\circ-5^\circ$; в этом ин-

тервале полная энергия II постоянна). Т. обр., фрагмент ХСН в I и II практически плоский, однако его пирамидализация требует небольших энергетич. затрат и соотв. силовая постоянная в II меньше, чем в I. Анализ заселенностей перекрывания (ЗП) показывает, что предпочтительность такой планарной конформации связана с тем, что в ней реализуется максим. перекрывание л-типа 2p-АО углерода и 3p-АО фосфора (соотв., 4p-АО мышьяка). При этом определяющую роль играет вклад в ЗП высшей занятой МО. Анализ зарядов на атомах показывает, что II имеет больший цвиттерионный характер, чем I, и этим можно объяснить меньшую устойчивость арсоранов по сравнению с фосфоранами. Приведены также энергии 7 высших занятых МО I и II.

В. Я. Беспалов



Фосфолена С-Н-Р-В

1980

(Р-Н-В ?)

8 Д488. Спектры и структура малых кольцевых молекул. Ч. ХЛ. Микроволновый спектр 3-фосфолена. Spectra and structure of small-ring molecules. ХЛ. Microwave spectrum of 3-phospholene. Durig J. R., Streusand B. J., Li Y. S., Richardson L., Laane J. «J. Chem. Phys.», 1980, 73, № 11, 5564—5567 (англ.)

Спектр, структура

Ф. 198/118

Фосфолен

С.-А.-Р.-Д

1980

и.к. спектр
структура

8 Д516. Низкочастотные колебательные спектры и функции потенциальной энергии деформации колец 3-фосфолиена и 3-фосфолена-1- d_1 . Low-frequency vibrational spectra and ring-puckering potential energy function of 3-phospholene and 3-phospholene-1- d_1 . Richardson L. W., Jagodzinski P. W., Harthcock M. A., Laane J. «J. Chem. Phys.», 1980, 73, № 11, 5556—5563 (англ.).

Получены ИК-спектры ($800—90\text{ см}^{-1}$) газообразных молекул 3-фосфолена (I) и его d_1 -производного (I- d_1), а также спектры комб. рас. I и I- d_1 при возбуждении лазерной линией $514,5\text{ нм}$ мощностью $2,5\text{ Вт}$. Проведен расчет частот колебаний колец I и инверсных колебаний групп P—H. Построены кривые потенц. ф-ций деф. колебаний колец I и I- d_1 . Идентифицированы 7 ИК-полос деф. кол. кольца I и I- d_1 . Асимметричная ф-ция деф. кол. кольца I соответствует равновесной конфигурации этих молекул с расположением двойной связи кольца и группы P—H в одном направлении. Отмечено, что энергия плоской кольцевой структуры I на

Ф.1981N8

0,95 ккал/моль превышает энергию равновесной эндо-конфигурации, тогда как запас энергии в наименее устойчивой экзоконфигурации 2,24 ккал/моль. Обсуждены вариации частот деф. колебаний кольца, крутильного колебания кольца и инверсионного колебания группы Р—Н при переходе от I к I- d_1 . Сделан вывод об эффективном взаимодействии инверсионного колебания группы Р—Н и деф. колебания кольца I. Библ. 33.
И В. А.

C-P-H (соединения)

1980

Р 13 Б89. Исследование свойств и реакций триметилфосфита, триметилфосфата, триэтилфосфата и триметилфосфоротионата посредством спектроскопии ионного циклотронного резонанса. Hodges Ronald V., McDonnell T. J., Beauchamp J. L. Properties and reactions of trimethyl phosphite, trimethyl phosphate, triethyl phosphate, and trimethyl phosphorothionate by ion cyclotron resonance spectroscopy. «J. Amer. Chem. Soc.», 1980, 102, № 4, 1327—1332. (англ.)

Методом спектроскопии ионного циклотронного резонанса исследованы газофазные ионно-молек. р-ции триметилфосфита, триметилфосфата, триэтилфосфата и триметилфосфоротионата. В числе наблюдаемых продуктов р-ций отмечены протонированные молек. ионы, тетракоординированные фосфониевые ионы и кластер-ионы.

сродство
к протону,
энергии
связи

22 1980 N 13

Протонные сродства исследованных соединений равны 222,9; 214,2; 218,7 и 216,6 ккал/моль соотв. (по отношению к протонному сродству NH_3 , равному 207,0 ккал/моль). Энергии гомолитич. диссоциации связей протонированных ионов вычислены с использованием адиабатич. потенциалов ионизации, определенных методом фотоэлектронной спектроскопии. Проведено обсуждение тенденций изменения полученных величин. Приемлемое значение для сопоставляемой энергии гомолитич. диссоциации связи триметилфосфита указывает, что первый потенциал ионизации этой молекулы следует приписать неподеленной паре фосфора. Кратко обсуждается применение масс-спектрометрии с хим. ионизацией к анализу фосфорных эфиров.

Резюме

1980



10 Б222 Деп. Силовые постоянные, частоты и формы нормальных колебаний метилфосфина, диметилфосфина и триметилфосфина. Кацюба С. А., Поминов И. С., Халепп Б. П. Казан. ун-т. Казань, 1980. 32 с., библиогр. 22 назв. (Рукопись деп. в ВИНТИ 12 февр. 1980 г., № 546—80 Деп.)

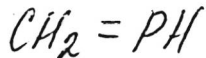
сил. пост.

2.

Выполнен расчет динамич. коэф., частот и форм нормальных колебаний ряда фосфинов с общей ф-лой $(\text{CH}_3)_n\text{PH}_3-n$, где $n=1, 2, 3$. На основе проведенных расчетов уточнена, а в ряде случаев исправлена, интерпретация колебательных спектров этих молекул, выяснены особенности их силовых полей и установлены характеристич. колебания. Автореферат



2. 1980. №10



м. в. спектр

х. 1981 №2

Оттиски 10171 1980

2 Б203. Микроволновый спектр фосфаэтена, $\text{CH}_2 = \text{PH}$. Kroto H. W., Nixon J. F., Ohno K., Simons P. C. The microwave spectrum of phosphathene, $\text{CH}_2 = \text{PH}$. «J. Chem. Soc. Chem. Commun.», 1980, № 15, 709 (англ.)

Измерен в области частот 26,5—40 ГГц МВ-спектр фосфаэтена, $\text{CH}_2 = \text{PH}$, в основном колебательном состоянии. Образец получен в результате пиролиза CH_3PH_2 или $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ при т-ре 1000° . Однако, наиболее сильный МВ-спектр образца наблюдали при прогреве $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{PH}_2$ в кварцевой трубке с последующим охлаждением после прохождения образца через штарковскую ячейку. С использованием гамильтониана в представлении Уотсона определены вращательные постоянные (в МГц) $A = 138503,20$ (21), $B = 16418,105$ (26); $C = 14649,084$ (28) и квартичные постоянные центростремительного искажения (в МГц) $\Delta_J = 0,01696$ (17), $\Delta_{JK} = 0,2133$ (31), $\Delta_K = 2,418$ (31), $\delta_J = 0,001891$ (10), $\delta_K = 0,1581$ (12). Из анализа эффекта Штарка для трех переходов определены компоненты дипольного момента $\mu_A = 0,731$ (2) D, $\mu_B = 0,470$ (3) D. Определено значение $\angle \text{CPH} = 97,5^\circ$, что несколько меньше соотв-щего угла $\angle \text{CNH} = 110,4^\circ$ в молекуле $\text{CH}_2 = \text{NH}$. С. Н. Мурзин

CH₂PH

Summary 10171
93:227827u The microwave spectrum of phosphacene (CH₂=PH). Kroto, Harold W.; Nixon, John F.; Ohno, Keiichi; Simmons, Nigel P. C. (Sch. Mol. Sci., Univ. Sussex, Brighton, Engl. BN1 9QJ). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1980, (15), 709 (Eng). The R-band microwave spectrum of CH₂PH was obtained and the rotational consts. A_0 138,503.20, B_0 16,418.105, and C_0 14,649.084 were derived together with all 5 quartic centrifugal distortion coeffs. CH₂PH was prepd. by pyrolysis of Me₃SiCH₂PH₂ (710°). The C-P-H bond angle of CH₂PH is ~97.5°.

u. b. Cherny

0.4.1980, 25.11.84

Фосфорорганические
соединения

1980

Ремизов А. Б.

спектр,
структура Авторизацией диссертации
на соискание ученой
степени д. х. н. и ;

ИТУ, 1980

C-H-P-соединения

1981

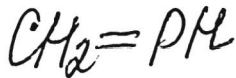
23 Б156. Потенциалы ионизации, электронное и пространственное строение ди- и триэфиров кислот трехвалентного фосфора. Аршинова Р. П., Зверев В. В., Виллем Я. Я., Виллем Н. В. «Ж. общ. химии», 1981, 51, № 8, 1757—1766

Изучены фотоэлектронные спектры и определены потенциалы ионизации (ПИ) триэтилфосфита (I) $8,99n_p$, $10,34n_o$; диэтилфенилфосфинита (II) $8,53n_p$, $9,40n$; 2-диметиламино-1,3,2-диоксафосфоринана (III) n_N , n_p , $10,00 n_o$; 2-метоксн-4-метил-1,3,2-диоксафосфоринана $9,37$ (IV) n_p , $10,30n_o$; 2-хлор-4-метил-1,3,2-диоксафосфоринана (V) $9,90n_p$, $10,76n_o$. Пт ионизации с орбитали n_p может служить колич. мерой ее основности. Он тесно связан с конформац. параметрами фосфорно-эфирных связей: взаимодействие n_o — n_p максимально в гош-конформации. Основность триалкилфосфитов уменьшается, а Пт ионизации с орбитали n_p возрастает по мере перехода от гош- к транс-конформерам в ряду: GGG , TGG' , TTG , TTT . Установлено отсутствие n_N — n_p -взаимодействия в 2-диметиламино-1,3,2-диоксафосфоринане и n_p — π -взаимодействия в диэтоксифенилфосфините.

(24)

Х. 1981, 19, № 23.

Из резюме



[Оттиск 12669] 1981

1 Б301. Микроволновый спектр и структура фосфаэтена, $\text{CH}_2=\text{PH}$. Brown R. D., Godfrey P. D., McNaughton D. The microwave spectrum and structure of phosphaehtene, $\text{CH}_2=\text{PH}$. «Austral. J. Chem.», 1981, 34, № 3, 465—470 (англ.)

МВ спектр,
структура

Измерены в области частот 5—125 ГГц МВ-спектры шести изотопич. образцов фосфаэтена (метиленфосфина), $^{12}\text{CH}_2\text{PH}$ (I), $^{13}\text{CH}_2\text{PH}$ (II), $^{12}\text{CD}_2\text{PD}$ (III), $^{12}\text{CD}_2\text{PH}$ (IV), (Z)— $^{12}\text{CHDPH}$ (V) и (E)— $^{12}\text{CHDPH}$ (VI), в основном колебательном состоянии. Анализ спектров выполнен с использованием гамильтонiana в представлении Уотсона с учетом квартичного центробежного искажения. Вращательные постоянные I, II, III, IV, V и VI, соотв., равны (в МГц) $A=138503,2892(394)$, $138496,2925(451)$, 71043 , $3933(170)$, $114588,7475(272)$ и $115090,6240(302)$, $94409,6638(299)$, $15764,5552(46)$, $13605,3405(27)$, $B=16417,7945(41)$, $14960,4801(33)$, и $14993,9840(41)$, $13875,9901(32)$, $C=14649,4073(42)$, $14126,9406(48)$, $11395,0659(27)$, $12074,2573(31)$, $13207,0388(37)$ и $13240,0623(38)$. По эффекту Штарка

X.1982, 194Б, N1

для I определены компоненты дипольного момента $\mu_a = 0,7232(7) \text{ D}$, $\mu_b = 0,4657(11) \text{ D}$. С учетом данных для всех молекул определена структура замещения молекулы $r[\text{C}-\text{H}(Z)] = 1,082(1) \text{ \AA}$, $r[\text{C}-\text{H}(E)] = 1,083(1) \text{ \AA}$, $r(\text{C}-\text{P}) = 1,671(1) \text{ \AA}$, $r(\text{P}-\text{H}) = 1,425(2) \text{ \AA}$, $\text{LHCP}(Z) = 124,5(2)^\circ$, $\text{LHCP}(E) = 119,1(2)^\circ$, $\text{LCPH} = 95,5(3)^\circ$. Полученные данные согласуются с результатами расчетов для I и известными структурными данными для $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$.
 С. Н. Мурзин

CH₂PH

[Ommuck 12669]

1981

УВ спектр

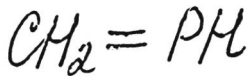
структурн.

параметры

УВ.

| 95:15361d The microwave spectrum and structure of phosphathene, CH₂:PH. Brown, Ronald D.; Godfrey, Peter D.; McNaughton, Donald (Dep. Chem., Monash Univ., Clayton, 3168 Australia). *Aust. J. Chem.* 1981, 34(3), 465-70 (Eng). The microwave spectra of phosphathene and 5 of its isotopic species were obsd. and assigned in the region 5-125 GHz. Rotational consts. and moments of inertia were detd. for ¹²CH₂PH, ¹³CH₂PH, ¹²CD₂PD, ¹²CD₂PH, (Z)-¹²CHDPH, and (E)-¹²CHDPH. The moments of inertia were used to det. the following structural parameters: $r_{P-H} = 1.425$ Å; $r_{C-P} = 1.671$ Å; $r_{C-H} = 1.082$ Å; $\angle HCP_{(Z)} = 124.5^\circ$; $\angle HCP_{(E)} = 119.1^\circ$; $\angle CPH = 95.5^\circ$. The dipole moment components were detd. as $\mu = 0.7233(7)$ D and $\mu_b = 0.4657(11)$ D.

C. A. 1981, 95, N2.



1 Оттиск 12669 1981

1 Д533. Микроволновый спектр и структура фосфаэтена ($\text{CH}_2=\text{PH}$). The microwave spectrum and structure of phosphaeethene, $\text{CH}_2=\text{PH}$. Brown Ronald D., Godfrey Peter D., McNaughton Donald / «Austral. J. Chem.», 1981, 34, № 3, 465—470 (англ.)

м.п., геометр,
структура

В диапазоне 5—125 ГГц исследованы микроволн. спектры 6 изотопич. разновидностей (с замещением H и C) нестабильной молекулы $\text{CH}_2=\text{PH}$. Идентифицированы линии вращательных переходов с $J \leq 14$ в основном колебательном состоянии. Определены значения вращательных постоянных, постоянных кватерного центробежного искажения и дипольного момента ($\mu_a = 0,7233$, $\mu_b = 0,4657$ ед. Дебая). Из полученных значений вращательных, постоянных изотопзамещенных молекул вычислены структурные параметры $\text{CH}_2=\text{PH}$: $\text{PH} = 1,425$, $\text{CP} = 1,671$, $\text{CH} = 1,082 \text{ \AA}$, $\text{HCP}_z = 124,5^\circ$, $\text{HCP}_c = 119,1^\circ$, $\text{CPH} = 95,5^\circ$.

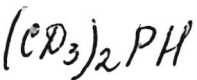
М. Р. Алиев

ср. 1982, 18, №1

ОММUCK

11429

1981



смысл.
напис.

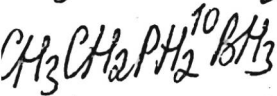
М. В. Смирнов

NY

С.А. 1981.95.

95: 32725t Microwave, infrared, and Raman spectra, vibrational assignment, normal coordinate analysis, and barrier to internal rotation of dimethylphosphine- d_3 . Durig, J. R.; Hudson, S. D.; Jalilian, M. R.; Li, Y. S. (Dep. Chem., Univ. South Carolina, Columbia, SC 29208 USA). J. Chem. Phys. 1981, 74(2), 772-85 (Eng). Microwave spectra of MePHCD_3 and $(\text{CD}_3)_2\text{PH}$ were obtained and assigned in the range from 18 to 40 GHz. The 6 independent rotational consts. along with the 9 previously detd. ones were used to obtain a least-squares fit of the 8 structural parameters as follows: $r(\text{CP}) = 1.853 \pm 0.006 \text{ \AA}$, $r(\text{CH}_a) = 1.090 \pm 0.020 \text{ \AA}$, $r(\text{CH}_b) = 1.086 \pm 0.010 \text{ \AA}$, $r(\text{PH}) = 1.418 \pm 0.020 \text{ \AA}$, $\angle\text{H}_a\text{CP} = 109.1 \pm 1.8^\circ$, $\angle\text{H}_b\text{CP} = 110.7 \pm 1.0^\circ$, $\angle\text{CPC} = 99.76 \pm 0.10^\circ$, and $\angle\text{HPC} = 96.5 \pm 1.2^\circ$. The barrier to internal rotation of the Me group was 823.6 cm^{-1} and 816.7 cm^{-1} by using 2 different methods of analyzing the excited state splitting data from the rotational transitions. The IR spectra ($80\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$) and Raman spectra ($10\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$) of gaseous, liq., and solid MePHCD_3 were obtained and the spectra were interpreted in detail. Similar information was also obtained for the MePDCD_3 species and an assignment of the P-H bending modes is given. The torsional data obtained from the low frequency Raman and far IR spectra of gaseous MePHCD_3 were used to det. the potential function based on the semirigid model and the effective barrier to internal rotation was 832.3 cm^{-1} . V_{00} And V_{06} were -28.5 and -37.2 cm^{-1} , resp.

1981

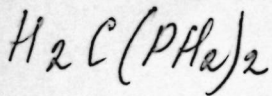


2 Д600. Спектры и структура фосфо-борных соединений. Ч. XXI. Микроволновый спектр этилфосфинборана. Spectra and structure of phosphorus-boron compounds. XXI. Microwave spectrum of ethylphosphineborane. Durig J. R., Brletic P. A., Li Y. S., Johnston S. A., Odom J. D. «J. Chem. Phys.», 1981, 75, № 4, 1644—1649 (англ.)

Исследованы микроволн. спектры молекул $\text{EPH}_2^{11}\text{BH}_3$, $\text{EPH}_2^{11}\text{BD}_3$ и $\text{EPH}_2^{10}\text{BH}_3$ в диапазоне 18—39 ГГц и $\text{EPD}_2^{11}\text{BH}_3$ и $\text{EPD}_2^{11}\text{BD}_3$ ($\text{E}=\text{CH}_3\text{CH}_2$) в диапазоне 26,5—39 ГГц. Идентифицированы линии вращательных переходов с $J \leq 8$ в основном колебательном состоянии. Определены значения вращательных постоянных и дипольного момента ($\mu_a=4,66$ ед. Дебая, $\mu_b=1,34$ ед. Дебая, $\mu_{\text{общ}}=4,85$ ед. Дебая). Показано, что наблюдаемые спектры относятся к трансконформерам этих молекул. При определенных предположениях относительно структуры E оценены структурные параметры EPH_2BH_3 : $\text{BP}—1,914$, $\text{BH}—1,205$, $\text{PH}—1,408$, $\text{PC}—1,823$ Å; $\text{BPC}—115^\circ$, $\text{PBH}—106,1^\circ$, $\text{CPH}—103,4^\circ$, $\text{PCC}—115,1^\circ$.
М. Р. Атиева

геометр., структура, м.п.

ф. 1982, 18, №2.



Comstock 11479 | 1981.

Blidewell C., et al.

monomers.

reactions

J. Mol. Struct., 1981,
72, 209-216

CH_2PH

[Ommuck 13275]

1981

$\text{CH}_2 = \text{PH}$

$\text{CH}_2 = \text{PD}$

у в спектре,

структ.

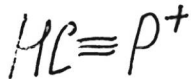
параметры

у

C.A. 1982,

96, N2.

96: 13235n The microwave spectrum, structure, and dipole moment of the unstable molecule phosphacethene, CH_2PH . Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Ohno, K. (Sch. Chem. Mol. Sci., Univ. Sussex, Brighton, UK BN1 9QJ). *J. Mol. Spectrosc.* 1981, 90(2), 367-73 (Eng). A detailed rotational anal. of the microwave spectrum between 26.5 and 40 GHz of CH_2PH was carried out. This mol. is the simplest member of a new class of unstable mols., the phosphalkenes. The species can be produced by pyrolysis of Me_2PHPh , MePH_2 , and also somewhat more efficiently from $\text{SiMe}_3\text{CH}_2\text{PH}_2$. Full 1st-order centrifugal distortion analyses were carried out for both $^{12}\text{CH}_2^{31}\text{PH}$ and $^{12}\text{CH}_2^{31}\text{PD}$ yielding: $A_0 = 138, 503.20(21)$, $B_0 = 16,418.105(26)$, and $C_0 = 14,649.084(28)$ MHz for $^{12}\text{CH}_2^{31}\text{PH}$. The $101-0_{00}$ μA lines were also detected for $^{13}\text{CH}_2\text{PH}$, *cis*- CDHPH , and *trans*- CHDHPH . These data enabled an accurate structure detn. to be carried out which indicates: $r(\text{H}_c\text{C}) = 1.09 \pm 0.15$ Å, $\angle(\text{H}_c\text{CP}) = 124.4 \pm 0.8^\circ$; $r(\text{H}_i\text{C}) = 1.09 \pm 0.015$ Å, $\angle(\text{H}_i\text{CP}) = 118.4 \pm 1.2^\circ$; $r(\text{CP}) = 1.673 \pm 0.02$ Å, $\angle(\text{HCH}) = 117.2 \pm 1.2^\circ$; $r(\text{PH}) = 1.420 \pm 0.006$ Å, $\angle(\text{CPH}) = 97.4 \pm 0.4^\circ$. The dipole moment components were detd. as $\mu_A = 0.731$ (i), $\mu_B = 0.470$ (3), $\mu = 0.869$ (3) D for CH_2PH ; $\mu_A = 0.710$ (2), $\mu_B = 0.509$ (10), $\mu = 0.874$ (7) D for CH_2PD .



М.П.

⊗
(+1)

х. 1982, 1985, №2.

2 Б240. Спектры испускания $A^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Pi$ катионов фосфеэтина $HC \equiv P^+$ и $DC \equiv P^+$ King M. A., Kroto H. W., Nixon J. F., Klapstein D., Maier J. P., Marthaler O. $\tilde{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \tilde{X}^2\Pi$ emission spectra of the phosphaethyne cations, $HC \equiv P^+$ and $DC \equiv P^+$. «Chem. Phys. Lett.», 1981, 82, № 3, 543—545 (англ.)

Измерены спектры испускания ионов $HC \equiv P^+$ и $DC \equiv P^+$ при возбуждении соотв-щих молекул электронным ударом (40 эВ). Фосфо- и дейтерофосфеэтин получали при термич. разложении ($\sim 1000^\circ$) CH_3PCl_2 и CD_3PCl_2 соотв. В спектрах найдены полосы O_0^0 , 3_1^0 и 3_2^0 перехода $\tilde{A}^2\Sigma^+ - \tilde{X}^2\Pi$ HCP^+ и DCP^+ . Длины волн (в нм) для компонент $\Omega=1/2$ и $\Omega=3/2$ равны: 599,0 и 593,7; 643,6 и 637; 694,7 и 686,8 — HCP^+ ; 598,8; 599,6; 641,6; 635,5; 690,4; 683,4 — DCP^+ . Значения $\nu_3(\tilde{X})$ (валентное колебание углерод—фосфор) и $A_0(X)$ равны (в cm^{-1}): 1150 и —150 (HCP^+), 1110 и —150 (DCP^+). Время жизни состояния $\tilde{A}$ равно 1,2 мсек. Предполагаемая электронная конфигурация HCP . Состояние $\tilde{A}^2\Sigma^+(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^1(4\pi)^4$, состояние $\tilde{X}^2\Pi(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\pi)^3$.

В. М. Ковба



1981

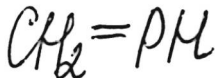
12 Б196. Микроволновый спектр, структура и дипольный момент нестабильной молекулы фосфаэтена, $\text{CH}_2=\text{PH}$. Kroto H. W., Nixon J. F., Ohno K. The microwave spectrum, structure, and dipole moment of the unstable molecule phosphathene, $\text{CH}_2=\text{PH}$. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 90, № 2, 367—373 (англ.)

м-п;

Измерены в области частот 26,5—40 ГГц МВ-спектры $^{12}\text{CH}_2=^{31}\text{PH}$ (I) и $^{12}\text{CH}_2=^{31}\text{PD}$ (II), в основном колебательном состоянии, полученных при пиролизе $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$, CH_3PH_2 или $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{PH}_2$. Выполнен анализ спектров I и II в приближении полужесткой модели. Для I и II определили значения вращательных постоянных и постоянных центробежного искажения и дипольных моментов.

С. Н. Мурзин

Х. 1982, 19, № 12.



1981

6 Д348. Микроволновый спектр, структура и дипольный момент нестабильной молекулы фосфаэтена ($\text{CH}_2=\text{PH}$). The microwave spectrum, structure, and dipole moment of the unstable molecule phosphacetylene, $\text{CH}_2=\text{PH}$. Kroto H. W., Nixon J. F., Ohno K. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 90, № 2, 367—373 (англ.)

кометрич.,
структ., М. П.

В диапазоне 26,5—40 ГГц исследованы микроволновые спектры пяти изотопич. разновидностей нестабильной молекулы $\text{CH}_2=\text{PH}$, полученных при пиролизе соединений $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$, CH_3PH_2 или $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{PH}_2$. Идентифицированы линии вращательных переходов с $J \leq 18$ в основном колебательном состоянии. Определены значения вращательных и квартичных центробежных постоянных и дипольного момента ($\mu_a = 0,731$, $\mu_b = 0,470$, $\mu_{\text{обл}} = 0,869$ ед. Дебая). Вычислены структурные r_s -параметры $\text{CH}_2=\text{PH}$: $\text{H}_c\text{C}=\text{H}_c\text{C}=1,09$, $\text{CP}=1,673$, $\text{PH}=1,420 \text{ \AA}$, $\angle \text{H}_c\text{CP}=124,4^\circ$, $\angle \text{H}_c\text{CP}=118,4^\circ$, $\angle \text{HCH}=117,2^\circ$, $\angle \text{CPH}=97,4^\circ$.

М. Р. Алиев

Ф. 1982, 18, № 6.

$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$ (Оттиск 13254) 1981

6 Д345. Микроволновый спектр фосфабутадиина $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$. The microwave spectrum of phosphabutadiyne, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$. Kroto H. W., Nixon J. F., Ohno K. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 90, № 2, 512—516 (англ.)

В диапазоне 26,5—40 ГГц идентифицированы линии вращательных переходов с $J=5-4$, $6-5$ и $7-6$ HC_3P в основном колебательном состоянии и в 10 возбужденных состояниях низкочастотных деф. кол. молекулы $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$, а также переходов с $J=6-5$, $7-6$ и $8-7$ DC_3P в 6 колебательных состояниях. Определены значения вращательной и центробежной постоянных ($B_0=2656,3944$ и $2488,9027$ МГц, $D_0=0,1948$ и $0,149$ кГц соответственно для HC_3P и DC_3P), постоянных l -удвоения для вырожденных колебаний $\nu_5 \div \nu_7$, α -постоянных колебательно-вращательного взаимодействия и дипольного момента (0,745 ед. Дебая). Оценены длины связей HC_3P : $\text{C}=\text{P}=1,544$, $\text{C}-\text{C}=1,382$, $\text{C}=\text{C}=1,205$, $\text{CH}=1,058$ А.

М. Р. Алиев

геометр.,
структ.,
М. Р.

Ф. 1982, 18, №.

H-C::C-C:P

[Ommuck 13254]

1981

у в спектры,
структур-
параметры

, 96: 13238r The microwave spectrum of phosphabutadiyne, H-C::C-C:P. Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Ohno, K. (Sch. Chem. Mol. Sci., Univ. Sussex, Brighton, UK BN1 9QJ). *J. Mol. Spectrosc.* 1981, 90(2), 512-16 (Eng). The microwave spectrum of the new linear mol. phosphabutadiyne, H-C::C-C:P, was detected when 1-chlorobut-2-yne, ClCH₂C::CH, and PCl₃ were copolyolyzed at 1100° in a gas-phase flow system. Between 26.5 and 40 GHz, the $J = 4, 5$, and 6 transitions of HC₃P and the $J = 5, 6$, and 7 transitions of DC₃P were analyzed to yield $B_0 = 2656.3944(6)$ and $2488.9027(17)$ MHz, resp. These consts. are consistent with the bond lengths $r(\text{H-C}) = 1.058$ Å, $r(\text{C:C}) = 1.205$ Å as in HC₃N; $r(\text{C:P}) = 1.544$ Å as in CH₃C:P; and $r(\text{C-C}) = 1.382$ Å. The dipole moment was derived from the $\nu_7 = 1$ transitions of HC₃P as $\mu = 0.745(5)$ D.

C. A. 1982, 96, Nd.

CH_2PH_3

1981

Mitchell D. J.,
et al.

расчёт
поляр,
свойств,
диссоциации.

Can. J. Chem., 1981,
59, N 23, 3280-3292.

(см. CH_2SH_2 ; III)

$\text{PH}_3 \text{CH}_3$

(omnium 12759) 1981.

$\text{PH}_2 \text{C}_2\text{H}_5$

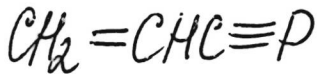
Mosbo J. A.; et al.

P-H-C
coexist.

r.b. rex.
pacer

Phosphorus and Sulfur,
1981, 11, 11-17

Mo,
receptor



1981

6 Д346. Микроволновый спектр 1-фосфабут-3-ен-1-ина ($\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{P}$). The microwave spectrum of 1-phosphabut-3-ene-1-yne, $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{P}$. Ohno K., Kroto H. W., Nixon J. F. «J. Mol. Spectrosc.», 1981, 90, № 2, 507—511 (англ.)

М. П., Д.

Впервые зарегистрирован микроволн. спектр молекулы $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{P}$, полученной при пиролизе проп-1-ен-3-фосфордихлорида. В диапазоне 26—40 ГГц идентифицированы линии вращательных переходов с $J \leq 7$ в основном колебательном состоянии и в первых возбужденных состояниях колебаний ν_{11} и ν_{15} . Определены значения вращательных постоянных, двух (из пяти) постоянных кватерного центробежного искажения и дипольного момента ($\mu_a = 1,181$, $\mu_b = 0,074$, $\mu_{\text{общ}} = 1,183$ ед. Дебая). По относит. интенсивности линий основного и возбужденных колебательных состояний оценены частоты колебаний: $\nu_{11} = 184$, $\nu_{15} = 263$ см⁻¹. М. Р. Алкеев

Ф. 1982, 18, № 6.

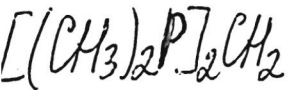
CH₂CHCP

1981

Мб спектр

96: 13237q The microwave spectrum of 1-phosphabut-3-ene-1-yne, CH₂:CHC:P. Ohno, K.; Kroto, H. W.; Nixon, J. F. (Sch. Chem. Mol. Sci., Univ. Sussex, Brighton, UK BN1 9QJ). *J. Mol. Spectrosc.* 1981, 90(2), 507-11 (Eng). The new mol. CH₂:CHC:P, produced by pyrolyzing CH₂:CHCH₂PCl₂, was detected by microwave spectroscopy. The anal. of the rotational transitions indicates that the mol. is planar with consts.: $A_0 = 46,694(24)$, $B_0 = 2807.7100(21)$, and $C_0 = 2645.8356(21)$ MHz. These rotational consts. indicate that the structure of the vinyl group is essentially the same as that in CH₂:CHC:N and CH₂:CHC:CH; $r(\text{C-C}) = 1.432 \text{ \AA}$ and $\angle(\text{C:C-C}) = 123.9^\circ$. The dipole moment parameters are $\mu_A = 1.181(2)$, $\mu_B = 0.074(1)$, and $\mu = 1.183(2) \text{ D}$. The vibrational satellite spectra for the C-C:P bending modes indicate that $\nu_{11}(a') = 184 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu_{15}(a'') = 263 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$.

C. A. 1982, 96, N2.



Омск 12882

1981

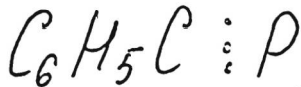
5 Б108. Структура молекулы бис(диметилфосфино)-метана по данным газовой электронографии. Rankin David W. H., Robertson Heather E., Karsch Hans H. The molecular structure of bis(dimethylphosphino)methane in the gas phase, determined by electron diffraction. «J. Mol. Struct.», 1981, 77, № 1—2, 121—126 (англ.)

геометр.,
структура

Для молекулы $[(CH_3)_2P]_2CH_2$ получены след. значения параметров r_a -структуры: $P-C_{ср}$ 184,9 (2) пм, $C-H$ 110,2 (6) пм, $\angle P-C-P$ 115,9 (6), $\angle C-P-C_{ср}$ 99,9 (4°), $\angle P-C-H(CH_3)$ 111,4 9°, $\angle H-C-H(CH_2)$ 111,0° (принято), поворот групп $P(CH_3)_2$ 57,1 (17)° (за 0° принята конформация с биссектрисой угла $H_3C-P-CH_3$ в транс-положении относит. дальней связи $P-CH_2$). Молекула существует в полностью шахматной конформации (симметрия C_2), в к-рой одна из связей $P-CH_3$ каждой из диметилфосфинных групп находится приблизительно в транс-положении к связи $P-CH_2$. Центральный угол $P-C-P$ из-за сильной корреляции не может быть измерен точно и для него возможны значения в интервале 113—118°.

В. Мاستрюков

X. 1982, 19, N5



1982

96: 151701n The microwave spectrum of 1-phenylphosphaethyne, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \vdots \text{P}$. Burckett-St. Laurent, J. C. T. R.; Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Ohno, K. (Sch. Chem. Mol. Sci., Univ. Sussex, Falmer/Brighton, UK BN1 9QJ). *J. Mol. Spectrosc.* 1982, 92(1), 158-61 (Eng). $\text{PhC} \vdots \text{P}$, was detected by microwave spectroscopy when $\text{Ph}(\text{Me}_3\text{Si})\text{C} \vdots \text{PCl}$ was pyrolyzed in the gas phase at 750° . Asym. rotor transitions between 26.5 and 40 GHz with $J = 16$ to 22 were analyzed to yield $A_0 = 5669.044(72)$, $B_0 = 933.79209(71)$, and $C_0 = 801.59279(75)$. These data indicate that the bond length $r(\text{C}-\text{C})$ between the ring and $\text{C} \vdots \text{P}$ group C atom is 1.467 Å.

(y8 cnekmp)

u-n;

C.A. 1982, 96, N18

$HC \equiv P$

1982

геометр,
структура,
М.П.

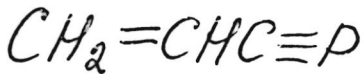
17
(+7)

X, 1982, 19, N 17.

17 Б260. Обнаружение некоторых новых фосфаалкинов, $RC \equiv P$, методом микроволновой спектроскопии. Burckett J. C. T. R., Laurent St., Cooper T. A., Kroto H. W., Nixon J. F., Ohashi O., Ohno K. The detection of some new phosphalkynes, $RC \equiv P$, using microwave spectroscopy. Proceedings of the 15 European Congress on Molecular Spectroscopy, University of East Anglia, Norwich, 7—11 Sept. 1981. «J. Mol. Struct.», 1982, 79, 215—220 (англ.)

В результате пиролиза получены новые pr -ные фосфаэтины, $RC \equiv P$. Идентификация соед. выполнена методами фотоэлектронной и МВ-спектроскопии. Наряду с ранее исследованными соединениями, $HC \equiv P$, $CH_3C \equiv P$, $FC \equiv P$ и $CF_3C \equiv P$, изучены спектроскопич. и структурные характеристики цианфосфапропина, $N \equiv C-C \equiv P$, фосфобутадиина, $HC \equiv C-C \equiv P$, 1-фосфобут-3-ен-1-ина, $CH_2=C=CHC \equiv P$, и 1-фенилфосфаэтина, $PhC \equiv P$. Полученные результаты представляют интерес для астрофиз. исследований.

С. Н. Мурзин



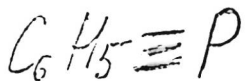
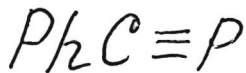
1982

Burckett J.C.T.R.,
et al.

номер,
структура,
и.и.

J. Mol. Struct., 1982,
79, 215-220.

(см. $\text{HC}\equiv\text{P}$; III)

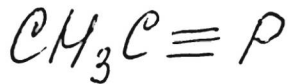


перенос,
сверхперенос,
и.п.

1982
Burckett J. C. T. R.,
et al.

J. Mol. Struct.,
1982, 79, 215-220.

(ссылка на $HC \equiv P$; III)



1982

Burckett, J. C. T. R.,
et al.

номмер,
сирукт.,
и.н.

J. Mol. Struct., 1982,
79, 215-220.

●
(сир. $\text{MC} \equiv \text{P}$; III)

CH_3PH_2

1982

Carlowitz Sunhild,
et al.

Vi, m. n.,
civ. nociv.,
gen. mo-
sciviv.

J. Mol. Struct, 1982,
87, N2, Suppl.: Theo-
Chem. 4, N2, 113 - 124.

(civ. CH_3POF_2 ; III)

CH_3P_2

1982

Carlowitz Senkild.,
et al.

Vi, u. n.,
сш. ноеи.,
ген. со-
серий.

J. Mol. Struct, 1982,
87, N2, Suppl.: Theo-
Chem, 4, N2, 113 - 124.

(сш. CH_3POF_2 ; III)

CH₃ PHD

1982

McKear D.C., et al.

J. Phys. Chem., 1982,
86, 23, 307-309.

●
(cur. PHD₂; III)

$(CH_3)_2PH$

1982

McKear D.C., et al.

J. Phys. Chem., 1982,
Vi, u.n. 86, N3, 307-309.

●
(see PHD₂; III)

PH_3CH_2

(Оттиск 18557)

1982

барбер
врачений

ΔΕβ,
ΔΕи

Злобин А. С., Заркент О. Н.,
ис. неоптан. жаны,
1982, 27, N3 565-570.

CH_2PH_3

[Отпуск 18557] 1982

барбер
врагущиз

$\Delta \bar{E}v$,

ΔEu

Зюбун А.С., Таркент О.Н.,
ж. неортан. жерлер,
1982, 27, № 565-570.

MP(CH₂)₂
CH₂PM
Барьер
вращения
ΔE_v,
ΔE_u

[Оттиск 18557] 1982

Зюбин А.С., Заркин О.Н.,
ж. неорг. химии,
1982, 27, №3, 565-570.

1982

$\text{CH}_3 \text{PH}_2$
 $(\text{CH}_3)_2 \text{PH}$
 $(\text{CH}_3)_3 \text{PH}$

9 Д442. Силовые постоянные и колебательные спектры метилфосфина, диметилфосфина и триметилфосфина. Кацюба С. А., Поминов И. С., Халепп Б. П. «Ж. прикл. спектроскопии», 1982, 36, № 5, 783—787 (рез. англ.)

Решена обратная колебательная задача для ряда фосфинов $(\text{CH}_3)_n \text{PH}_{3-n}$ ($n=1, 2, 3$) на основе использования колебательных частот названных молекул и их различных дейтероаналогов. Выполнен анализ частот и форм норм. колебаний указанных соединений, в результате которого уточнена интерпретация их колебательных спектров и установлены характеристич. колебания. Приведен полный набор параметров силового поля, проанализированы закономерности его изменения в

Автореферат

ν_i , сил. пост.

ф. 1982, 18, № 9



1982

 $n = 1, 2, 3$

20 Б217. Силовые постоянные и колебательные спектры метилфосфина, диметилфосфина и триметилфосфина. Кацюба С. А., Поминов И. С., Халепп Б. П. «Ж. прикл. спектроскопии», 1982, 36, № 5, 783—787 (рез. англ.)

Решена обратная колебательная задача для ряда фосфинов $(\text{CH}_3)_n \text{PH}_{3-n}$ ($n = 1, 2, 3$) на основе использования колебательных частот названных молекул и их различных дейтероаналогов. Выполнен анализ частот и форм нормальных колебаний указанных соединений, в результате к-рого уточнена интерпретация их колебательных спектров и установлены характеристич. колебания. Приведен полный набор параметров силового поля, проанализированы закономерности его изменения в ряду.

Резюме

Сил. пост.,
Колебат.
спектры

Х. 1982, 19, N 20

$P(CH_3)_n H_{3-n}$
 $n=1-3$

геометр.,
структура,
расчет

(41)

X. 1982, 19, N22

1982

22 Б56. Роль d -орбиталей фосфора в образовании химической связи в $P(CH_3)_3$ и $P(CF_3)_3$. Wang-bo M.-H., Stewart K. R. The role of d orbitals on phosphorus in the bonding of $P(CH_3)_3$ and $P(CF_3)_3$. «Inorg. Chem.», 1982, 21, № 5, 1720—1721 (англ.)

С помощью неэмпирич. расчетов методом МО ЛКАО ССП в базе ОСТ—3ГФ и с учетом d -ф-ций на атоме Р проведена оптимизация длины связи Р—С в молекулах $P(CH_3)_n H_{3-n}$ и $P(CF_3)_n H_{3-n}$ ($n=1-3$). Остальные геометрич. параметры взяты из эксперим. данных для $P(CH_3)_3$ и $P(CF_3)_3$. Вычисл. длины связей Р—С для $P(CF_3)_n H_{3-n}$ всегда больше, чем для $P(CH_3)_n H_{3-n}$, независимо от того, учитывались d -АО на атоме фосфора или нет. Учет d -АО приводит к уменьшению длины связи Р—С и увеличению соотв-щей заселенности перекрывания. Полученные результаты указывают на ошибочность предположения о парадоксальном взаимодействии РЗ d -АО с орбиталями углерода, выдвинутого в работе (Marsden C. J., Bartell L. S., «Inorg. Chem.», 1976, 15, 2713) для объяснения удлинения связи Р—С при переходе от $P(CH_3)_3$ к $P(CF_3)_3$.

М. Гофман

Фосфорорганические молекулы

1983.

16 Б1225. Структуры и конформации фосфорорганических молекул. Structures and conformations of organophosphorus molecules. Durig J. R. «J. Mol. Struct.», 1984, 113: Mol. Spectrosc. and Mol. Struct. 1983. Proc. 16 Eur. Congr., Sofia, 12—16 Sept., 1983, Pt A, 127—140 (англ.)

Обзор исследований молекул $\text{CH}_3\text{XP}(\text{Y})\text{Z}_1\text{Z}_2$ ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{O}, \text{S}$; $\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{BH}_3$ или пара несвязанных электронов) $\text{Z}_1\text{Z}_2 = \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}$ или OR , к-рые могут существовать в виде двух и более конформаций при комн. т-ре, методом микроволновой спектроскопии, ИК (в области $4000\text{—}10\text{ см}^{-1}$), КР (в НЧ-области). Рассмотрены теор. предсказания наиболее стабильных конформаций в данном классе соединений на основе т. н.

В. С. М. П., теор.
стр., расчет
потенц. крив.

Х. 1984, 19, № 16

гош-эффекта. Обсуждены закономерности в структурных параметрах соединений, содержащих $C-P$, $P=F$; $P=O$, $P=S$ или $P-V$ -связи, полученных микроволновым методом и с помощью электронографии. Рассмотрены свойства симметрии данного класса соединений и особенности отнесения полос в дальних ИК и низкочастотных КР-спектрах, где проявляются переходы, связанные с (ВВ). Обсуждены основные этапы расчета потенциальной функции ВВ для асимм. молекул и имеющих плоскость симметрии. Для этилфосфина, этилди-хлорфосфина и этилфторфосфина дано отнесение полос в дальней ИК и низкочастотной КР области, константы потенциальных ф-ций ВВ (V_2 , V_3 , V_6), высота потенциальных барьеров для транс- и гош-конформаций. Библиография. 34. Н. Л. Арюткина

$(CH_3)_4P$

1983

Tatzel Günter.

Diss. Dokt. Naturwiss.

Fak. Chem. Univ. Stutt -
gart, 1983, 171 S., ill.

спектр,
расчет
словых

полюсов.

(см. $(CH_3)_4Al$; III)

$H_2PCH_2CH_2$ [Om. 18585]

1983

Hoz T., Sprecher M., et al.

кв. мет.
расчет
структур

Israel J. Chem., 1983,
23, N1, 109-
115.

$P(CH_3)_3$

1983

6 Б1020. Природа граничных орбиталей фосфина, триметилфосфина и трифторфосфина. Nature of the frontier orbitals in phosphine, trimethylphosphine, and trifluorophosphine. Xiao Shen-Xiu, Trogler William C., Ellis D. E., Berkovitch-Yellin Ziva. «J. Amer. Chem. Soc.», 1983, 105, № 24, с. 7033—7037 (англ.)

У, строение

Расчет электронного строения фосфинов $P(CH_3)_3$ (I), PH_3 (II) и PF_3 (III) проведен дискретно-вариационным методом X_{α} (ДВМ — X_{α}) с использованием эксперим. геометрии. В рамках ДВМ — X_{α} при построении молек. потенциала как функции электронной плотности учтены лишь сферически симм. и дипольные компоненты разложения полной плотности по атомным функциям. Рассчитанные методом переходного состояния ионизационные потенциалы (ИП) I—III удовлетворительно согласуются с эксперим. значениями ИП. Первый ИП соответствует удалению электрона с МО, занятой неподеленной

42

X. 1984, 19, № 6

электронной парой Р и равен 8,41 эВ в случае I, 10,39 эВ в случае II, 12,19 эВ (III). Рост ИП при переходе от I к III обусловлен повышением вклада $3p$ -АО в состав этой МО. Сделан вывод, что донорная способность фосфина в согласии с эксперим. данными должна увеличиваться в ряду $III < II < I$. В то же время III должен обладать наибольшей π -акцепторной способностью, поскольку его низшие вакантные МО (НВМО) лежат ниже по энергии, чем НВМО I и II. Во всех случаях значит. вклад в НВМО, помимо $3d$ -АО, дают также $3p$ -АО Р. Проведено сопоставление полученных результатов с лит. данными. О. Гриценко

$(\text{CH}_3)_3\text{P}$

1984

Arlinghaus R. T.,
Andrews L.

спектр,
Vi, см.
носу.

J. Chem. Phys., 1984,
81, N10, 4341-4351.

● (см. PH_3 ; III)

H₂ CPH

(om. 20179) 1984

Zohr Z., Panas S. H.,

J. Phys. Chem., 1984,

88, 2992-2997.

meep-
pavem

PH_2CH_3

1984

PH_3CH_3^+

Magnusson Eric.

теор.
расчет.

J. Comput. Chem. 1984,
5 (6), 612-28.

● (cc. PH_3 ; III)

H_3PCH^-

(Om. 19783)

1984

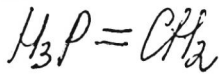
Mc Dowell R. S., Streit-
wieser A., Jr.

ab initio
pacrum

J. Amer. Chem. Soc.,
1984, 106, N14, 4047-4048.



1984



6 Б1060. Теоретическое исследование реакционной способности илидов фосфора и серы с карбонильными группами. Theoretical study of the reactivity of phosphonium and sulfonium ylides with carbonyl groups. Volatron F., Eisenstein O. «J. Amer. Chem. Soc.», 1984, 106, № 20, 6117—6119 (англ.)

Для объяснения различий в протекании р-ций фосфониевых и сульфониевых илидов с карбонилсодержащими соединениями неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО в базисе 4—31 ГФ* проведены расчеты энергетич. профилей р-ций простейших илидов фосфора $\text{H}_3\text{P}=\text{CH}_2$ (I) и серы $\text{H}_2\text{S}=\text{CH}_2$ (II) с формальдегидом (III). В обоих случаях найдено, что образование предполагаемого четырехчленного циклич. интермедиата сопровождается примерно одинаковыми энергетич. затратами. Различие в реакц. способности I и II объяснено возможностью аксиально-экваториального обмена между заместителями в I и его невозможностью в II. В случае I атом углерода в циклич. интермедиате может легко занимать

(4) 



2. 1985, 19, № 6

экваториальное положение, ослабляя при этом связь Р—С. Энергия активации для элиминирования этилена составляет при этом всего 29,4 ккал/моль. В случае II такой обмен невозможен, прочность связи S—C практически не изменяется и выделение этилена сопряжено с существенно большими энергетич. затратами 39,1 ккал/моль. Кроме того, образование циклич. интермедиата и продуктов р-ции в случае I является более экзотермичным, чем в случае II.

И. Н. Сенченя

CH_2PH_3

1984

6 Б1043. Определение прототипов илидов фосфора (CH_2PH_3), серы (CH_2SH_2) и хлора (CH_2ClH) с помощью масс-спектрометрии нейтрализации—реионизации. Теоретическое предсказание. Detection of the prototype phosphonium (CH_2PH_3), sulfonium (CH_2SH_2), and chloronium (CH_2ClH) ylides by neutralization-reionization mass spectrometry: a theoretical prediction. Yates Brian F., Bouma Willem J., Radom Leo. «J. Amer. Chem. Soc.», 1984, 106, № 20, 5805—5808 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО с использованием базисного набора 6—31 ГФ* проведены расчеты электронного строения илидов состава CH_2XH (I) ($\text{X}=\text{PH}_2$, SH или Cl), ионов состава CH_2XH^+ (II), их изомеров CH_3X (III) и CH_3X^+ (IV), а также переходных состояний для перегруппировок I→III и II→IV. Энергии всех рассчитанных структур уточнены единичными расчетами в базисе 6—31 ГФ** и расчетами с учетом эффектов электронной корреляции по теории возмущений Меллера-Плессета 3-го порядка. Оценена поправка на энергию нулевых колебаний. Приведе-

геометр.,
структура, ν

$\nu_{\text{C-H}}$;

(X) 42

х. 1985, 19, № 6

ны рассчитанные значения относит. энергий всех структур и профили потенциальной энергии для процесса получения I при нейтр-ции II и для возможных перегруппировок и р-ций фрагментации I. Найдено, что I лежит выше по энергии, чем III, на 237, 327 и 429 кДж/моль для $X=PH_2$, SH и Cl соотв. Показано, что когда I образуется при нейтр-ции II он имеет избыт. энергию 50 кДж/моль в случаях $X=PH_2$ и SH. В случае $X=PH_2$ барьеры перегруппировки I в III и диссоциации $I \rightarrow CH_2 + PH_3$ найдены равными 141 и 226 кДж/моль соотв. В случае $X=SH$ барьер существенно меньше (75 и 115 кДж/моль), а в случае $X=Cl$ барьер для р-ции диссоциации найден равным всего 1 кДж/моль. Обсуждена относит. стабильность илидов и возможность их определения с помощью метода масс-спектрометрии нейтрализации — реионизации.

И. Н. Сенченя

$(\text{CH}_3)_3\text{PCl}_2$ 1985
Алексейко Л. Н.,
Торчаков В. В. и др.

электрон.
структ. Тез. докл. 8 Всес. конгр. по
химии фосфорорганич. сое-
дин., посвящ. 80-летию
реакции А. Е. Арбузова, Казань,
13-16 мая, 1985. Ч. I. Казань,
1985, 117.
(сер. H_3PO ; III)

$H_3 RCH_2$

1985

Алексейко Л. Н., Горчаков В. В.
и др.

Электрон.
структ.

Тез. докл. 8 Всес. Конгр. по
химии гетероцикл. соедин.,
посвящ. 80-летию реакции
А. Е. Арбузова, Казань, 13-16
Мая, 1985. Ч. 1. Казань, 1985,
117.

(см. $H_3 PO$; III)

Н₂СРН

[DM. 22932]

1985

Bruha, P. J., Krumbach V.,
et al.,

Электрон.
спектр.,
теор.
расчет.

Can. J. Chem. 1985, 63,
N 7, 1594-1608.

$P_2(CH_3)_6^+$

(Om. 20996)

1985

Glidewell Ch.,

расчет
теорет.
структур,
 ΔH_f°

Inorg. Chem. Acta,
1985, 97, 173-178.

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$

1985

Hoz Tova, Sprecher
Milon, et al.

номер,
ссылка, J. Phys. Chem., 1985,
89, N 9, 1664-1670.

(сер. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; III)

CH_3CP^+

(Im. 22438)

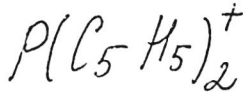
1985

103: 223590p $\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2E$ emission of 1-phosphapropyne cation, CH_3CP^+ . Lecoultré, Jacques; King, Michael A.; Kuhn, Robert; Maier, John P. (Inst. Phys. Chem., Univ. Basel, CH-4056 Basel, Switz.). *Chem. Phys. Lett.* 1985, 120(6), 524-6 (Eng). The $\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2E$ emission spectrum of CH_3CP^+ in the gas phase was obsd. at 530-590 nm. The cations were produced by electron impact on either an effusive beam or seeded He supersonic free jet of CH_3CP . Two pairs of spin-orbit sep'd. bands were identified: $0_0^0, 0_0^0$ and $2_1^0, 2_1^0$. The derived consts. are (in cm^{-1}): $T_0 = 18656(1)$, $a_0'' = -85(2)$ and $v_2'' = 1503(2)$.

($\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2E$)

M.N.

C.A. 1985, 103, N26



1985

13 Б1052. Геометрические структуры четырех конформеров фосфocenиевого иона, $P(C_5H_5)_2^+$. Фосфорной сэндвич? Geometrical structures of four conformers of the phosphocenium ion, $P(C_5H_5)_2^+$: A phopshorus sandwich? Lee T. J., Schaefer H. F., III, Magnusson E. A. «J. Amer. Chem. Soc.», 1985, 107, № 25, 7239—7243 (англ.)

геометрия,
структура

Неэмпирическим методом ССП МО в базисе ОСТ-ЗГФ* с частичной оптимизацией геометрич. параметров проведены расчеты 4 возможных конформеров фосфocenиевого иона, $P(C_5H_5)_2^+$ (I), отличающихся взаимной ориентацией C_5H_5 (Cr)-колец и степенью их отклонения от взаимной параллельности. Наиболее устойчивым найден несимм. конформер, в к-ром Cr-кольца ориентированы по типу атом—центр связи, расстояния атом P—центр Cr-кольца составляют 2,12 и 2,62 А, а угол $\angle PRX = 157^\circ$ (X — центры Cr-колец). И. А. Абронин

Х. 1986, 19, № 13

CH_3CP^+

1985

6 Б1225. Испускание $\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2E$ катиона 1-фосфопропина, CH_3CP^+ . $\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2E$ emission of 1-phosphapropyne cation, CH_3CP^+ . Lescoultre J., King M. A., Kuhn R., Maier J. P. «Chem. Phys. Lett.», 1985, 120, № 6, 524—536 (англ.)

В области 530—590 нм получен спектр испускания катиона CH_3CP^+ в газ. фазе, связанный с переходом $\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2E$ (в предположении C_{3v} симметрии иона). Катионы CH_3CP^+ образовывались при ионизации электронным ударом (~ 200 эВ) молекул CH_3CP (к-рые, в свою очередь, получались пиролизом $\text{C}_2\text{H}_5\text{PCl}_2$ при $\sim 950^\circ\text{C}$) из эффузионного источника или в сверхзвуковой струе. Положение полос 0_0^0 и 2_1^0 : подсистема $\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2E_{3/2} - 18\,656$ и $17\,152$ cm^{-1} ; подсистема $\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2E_{1/2} - 18\,571$ и $17\,070$ cm^{-1} . Величина спин-орбитального расщепления, a_0'' , и частота колебания, $\nu_2''(a_1)$ катиона в основном электронном состоянии составляют соотв. —85 и 1503 cm^{-1} .

В. М. Ковба

М.П., Di;

Х. 1986, 19, № 6.

CH₃CP⁺

1985

4 Л511. Излучение $\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2E$ катиона 1-фосфапропина, CH₃CP⁺. $\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2E$ emission of 1-phosphapropyne cation, CH₃CP⁺. Lescoultre Jacques, King Michael A., Kuhn Robert, Maier John P. «Chem. Phys. Lett.», 1985, 120, № 6, 524—526 (англ.)

Получен спектр флуоресценции перехода $\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2E$ ($\lambda = 530—590$ нм) катиона 1-фосфапропина (CH₃CP⁺) при возбуждении электронным ударом в сверхзвуковой свободной струе. В спектре идентифицированы полосы 0_0^0 , $\bar{0}_0^0$ и 2_1^0 , $\bar{2}_1^0$, имеющие спин-орбитальное расщепление. Определены следующие молекулярные постоянные (в см⁻¹): $T_0 = 18\,656$ (1), $a_0'' = -85$ (2) и $v_2'' = 1503$ (2). В. А. Е.

М.А.

ср. 1986, 18, № 4

$P(CH_3)_3$. [Oim. 21413]

1985

recompul;
ab initio
facem

Magnusson E.,

Austral. J. Chem.,
1985, 38, n1, 23-46.

PH_2CH_3

DM-21413

1985

Magnusson E.,

recompue,
ab initio
praeem

Austral. J. Chem.,

1985, 38, N1, 23-46.

$\text{PH}_n(\text{CH}_3)_{3-n}$

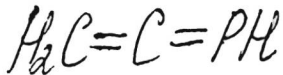
Om. 21413

1985

Magnusson E.,

Ap;
pacrem

Austral. J. Chem.,
1985, 38, N1, 23-46.



1985

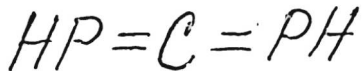
12 Б1058. Структура и свойства 1-фосфааллена ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{PH}$): сравнение протонирования по α -углероду и фосфору. Structure and properties of 1-phosphaallene ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{PH}$), α -carbon versus phosphorus protonation? Nguyen Minh Tho, Hegarty Anthony F. «J. Chem. Soc. Perkin Trans.», 1985, PT 2, № 12, 1999—2004 (англ.)

Методом ССП проведены неэмпирич. расчеты структуры и колебат. частот 1-фосфааллена (I) и его 4 протонированных форм. Молекула I имеет симметрию C_s и характеризуется высокой конформац. стабильностью; барьер вращения вдоль связи $\text{C}-\text{P}$ составляет 48,5 ккал/моль. В отличие от кетениминов и фосфакетенов для I наиболее предпочтительно протонирование по атому C_α (средство к протону 193 ± 5 ккал/моль). Обсуждена реакц. способность фосфааллена в р-циях с кислыми реагентами и циклоприсоединения.

А. Варнек

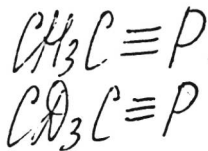
Vi, стр., Ан+;

X. 1986, 19, № 12



1985

Nguyen Minh Tho,
Hegarty Anthony F.
открытия
J. Chem. Soc. Per-
kin Trans., 1985,
Pt 2; ● N 12, 2005-2012.
(coll. $HP=C=NH$; III)



011 23515 1985

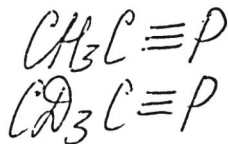
19 Б1293. ИК-спектр 1-фосфапропина, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ и его пердейдерида $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{P}$. Infrared spectra of 1-phosphapropyne, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$, and its perdeuteride, $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{P}$. Ohno Kechi, Matsuura Hiroatsu. McNaughton D., Kroto H. W. «J. Mol. Spectrosc.», 1985, 111, № 2, 415—424 (англ.)

В области 4000—400 см^{-1} на ИК-фурье-спектрометре с разрешением 0,08 см^{-1} измерены спектры поглощения газ. $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ (I) и $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{P}$ (II). В обл. 4000—200 см^{-1} получены спектры I, II в виде Пл, осажденных на пластинка CsJ при —196°. В результате анализа перпендикулярных полос (Q_K -ветвей) установлено ферми-резонансное взаимодействие колебаний ν_1 , $\nu_2+\nu_3$, $2\nu_3$, $2\nu_6^0$ в случае I и ν_1 , $2\nu_3$, $2\nu_6^0$, ν_6 , $\nu_7+\nu_8$, ν_7 , $3\nu_8'$ для II, определены константы кориолисова взаимодействия. На основе расчета норм. кол. с силовыми постоянными, перенесенными из $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$, сделано отнесение полос. К характеристич. поглощению $\text{C}\equiv\text{P}$ -группы отнесена полоса 1278 см^{-1} . На основе сравнения силовых констант связи $\text{C}\equiv\text{P}$ в I, $\text{HC}\equiv\text{P}$, $\text{FC}\equiv\text{P}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$ в $\text{CH}_3\text{-CN}$ обсуждена р-ционная способность этой группы.

Н. Л. Арюткин

спектр, ν_i
м.л.

х. 1986, 19, № 19



Om. 23515

1985

11 Л201. Спектры ИК-поглощения 1-фосфорпропина $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ и его дейтерированного аналога $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{P}$. Infrared spectra of 1-phosphapropyne, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$, and its perdeuteride, $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{P}$. Ohno Keiichi, Matsuura Hiroatsu, McNaughton Don, Kroto Harold W. «J. Mol. Spectrosc.», 1985, 111, № 2, 415—424 (англ.)

С помощью фурье-спектрометра (разрешение $0,1 \text{ см}^{-1}$) исследованы спектры ИК-поглощения $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ (I) и его дейтерированного аналога $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{P}$ (II) в газовой фазе. Измерения спектров проведены в области $500\text{—}2000 \text{ см}^{-1}$. Исследованы также спектры ИК-поглощения смеси I и II в твердом состоянии при -77 К . В спектрах газовой фазы проведен подробный анализ Q-ветвей вращательной структуры перпендикулярных колебательных полос. Обсуждается резонанс Ферми в спектрах поглощения соединений I и II, а также проявление кориолисова взаимодействия между колебаниями ν_3 и ν_6 . Проведена полная интерпретация спектра основных частот, вычислены силовые постоянные.

К. Э. М.

М. А.

Ф. 1986, 18, № 11.

$P(CH_3)_3$ 1985
Tossell J. A., Moore J. H.,
et al.

смык-
мыва Inorg. Chem., 1985, 24,
N 7, 1100-1103.

($\bullet$ SiH_4 ; III)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PH}_2$

1985

104: 42139y Normal coordinate analyses of ethylphosphine and ethyldideuterophosphine. Whang, Chin Myung (Dep. Ceram. Eng., Inha Univ., Incheon, S. Korea). *Nonmunjip - Sanop Kwahak Kisul Yonguso (Inha Taehakkyo)* 1985, 13, 315-20 (Korean). The normal coordinate analyses of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PH}_2$ and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PD}_2$ were carried out to analyze the mixing of vibrational modes, to define force consts. assocd. with particular motions, to define areas of mixing between vibrational modes, and to check the previous vibrational assignments. Using a valence force field of 24 force consts., the calcd. results are in agreement with the exptl. ones within an av. error of 5.6 cm^{-1} or 0.62%. By employing the same force field, an av. error of 5.9 cm^{-1} or 0.78% is obtained for ethylphosphine- d_2 .

Calc. norm.,
 D_2 ;

C.A. 1986, 104, N6

PH_2CH_3

1985

Yabushita Satoshi,
Gordon Mark S.

2000mp,
cm⁻¹,
 ΔU

Chem. Phys. Lett., 1985,
117, N4, 321-325.

● (cer. NH_3 ; III)

PH_2CH_2

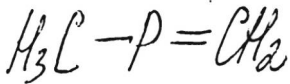
(DM-21779)

1985

Yabushita S., Gordon
M. S.

университет-
Мэри Барбер,
ab initio
расчет.

Chem. Phys. Lett., 1985,
117, N4, 321-325.



1986

19 Б1192. $\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{CH}_2$. Илид с двухкоординированным фосфором? $\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{CH}_2$: Ein Ylid mit zweifach koordiniertem Phosphor? Боск Hans, Bankmann Martin. «Angew. Chem.», 1986, 98, № 3, 287—288 (нем.)

В результате пиролиза хлордиметилфосфана в газовой фазе синтезировано соединение $\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{CH}_2$ (I). Соединение I идентифицировано с помощью ФЭС и МС. Полосы ФЭС I отнесены на основе расчетов МО I методом МПДП. Сопоставление ФЭС I с ФЭС известных илидов показало, что синтезированная молекула I является не илидом, а 2-фосфапропенем.

И. А. Тополь

X. 1986, 19, N 19

CH₂PH Brown Ronald D., 1986
Hlead-Gordon Martin.

расчёт
сумм-
брауна.

Chem. Phys., 1986,
105, N1-2, 1-6.

и.п.

(сер.  CH₂O^o; III)

РСК⁺

[отт. 24 195]

1986

расчет
Евзон и
Барьер
измер.

Чаркем О. П.,
Зюбенева Т. С.
Координат. измер.,
1986, 12, N 8, 1011-1037.

H_2PCl_3

[Am. 24537]

1986

Dixon D. A.,

Smart B. E.

ав иници-
рацион,
структурн.
параметры,
Девизы.

J. Amer. Chem. Soc.,
1986, 108, N 23,

● 4172 - 4177.



$\nu_{\text{C}}, \nu_{\text{C-P}}$

Х. 1986, 19, № 13

1986

13 Б1251. Спектры и структура фосфорорганических соединений. XXV. Спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения и конформационная устойчивость этилдиметилфосфина. Spectra and structure of organophosphorus compounds. XXV. Raman and infrared spectra and conformational stability of ethyldimethylphosphine. Durig J. R., Hizer T. J. «J. Raman Spectrosc.», 1986, 17, № 1, 97—106 (англ.)

Исследованы спектры ИК-поглощения ($50\text{--}3500\text{ см}^{-1}$) и КР ($10\text{--}3500\text{ см}^{-1}$) для газ., жидк. (только КР) и тв. этилдиметилфосфина, EtPMe_2 (I). Установлено, что в газ. и жидк. фазах I является смесью транс- и гош- (более устойчивого) конформеров, а тв. фаза образована одним гош-конформером. Разность энтальпий между гош- и транс-конформерами, оцененная по спектрам КР жидк. I, равна $134 \pm 32\text{ см}^{-1}$. Предложена интерпретация колебат. спектра I, подтвержденная расчетом частот и форм нормальных колебаний обоих конформеров. Идентифицированы частоты крут. кол. $\text{CH}_3\text{—P}$ (208 и 185 см^{-1}) и $\text{CH}_3\text{—C}$ (217 см^{-1}) и оценены барьеры внутр. вращения, равные 905 ± 95 и 1134 см^{-1} для вращения вокруг связей C—P и C—C , соответст-

венно. Пред. сообщ. см. «J. Chem. Phys.», 1985, 83,
1517. Г. М. Курамшина

фен
ата

$C_2H_5P(CH_3)_2$

1986

104: 138483g Spectra and structure of organophosphorus compounds. Part XXV. Raman and infrared spectra and conformational stability of ethyldimethylphosphine. Durig, J. R.; Hizer, T. J. (Dep. Chem., Univ. South Carolina, Columbia, SC 29208 USA). *J. Raman Spectrosc.* 1986, 17(1), 97-106 (Eng). The Raman (10-3500 cm^{-1}) and IR (50-3500 cm^{-1}) spectra were recorded for gaseous and solid EtPMe₂. Addnl., the Raman spectrum of the liq. was recorded and qual. depolarization values were obtained. From the fact that several distinct Raman lines disappear on going from the fluid phases to the solid state, it was concluded that the mol. exists as a mixt. of the gauche and trans conformers in the fluid phase with the gauche conformer being more stable and the only one present in the spectrum of the solid. From a temp. study of

(CKP, UK chem,
Di)

C.A. 1986, 104, N16

the Raman spectrum of the liq., the enthalpy difference between the gauche and trans conformers was $134 \pm 32 \text{ cm}^{-1}$. Relying on group frequencies and relative intensities of the IR and Raman bands, and in some cases IR band contours, a complete vibrational assignment is proposed for the gauche conformer. The assignment is supported by a normal coordinate calcn. which was carried out using a modified valence force field to obtain the frequencies of the normal modes and the potential energy distribution. The Me-P torsions were obsd. at 208 and 185 cm^{-1} in the gas phase and from these frequencies the periodic barriers to internal rotation were $905 \pm 95 \text{ cm}^{-1}$. The Me-C torsion was also obsd. in the gas phase at 217 cm^{-1} from which a periodic barrier of 1134 cm^{-1} was calcd. The asym. torsional mode was obsd. for the gauche conformer in both the IR and Raman spectra of the gas at 91 cm^{-1} with evidence of hot bands at lower frequencies. All of these results are compared with corresponding quantities for several other organophosphines.

$C_2H_5(CH_3)_2P$

1986

105: 66827t An electron diffraction investigation of the molecular structure of ethyldimethylphosphine in the gas phase. Durig, J. R.; Sullivan, J. F.; Cradock, Stephen (Dep. Chem., Univ. South Carolina, Columbia, SC 29208 USA). *J. Mol. Struct.* 1986, 145(1-2), 127-34 (Eng). The mol. structure of $EtMe_2P$ was investigated at 22° by electron diffraction in the gas phase. Two distinct conformers, gauche and trans, were identified; there is about 60% of the gauche isomer at this temp. The important structural parameters (r , distances in Å, angles in degrees) with their uncertainties in parentheses, are for the gauche conformer; $r(C-C) = 1.559(5)$; $r(C-P) = 1.848(2)$; $\angle CCP = 112.3(35)^\circ$; $\angle C_mPC_m = 101.5(35)^\circ$; $\angle C_mPC_s = 99.6(20)^\circ$, with a CP torsional angle of $114(8)^\circ$ from the trans position (defined as having the Et-group trans to the P lone pair). The only parameter that is significantly different for the trans conformer, apart from the dihedral torsional angle, is $\angle CCP = 107.6(27)^\circ$.

га. групп. ие-
сая. стукм-
напан.)

C.A. 1986, 105, N 8

$C_2H_3PH_2$

OM. 23556 1986

10 Л181. Повторное исследование асимметричной крутильной потенциальной функции в этилфосфине. Reinvestigation of the asymmetric torsional potential function in ethylphosphine. Groner P., Johnson R. D., Durig J. R. «J. Mol. Struct.», 1986, 142. Mol. Spectros. and Mol. Struct. 1985. Proc. 17Eur. Congr. Mol. Spectros., Madrid, 8—13 Sept., 1985. Pt B, 363—366 (англ.)

Методом фурье-спектроскопии в далекой ИК-области с разрешением $0,12 \text{ см}^{-1}$ исследован спектр поглощения паров этилфосфина при давлении, обусловленном комн. т-рой. В интервале $140—200 \text{ см}^{-1}$ измерены частоты и, с привлечением данных микроволн. спектра, представлен повторный анализ наблюдаемой структуры, связанной с колебательными переходами по асимметричной крутильной моде фосфина. Рассчитаны параметры ф-ции потенц. энергии для асимметричного внутреннего вращения фосфина, определена высота барьера внутреннего вращения при переходе от цис к гош изомеру. Показано, что значения частот, рассчитанные с найденным потенциалом, находятся в согласии с наблюдаемыми в эксперименте.

В. К.

(М.Н.)

ср. 1986, 18, N 10

$\text{PH}_2\text{C}_2\text{H}_5$
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{PH}_2$

(Dm. 23556) 1986

104: 195877n Reinvestigation of the asymmetric torsional potential function in ethylphosphine. Groner, P.; Johnson, R. D.; Durig, J. R. (Dep. Chem., Univ. South Carolina, Columbia, SC 29208 USA). *J. Mol. Struct.* 1986, 142, 363-6 (Eng). The far-IR spectrum of ethylphosphate was measured at 0.12 cm^{-1} nominal resolu. The data were used together with splitting data from microwave spectroscopy to det. a new potential function for the asym. internal rotation which is in much better agreement with exptl. data than the one published previously. The potential energy min. for the gauche conformer was $23 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ higher than the min. of the trans form.

homotety.
p-ue, cnykm
cmabzntn.

C.A. 1986, 104, N 22

CH_3CP^+

(DM-24611)

1986

Ha Tae-Kyu, Nguyen M.T.

ab initio
calculations

geom. opt.,
electronic
structure.

J. Chem. Soc. Faraday
Trans., 1986, 82, N 5,
817 - 823.

HP: CH₂

1986

Mack Hans Georg,
Steger Bernd, et al.

Chem. Phys. Lett.,
1986, 129(6), 582-5.

neopem.
pacrim
empykm.

(see. CN: CH₂; III)

$\text{CH}_3 \cdot \text{PH}^-$

[om. 23335]

1986

$\text{CH}_3 \cdot \text{PH}_2$

Magrussor E.,

$\text{CF}_3 \cdot \text{PH}^-$

$\text{CF}_3 \cdot \text{PH}_2$

J. Amer. Chem. Soc.,

$\text{CF}_3 \cdot \text{PH}_3^+$

1986, 108, N1, 11-16.

геометр.,
структ.,
теор. расч.
ген

CH₃P

(Dm. 24144)

1986

Nguyen M. T., McBinn M. A.,
Hegarty A. F.,

ab initio
pacem

Inorg. Chem., 1986,
25, 2185-2190.

CHPH₂

(om. 24144)

1986

Nguyen M. T., McGinn M. A.,
McGarty A. F.,

ab initio
program.

Inorg. Chem., 1986,
25, 2185-2190.

CH₂PH (DM-24144) 1986

Nguyen M.T., McBinn M.A.,
ab initio Hegarty A.F.,
porem. Inorg. Chem., 1986, 25,
2185-2190.

HPCN_2

1986

16 Б1014. Дикоординация и трикоординация при фосфоре. Неэмпирическое исследование связывания в бис(имино)фосфоранах и родственных соединениях. Dicoordination and tricoordination at phosphorus. Ab initio study of bonding in bis(imino)phosphoranes and related compounds. Schoeller W. W., Lerch C. «Inorg. Chem.», 1986, 25, № 4, 576—580 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в двух-экспоненциальном базисе с включением поляризац. функций проведены расчеты HPCN_2 (I), транс- HPNH (II), HPO (III), $\text{HP}(\text{CH}_2)_2$ (IV), $\text{HP}(\text{NH}_2)_2$ (V) и HPO_2 (VI). Используются оптимизированные в базисе ОСТ-3ГФ геометрич. параметры фрагментов I—VI. Заселенности d -орбиталей пренебрежимо малы для двухкоординированных фосфорных соединений и немного больше в трехкоординированных. Электронное строе-

расчет структ.,
геометр.

(+5)

XI



X. 1986, 19, N 16

ние соединений типа HPRX и HPRX_2 существенно различается. Последние можно формально описать как гетероаллильные системы с сильно дипольным характером, а не соединения с кратными связями при фосфоре. Из результатов расчетов следует, что для V более предпочтительна цис-конформация, что связывается с ее меньшим дипольным моментом по сравнению с транс-структурой. И. Абронин

HP(CH₂)₂

1986

Schoeller W. W.,
Lerch C.

racem
empyrm.,
geomemp.

Inorg. Chem., 1986,
25, N4, 576-580.

(. HPCH₂; III)

HPCH₂

1986

104: 95925h Dicoordination and tricoordination at phosphorus. Ab initio study of bonding in bis(imino)phosphoranes and related compounds. Schoeller, Wolfgang W.; Lerch, G. (Fak. Chem., Univ. Bielefeld, Bielefeld, Fed. Rep. Ger.). *J. Chem. Phys.* 1986, 25(4), 576-80 (Eng). A initio calcns. at various set levels (double- ζ quality augmented by polarization functions) were performed at a SCF level for the mols. HPCH₂, trans-HPCH₂, HPO, HP(CH₂)₂, HP(NH)₂, and NPO₂. Accordingly the d-orbital population is negligible in the dicoordinated P compds. and slightly larger in the tricoordinated P compds. There are essential differences between the HPX and HPX₂ structures (X = CH₂, NH, O). The latter type of structures refer to a heteroallyl system with strong dipolaric character rather than with multiple bonding. The bis(imino)phosphoranes prefer a cis conformation of the hydrogens (at the nitrogens) due to the smaller dipole moment in comparison to its trans isomer. The cis-trans conformational equilibrium depends on substituents.

ab initio
program

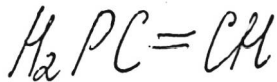
(5) 



t₂ - HPNH, HPO,

C.A. 1986, 104, N 12

HP(CH₂)₂, HP(NH)₂, NPO₂



От 28 401

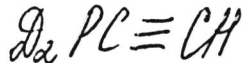
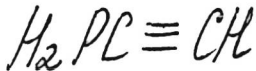
1987

8 Л178. Вращательный спектр, структура и дипольный момент этинилфосфина, $\text{H}_2\text{PC}=\text{CH}$. Rotational spectrum, structure, and dipole moment of ethynylphosphine, $\text{H}_2\text{PC}=\text{CH}$. Cohen Edward A., McRae Glenn A., Goldwhite Harold, Di Stefano Sal, Beaudet Robert A. «Inorg. Chem., 1987, 26, № 24, 4000—4002 (англ.)

вращат.
спектр,
структура, μ
м.п.



ср. 1988, 18, № 8



DM 28401 1987

10 Б1205. Вращательный спектр, структура и дипольный момент этинилфосфина, $\text{H}_2\text{PC}\equiv\text{CH}$. Rotational spectrum, structure, and dipole moment of ethynylphosphine, $\text{H}_2\text{PC}\equiv\text{CH}$. Cohen E. A., McRae A., Goldwhite H., Di Stefano S., Beaudet R. A. «Inorg. Chem.», 1987, 26, № 24, 4000—4003 (англ.)

В диапазоне 8—120 ГГц измерен ряд вращат. переходов в молекулах этинилфосфина, $\text{H}_2\text{PC}\equiv\text{CH}$ и $\text{D}_2\text{PC}\equiv\text{CH}$. Значения вращат. постоянных A, B, C (в МГц), параметров центробежного искажения D_K, D_{JK}, D_J (в МГц), d_1, d_2 (в кГц), H_{JK}, H_J (в Гц):
 $\text{H}_2\text{PC}\equiv\text{CH}$ — 130345,25; 5113,9276; 5090,1960; 2,452; 0,06494; $1,351 \cdot 10^{-3}$; $-7,16 \cdot 10^{-3}$; $-1,32 \cdot 10^{-3}$; 0,08; $-1,6 \cdot 10^{-3}$;
 $\text{D}_2\text{PC}\equiv\text{CH}$ — 67882,49; 4885,749; 4830,161; 0,552; 0,0523; $1,172 \cdot 10^{-3}$; $-1,54 \cdot 10^{-2}$; $-4,28 \cdot 10^{-3}$; 0,22; $2 \cdot 10^{-4}$. Значения рассчитанных геометрич. пара-

М.П.

X. 1988, 19, № 10

метров молекулы: $R(\text{P—H}) = 1,414 \text{ \AA}$, $R(\text{P—C}) = 1,774 \text{ \AA}$, $R(\text{C}\equiv\text{C}) = 1,208 \text{ \AA}$, $R(\text{C—H}) = 1,058 \text{ \AA}$,
 $\angle \text{HPH} = 93,9^\circ$, $\angle \text{HPC} = 96,9^\circ$, $\angle \text{PCC} = 173^\circ$, $\angle \text{CSH} = 180^\circ$. Из анализа эффектов Штарка определены значения компонент дипольного момента μ_a , μ_c и полного дипольного момента μ (в Д): $\text{H}_2\text{PC}\equiv\text{CH} - 0,155$; $0,555$; $0,576$; $\text{D}_2\text{PC}\equiv\text{CH} - 0,138$; $0,564$; $0,580$.
 В. М. Ковба

$H_2PC:CH$

OM-28401

1987

вращат. спектр,
структурн.
параметры

107: 245461g Rotational spectrum, structure, and dipole moment of ethynylphosphine, $H_2PC:CH$. Cohen, Edward A.; McRae, Glenn A.; Goldwhite, Harold; Di Stefano, Sal; Beaudet, Robert A. Jet Propul. Lab., California Inst. Technol., Pasadena, CA 91109 USA). *Inorg. Chem.* 1987, 26(24), 4000-3 (Eng). The rotational spectra of $H_2PC:CH$ and $D_2PC:CH$ were detd. in selected regions between 8 and 120 GHz to obtain rotational and centrifugal distortion consts. The substitution coordinates of the P hydrogens were detd. If a reasonable structure for the ethynyl group is assumed, a P-C:C angle of $173 \pm 2^\circ$ is required to obtain a consistent fit to the moments of inertia. The best detn. of the structural parameters is $r(P-H) = 1.414$ (5) Å, $r(P-C) = 1.774$ (5) Å, $\angle(P-C:C) = 173$ (2)°, $\angle H-P-H = 93.9$ (5)°, $\angle H-P-C = 96.9$ (5)°, $r(C:C) = 1.208$ Å (assumed), $r(C-H) = 1.058$ Å (assumed), $\angle(C:C-H) = 180.0^\circ$ (assumed). The dipole moment and the relative signs of its components were detd. For $H_2PC:CH$, $\mu_a = 0.155$ (1) D, $\mu_c = 0.555$ (1) D, and $\mu_{tot} = 0.576$ (1) d, and for $D_2PC:CH$, $\mu_a = 0.137$ (2) D, $\mu_c = 0.564$ (3) D, and $\mu_{tot} = 0.580$ (3) D.

C.A. 1987, 107, N 26

C-P-H

1987

Чувашев Д. Д., Ратовский Г. В., Закжевский В. Г.

Квантовохимический расчет энергий и спектральных характеристик конформеров и производных фенилфосфина

// Журн. общ. химии. — 1987. — Т. 57, вып. 4. — С. 907—917.

Библиогр. : 20 назв.

— — 1. Фенилфосфин и его производные — Квантово-химический расчет.

III к.!

№ 76947

УДК 541.65:547.558.

18 № 4929

ВКП 13.07.87

Изд-во «Книга»

ЕКЛ 17.5

$P(CH_3)_3$

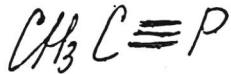
(Om. 27238)

1987

Manzanares C., Yamasa-
ki N. L. S., et al.,

спектр,
фазам.
постоян.,
геометр.,
барьер вв.
фаз.

J. Phys. Chem., 1987,
91, N 15, 3959-3969



Am. 27 168

1987

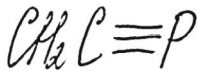
А 12 Л138. ИК-полоса ν_2 1-фосфапропина $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$.
The ν_2 infrared band of 1-phosphapropyne. $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$.
Ohno Keiichi, Matsuura Hiroatsu, McNaughton
Don, Kroto Harold W. «J. Mol. Spectrosc.», 1987, 124,
№ 1, 82—91 (англ.)

С помощью фурье-спектрометра в области 1470—1580 cm^{-1} исследована колебательно-вращательная структура полосы ν_2 и сопутствующей горячей полосы $\nu_2 + \nu_8 - \nu_8$ в ИК-спектре поглощения $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$. С разрешением 0,01 cm^{-1} измерены положения 689 колебательно-вращательных линий с J' и K' вплоть до 69 и 8 соответственно. В результате колебательно-вращательного анализа, включающего данные для 341 наблюдаемых линий, с привлечением литер. данных по микроволн. спектру $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ определены значения молекулярных постоянных для основного и возбужденных ($\nu_2=1$), ($\nu_8=1$), ($\nu_2=1$, $\nu_8=1$) колебательных состояний.

В. К.

фз. 1987, 18, N12

И. Л.



DM. 27168

1987

Л 1 Б1167. Инфракрасная полоса ν_2 1-фосфапропина, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$. The ν_2 infrared band of 1-phosphapropyne $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$. Ohno Keiichi, Matsuura Hiroatsu, McNaughton Don, Kroto Harold W. «J. Mol. Spectrosc.», 1987, 124, № 1, 82—91 (англ.)

В диапазоне $1470\text{—}1580\text{ см}^{-1}$ с высоким разрешением ($0,01\text{ см}^{-1}$, фурье-спектрометр) измерена вращат. структура полосы ν_2 (вал. кол. углерод — фосфор) и горячей полосы $\nu_2 + \nu_8 - \nu_8$ молекулы $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$. Начала полос соотв. при $1558,7416$ и $1553,5492\text{ см}^{-1}$ (откуда рассчитана величина параметра ангармоничности $x_{28} = -5,1924\text{ см}^{-1}$). Значения (в см^{-1}) вращат. постоянных A_{v1} , $B_{v1}(D_j)_v(\cdot 10^7)$, $(D_{jk})_v(\cdot 10^5)$ и $(D_k)_v(\cdot 10^4)$ для верхних колебат. уровней полос: полоса ν_2 — 5,166068; 0,1653770; 0,3472; 0,2241; 0,8271; полоса $\nu_2 + \nu_8 - \nu_8$ — 5,16585; 0,1658148; 0,375; 0,2273; 1,260. Сопоставлены значения параметров колебательно-вращат. взаимодействия молекул $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ и $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$. В. М. Ковба

ν_2

X. 1988, 19, N 1

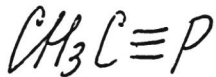
$\text{CH}_3\text{C}:\text{P}$

(DM. 27168) 1987

/ 107: 66935t The ν_2 infrared band of 1-phosphapropyne $\text{CH}_3\text{C}:\text{P}$. Ohno, Keiichi; Matsuura, Hiroatsu; McNaughton, Don; Kroto, Harold W. (Fac. Sci., Hiroshima Univ., Hiroshima, Japan 730). *J. Mol. Spectrosc.* 1987, 124(1), 82-91 (Eng). The Fourier transform IR spectrum of CH_3CP was recorded at 1470-1580 cm^{-1} with a resolu. of 0.01 cm^{-1} , and the ν_2 band centered at 1558.7416(28) cm^{-1} was analyzed. The 689 obsd. transitions with $J' \leq 69$ and $K' \leq 8$ were assigned. A set of the spectroscopic consts. detd. for the upper $\nu_2 = 1$ state reproduced the exptl. wavenumbers with an root-mean-square(rms) error of 0.0025 cm^{-1} . No significant perturbations were obsd. The $\nu_2 + \nu_8 - \nu_8$ hot band, centered at 1553.5492(35) cm^{-1} , was analyzed. The upper state consts. detd. from the 341 obsd. transitions with $J' \leq 53$ and $K' \leq 6$ reproduced the exptl. wavenumbers with an rms error of 0.0047 cm^{-1} .

(ν_2)

c. A. 1987, 107, ~ 8



011 28826

1987

6 Л206. ИК-полоса ν_6 фосфопропина $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$. The ν_6 infrared band of 1-phosphapropyne $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$. Ohno Keiichi, Matsuura Hiroatsu, McNaughton Don, Kroto Harold W. «J. Mol. Spectrosc.», 1987, 126, № 2, 245—254 (англ.)

В области $1250\text{—}1550\text{ см}^{-1}$ изучен ИК-спектр поглощения $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$, полученный с помощью фурье-спектрометра. С разрешением $0,12$ и $0,01\text{ см}^{-1}$ измерены положения ~ 800 линий колебательно-вращательной структуры основной полосы $\nu_6^{\pm 1}$. Представлен колебательно-вращательный анализ наблюдаемой структуры, учитывающий взаимодействие Корниолиса между $\nu_6^{\pm 1}$ и ν_3 , а также взаимодействия Ферми и Корниолиса между ν_3 и $\nu_4 + 2\nu_8^{\pm}$. На основании диаграммы Лумиса—Вуда выполнена интерпретация наблюдаемых колебательно-вращательных линий; определены молекулярные постоянные $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ для возбужденных колебательных состояний.

В. К.

М.П.

ф. 1988, 18, №6

CH₃C:P

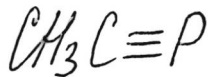
OM-28826

1987

(ν_6)

108: 28746v The ν_6 infrared band of 1-phosphapropyne CH₃C:P. Ohno, Keiichi; Matsuura, Hiroatsu; McNaughton, Don; Kroto, Harold W. (Fac. Sci., Hiroshima Univ., Hiroshima, Japan 730). *J. Mol. Spectrosc.* 1987, 126(2), 245-54 (Eng). The Fourier transform IR spectrum of 1-phosphapropyne CH₃C:P was recorded in the region 1250-1550 cm⁻¹ at resols. of 0.12 and 0.01 cm⁻¹. The ν_6 band, centered at 1437.4748(29) cm⁻¹, was analyzed by taking account of a strong Coriolis interaction with ν_3 together with further Coriolis and Fermi interactions with $\nu_4 + 2\nu_8 \pm 2$. On the basis of a Loomis-Wood diagram, 818 obsd. transitions with $J \leq 40$ and $K \leq 9$ were assigned. A set of mol. consts. was detd. from a fit of the transitions with a root-mean-square error of 0.0037 cm⁻¹. A minor localized perturbation was also obsd. in the RR_2 branch and explained by a Coriolis interaction between $\nu_6 \pm 1$ and $2\nu_4$.

C.A. 1988, 108, N4



М. 27321

1987

Д 1 Б1185. Полоса ν_8 в ИК-спектрах этилидинфосфина $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ и его пердеутерида $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{P}$. The ν_8 infrared band of ethylidynephosphine $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ and its perdeuteride $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{P}$. Ohno K., Matsuura H. «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1987, 60, № 6, 2265—2267 (англ.)

В области $400\text{—}50\text{ см}^{-1}$ с разрешением $0,12\text{ см}^{-1}$ на ИК-фурье-спектрометре JEOL JIR-40X измерены ИК-спектры поглощения газ. $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ (I) и $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{P}$ (II). Сделано отнесение $P, R Q_K$ -линий в полосах $\nu_8^{\pm 1}$ и $2\nu_8^0\text{—}\nu_8^{\pm 1}$, частоты центров к-рых равны соотв. $308,338$ и $294,217\text{ см}^{-1}$ для I и $280,330$ и $271,207\text{ см}^{-1}$ для II. A_0 соотв. равно $5,17264$ и $2,58826\text{ см}^{-1}$. Результаты могут быть использованы при анализе колебательно-вращат. спектров в обл. обертонов и составных полос $\nu_8^{\pm 1}$.

Н. Л. Арюткина

ИК спектр
поглощен.,

М. П.

Х. 1988, 19, N 1.

$(P(CH_3)_3)^-$

(OM. 27154)

1987

смысл
ab initio
prærem

Rajca A, Rice J.E.,
Streitwieser A, Jr.,
et al.,

J. Amer. Chem. Soc.,

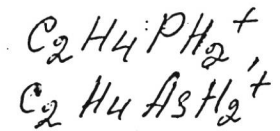
1987, 109, N14, 4189-4192.

CH_2PH_2^+ 1987
 $\text{CH}_3\text{CHPH}_2^+$ Rodriguez C.F.,
Hopkinson A.C.

жериш γ. Mol. Struct. Theo-
стабилизации Chem., 1987, 152, N 1-2,
заместител- 55-68.

(с.с. CH_2NH_2^+ ; III)

1987



Rodriguez, C.F.;
Hopkinson, A.C.

THEOCHEM 1987, 37(1-2)
69-81.

теор. расч.
экспер.
срав.



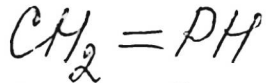
CH_2PH

1987
Schmidt M.W.,
Truong Phi N., et al.

открыт,
неоп.
раствор.

J. Amer. Chem. Soc.
1987, 109, N 17, 5217-
5227.

(сеч. CH_2NH ; III)



1987



Sun H., Hrovat D. A.,
et al.

miopem.
pacem.

J. Amer. Chem. Soc.,
1987, 109, N17, 5275 -
5276. (comp. $\text{CH}_2 = \text{SiH}_2$, III)

$HCPH_2^{2+}$

[om. 26829]

1987

Wong M.W., Yates B.F.,
Nobes R.H. et al.

Empyk-
myra,
ab initio
pocrem.

J. Amer. Chem. Soc.,
1987, 109, 11, 3181-3187.



$\text{PH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ [om. 3/403] 1988

Bernardi F., Fossey J.,

смысл
ab initio
problem

J. Mol. Struct. (Theochem),
1988, 180, 79-93.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PH}_2$

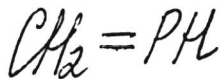
(CM. 29591)

1988

Durig J.R., Groner P.,
et al.,

конформационная,
структурная
стабильность.

J. Mol. Struct.,
1988, 173, 1-16.



от. 28677

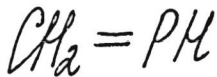
1988

13 Б1316. Сверхтонкая структура в фосфаэтине ($\text{CH}_2=\text{PH}$). Hyperfine structure in phosphathene ($\text{CH}_2=\text{PH}$). D y a l l K. G., Godfrey P. D., McNaughton D. «Chem. Phys.», 1988, 119, № 2—3, 185—188 (англ.)

сверхтонкая
структура

С разрешением, ограниченным доплеровским уширением, измерен микроволновый спектр фосфаэтина. Молекулы $\text{CH}_2=\text{PH}$ получали в результате вакуумного пиролиза диметилфосфина при 1020°C . Из анализа СТС спектра получены спин-вращат. постоянные для ^{31}P в $^{12}\text{CH}_2=\text{PH}$, $C_{aa} = -301,8$ кГц, $C_{bb} = -50,1$ кГц, $C_{cc} = -20,3$ кГц и для ^{13}C в $^{13}\text{CH}_2=\text{PH}$, -110 кГц $\leq C_{aa} \leq -65$ кГц, $C_{bb} - C_{cc} \approx -10$ кГц. Выполнены неэмпирич. расчеты указанных параметров спин-вращат. взаимодействия в различных базисах. В. М. Ковба

Х. 1988, 19, N 13



от 28677

1988

Р 6 Л183. Сверхтонкая структура для фосфаэтилена ($\text{CH}_2 = \text{PH}$). Hyperfine structure in phosphathene ($\text{CH}_2 = \text{PH}$). D y a l l K. G., Godfrey P. D., McNaughton D. «Chem. Phys.», 1988, 119, № 2—3, 185—188 (англ.)

С помощью штарковского микроволн. спектрометра изучена СТС во вращательном спектре молекулы фосфаэтилена. Полученные значения частот использованы для определения компонент тензора C , определяющего величину взаимодействия ядерной спин—вращение молекулы (рассматриваемой как асимметричный ротатор). Для ядра ^{31}P получены следующие значения компонент» $C_{aa} = -0,3018(19)$, $C_{bb} = -0,0501(8)$, $C_{cc} = -0,0203(8)$ (в МГц); a , b и c — главные оси инерции.

В. А. Морозов

М.А.

ф. 1988, 18, № 6

CH₂PH

(OM-28677)

1988

108: 121210a Hyperfine structure in phosphacene (CH₂PH).
Dyall, K. G.; Godfrey, P. D.; McNaughton, D. (Dep. Chem.,
Monash Univ., Clayton, 3168 Australia). *Chem. Phys.* 1988,
119(2-3), 185-88 (Eng). Anal. of the Doppler-limited microwave

spectrum of phosphacene yielded the following values for the
spin-rotation consts.: $C_{aa} = -0.3018(19)$ MHz, $C_{bb} = -0.0501(8)$ MHz,
 $C_{cc} = -0.0203(8)$ MHz. These values are compared with constants
using the coupled Hartree-Fock ab initio MO method. Limits are
set on the ¹³C spin-rotation consts. in ¹³C-phosphacene.

(A, B, C,
148 cm⁻¹)

C.A. 1988, 108, N14

1988

21 Б1090. Фосфораны: кратные связи и эффекты заместителей. Phosphoranes: multiple bonding and substituent effects. Francis M. M., Pellow R. C., Allen L. C. «J. Amer. Chem. Soc.», 1988, 110, № 12, 3723—3728 (англ.)

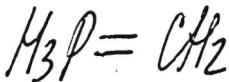
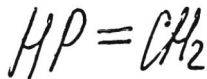
Неэмпирическим методом ССП в базисе 3—21ГФ* с полной оптимизацией геометрич. параметров и послед. уточнением энергетики в базисе 6—31ГФ* проведены расчеты $HP=CH_2$, $FP=CH_2$, $MeP=CH_2$, $HP=CF_2$, $H_3P=CH_2$, $F_3P=CH_2$, $H_3P=CF_2$ и $(Me)_3P=CH_2$. Приведены данные по зарядовому распределению, дипольным моментам, длинам связей и барьерам вращения вокруг P—C связей. Обсуждено влияние природы заместителей у атомов P и C на указанные х-ки. Построены деформационные карты электронных плотностей рассмотренных соединений. Результаты расчетов сравниваются с данными по азотсодержащим аналогам, а также фосфорорг. соединениям «нормальной» валентности.

И. А. Абронин

(H) 10

 $FP=CH_2$ и др.

Х. 1988, 19, № 21



и др.

И. А.

$C_2H_5PH_3$

(Дм. 29616)

1988

11 Л188. Спектры и строение фосфорорганических соединений. Ч. XXXIV. Структуры r_e и r_0 транс- и гауш-этилфосфина. Spectra and structure of organophosphorus compounds. XXXIV. The r_e and r_0 structures of trans and gauche ethylphosphine. Groner P., Johnson R. D., Durig J. R. «J. Chem. Phys.», 1988, 88, № 6, 3456—3464 (англ.)

Исследованы колебательно-вращательные спектры молекул этилфосфина (I) и десяти изотопич. (^{13}C ,

М.А.

ф. 1988, N 11

Д) аналогов I. Идентифицированы полосы переходов в транс- и гошконформациях. Интерпретация полос в спектрах I выполнена с учетом симметрии групп заместителей и величины констант центробежного искажения. Определены параметры равновесных структур r_e и r_0 I на основании рассчитанных значений вращательных постоянных этих молекул. Показано, что наибольшие различия структур транс- и гошизомеров обусловлены неэквивалентностью углов в группе CСР I и связаны с различиями сил отталкивания между атомами Н в составе метильных и фосфинных групп I. Библ. 32. И. В. А.



(М.А.)

от 29 616

1988

1 20 Б1109. Спектры и структуры фосфорорганических соединений. XXXIV. r_s - и r_0 -Структура транс, и гош-этилфосфина. Spectra and structure of organophosphorus compounds. XXXIV. The r_s and r_0 structures of trans and gauche ethylphosphine. Groner P., Johnson R. D., Durig J. R. «J. Chem. Phys.», 1988, 88, № 6, 3456—3464 (англ.)

Проанализированы микроволновые спектры 11 различных изотопомеров молекулы $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PH}_2$, существующей в газе в виде смеси транс- и гош-конформеров. Для обоих конформеров получена r_s - и r_0 -структура. Основные геометрич. параметры (r_0 -структура) для гош- и транс-конформеров, соответственно, равны: C—C 1,5364(23) и 1,5322(21), P—C 1,8643(21) и 1,8617(18) Å, вал. угол C—C—P 110,46(6) и 116,05(5)°. Структуры обоих типов близки друг к другу. Наибольшее отклонение зарегистрировано для длины связи P—C, 0,015 и 0,012 Å ($r_0 - r_s$) для транс- и гош-конформеров, соотв. Различие в геометрич. строении конформеров приписано отталкиванию атомов водорода метильной и фосфинной групп.

В. С. Мاستрюков

X, 1988, 19, № 20

$H_2C=PH\bar{n}$ [om. 29187] 1988

Von Rague Schleyer P,
Kost D.

(D.(P=C))

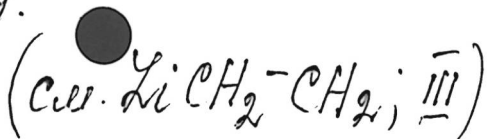
J. Amer. Chem. Soc.,
1988, 110, N7, 2105-
-2109.



1989

Bernardi F., Bottoni A.
et al.

u. n. *J. Mol. Struct. Theochem.*
1989. 183, N 3-4. C. 301-
~ 309.

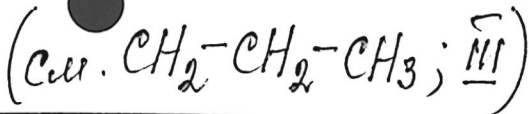




1988

Bernardi Fernando,
Fossey Jacques.

cr. n. J. Mol. Struct. Theochem.
1988. 180. C. 73-93.



CH₃ PPH

1989

Busch T., Schoeller W.W.
et al.

Зеленый. Inorg. Chem. 1989. 28,
серпук. N 24. С. 4334-4340.

(сер. HPPH; III)

CH₂PH (7)

1989

CH₂PH⁺

(AP, 25H)

C=P (2)

110: 46033f Thermochemistry of methylene phosphine: determination of the carbon-phosphorus double bond strength. Chow, James R.; Beaudet, Robert A.; Goldwhite, Harold (Cent. Study Fast Transient Processes, Univ. South. California, Los Angeles, CA 90089-0482 USA). *J. Phys. Chem.* 1989, 93(1), 421-6 (Eng). The ionization potential of CH₂PH and the appearance potential of CH₂PH⁺ from ClCH₂PH₂ have been measured by a mass spectrometer in conjunction with a high-temp. furnace. The ionization potential and the appearance potential were measured to be 10.3 ± 0.2 and 11.0 ± 0.2 eV, resp. From combination of these measurements with thermodyn. ref. data, the heats of formation of CH₂PH⁺ and CH₂PH were calcd. to be 265 ± 5 and 28 ± 7 kcal/mol, resp. Further calcns. obtained the first detn. of the carbon-phosphorus double-bond energy as 101 ± 7 kcal/mol.

C.A. 1989, 110, N 6

C-P-oma (om. 32983)

1989

Мекка

CH₃CH₂PH₂ Durig J.R., Lee M.S.,
Harlan R.F., Little T.S.

спектр, J. Mol. Struct. Theochem.
спектра, 1989, 200, 41-59.
ab initio

расчет спектра and structure
of organophosphorus compounds

Part XVIII. Far-infrared spectra
and ab initio calculations
of ethylphosphine.

$P(CH:CH_2)_3$

1989

(UK)

(110: 181897) Spectra and structure of organophosphorus compounds. XXXV. Raman and infrared spectra, conformational stability, and ab initio calculations of trivinylphosphine. Durig, J. R.; Zhao, Wenyun; Little, T. S. (Dep. Chem., Univ. South Carolina, Columbia, SC 29208 USA). *J. Raman Spectrosc.* 1989, 20(2), 111-17 (Eng). The Raman spectra (10-3600 cm^{-1}) of gaseous, liq., and solid and the IR spectra (30-3600 cm^{-1}) of gaseous and solid $P(CH:CH_2)_3$, were recorded. Qual. depolarization ratios of the Raman lines for the liq. were obtained. From these data ≥ 2 - ≤ 4 conformers are present in the fluid phases; it was not possible to identify specific spectral bands to individual conformers. An ab initio Hartree-Fock gradient calcn. employing the 3-21G* basis set was carried out, and there are 4 different conformers of low energy, i.e. with an energy difference of < 2 kcal mol^{-1} among them. A complete vibrational assignment is proposed based on depolarization values, IR band contours, and group frequencies. The no. of lattice modes in the Raman spectrum of the solid indicate that there are ≥ 2 mols. per primitive cell. The results were compared with the corresponding data for some similar mols.

C.A. 1989, 110, N20

$C_2H_2P^+$

DM 33/99

1989

6 Д141. Структура и энергии изомеров $C_2H_2P^+$.
The structure and energies of $C_2H_2P^+$ isomers / MacLagan Robert G. A. R. // Chem. Phys. Lett.— 1989.— 163, № 4—5.— С. 349—353.— Англ.

М.П.
Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе 6-31ГФ* с учетом корреляции электронов в четвертом порядке теории возмущений Меллера—Плессета исследовано электронное строение 4-х синглетных и 1-го триплетного изомера $C_2H_2P^+$ (I). Для синглетного состояния оптимальной оказывается плоская симметричная циклич. структура с длинами связей C—C, C—P и C—H 1,350; 1,728 и 1,073 Å и углами C—C—H 143,8°. В триплетном состоянии происходит размыкание цикла и образование почти перпендикулярной группировки C—C—P. Показано, что реакция C_2H_2 с PH_k , $k=1, 2$ с образованием I является экзотермичной. Отмечено, что аналогичные циклич. структуры обнаружены для $C_2H_2N^+$ и C_2H_2Si . Также рассчитаны колебательные частоты и вращательные постоянные.

ср. 1990, № 6

В. Л. Лебедев

[Om. 31873]

1989

$H_2C=CH-Ph_2$
внутрен. трансен.,
ab initio
расчет

Zuev M.B., Naumov
V.A.,

J. Mol. Struct. Theochem.
1989, 187, 191-197.

H₂ CPH

(DM 35182)

1990

Curtiss L.A., Jones Ch., et al.,

J. Chem. Phys., 1990, 93,
N4, 2537-2545.

meopen.
pacrem

Gaussian-1 theory of molecular energies for second-row compounds.

СН₂РСН₂

1990

17 Б1150. Структура, барьеры внутреннего вращения, колебательные частоты и термодинамические функции радикалов CH_2CH_2 , CHF_2CH_2 и CF_3CH_2 . Изучение неэмпирическими методами. Structures, barriers for internal rotation, vibrational frequencies, and thermodynamic functions of CH_2FCH_2 , CHF_2CH_2 , and CF_3CH_2 radicals: An ab initio study Chen Yonghua, Rauk Arvi, Tschuikow-Roux E. // J. Chem. Phys.— 1990.— 93, № 9. — С. 6620—6629.— Англ.

М.П., Кр.

Методом НХФ в базисе 6-31ГФ* рассчитана равновесная геометрия и локализованы точки перевала на ПТ внутр. вращения радикалов $\text{CH}_2\text{РСН}_2$, CHF_2CH_2 и CF_3CH_2 . Энергия корреляции электронов уточнялась в этих точках методом НМП2/6-311ГФ**//6-31ГФ*. Рассчитаны гармонич. колебат. частоты и моменты инерции, а на их основе в приближении гармонич. осциллятора и жесткого ротатора — энтальпии, свободные энергии и теплоемкости как ф-ции т-ры. Теплота об-

(12)

х. 1991, № 17

разования CF_3CH_2 составила $-124,14$ ккал/моль (эксперим. $-123 \pm 1,2$ ккал/моль); CH_2FCH_2 $-10,65$ ккал/моль; CHF_2CH_2 $-66,26$ ккал/моль (эксперим. отсутствуют). ПТ внутр. вращения имеет 3 минимума, кроме CF_3CH_2 , в к-ром найден только один. Внутр. вращение во всех радикалах почти свободно, а неплоскость группы CH_2 не сильно зависит от замещения фтором в метильной группе, что отличается от аналогичных показателей, полученных авторами при исследовании радикалов $\text{CH}_3\text{CH}_x\text{F}_y$ (см. // J. Chem. Phys.— 1990.— 93.— С. 1187). Библ. 33. В. А. Болотин



H₂CP

[OM-35812]

1990

HCPH⁺

Maclagan R. G. A. R.,

J. Phys. Chem. 1990, 94,
3373-3376.

mepp

panem A Theoretical Study of the
proton Affinities of some
phosphorus compounds.

$(CH_3)_3P$

1990

| 113: 13964u Vibrational spectrum and harmonic force field of trimethylphosphine. McKean, D. C.; McQuillan, G. P.; Murphy, W. F.; Zerbetto, F. (Dep. Chem., Univ. Aberdeen, Aberdeen, UK AB9 2UE). *J. Phys. Chem.* 1990, 94(12), 4820-31 (Eng). IR and Raman spectra are reported for the isotopic species Me_3P-d_0 , $-d_3$, $-d_6$, and $-d_9$, including ^{13}C frequency shifts for the $-d_0$, $-d_6$, and $-d_9$ isotopomers. Fermi resonances affect a no. of bands; these cases were analyzed to obtain unperturbed fundamental frequencies. The a_2 and c torsional frequencies in the gas phase for the $-d_0$ species were predicted from combination and difference band information. The mol. geometry and harmonic force field were calcd. ab initio by using a 6-31G** basis set, and the force field was fit to the harmonized ^{12}C frequency data by use of using 10 independent scale factors. This force field predicts most of the ^{13}C frequency shifts, and assists the assignment of asym. Me group deformation and Me group rocking modes. The fit to all obsd. frequencies was improved by varying 20 diagonal force consts. and 11 off-diagonal ones, to yield a final force field.

Улз у Пармат-
чекмат, Vi,
Cul. носмолл

C.A. 1990, 113, 42



1991

24 Б1352. Микроволновый спектр, структура, дипольный момент и возбужденные состояния $(\text{CH}_3)_3\text{CCP}$. Microwave spectrum, structure, dipole moment and excited states of $(\text{CH}_3)_3\text{CCP}$ / Couch A. D., Cox A. P. // J. Chem. Soc. Faraday Trans.— 1991.— 87, № 1.— С. 9—13.— Англ.

На штарковском микроволновом (МВ) спектрометре в области частот 9—40 ГГц с точностью 0,05 МГц с применением метода РЧ—МВ двойного резонанса измерены вращат. спектры четырех изотопомеров $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$ (I), $(\text{CH}_3)_3\text{C}-^{13}\text{C}\equiv\text{P}$, $(\text{CH}_3)_3^{13}\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$ и $(^{13}\text{CH}_3)(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$ в основном и для I в двух возбужденных колебат. состояниях. Анализ МВ-спектров выполнен с учетом квартичного центробежного искажения и удвоения l-типа. Для I в приближении модели симм. волчка определена вращат. постоянная $B = 1653,7511(8)$ МГц и полный дипольный момент $\mu = 1,4861(30)\text{D}$. При ряде допущений определена возможная усредненная структура I, к-рая согласуется с известными данными для родственных молекул.

С. Н. Мурзин

М.Н.

X. 1991, № 24

(HCP)₂

1991

114: 195167n The infrared spectrum of the methylidynephosphine dimer, (HCP)₂. Crow, John Simon; De Almeida, Wagner B. (Dep. Theor. Chem., Univ. Sydney, Sydney, 2006 Australia). *Chem. Phys. Lett.* 1991, 177(6), 517-20 (Eng). Ab initio geometries, IR frequencies and intensities for the HCP dimer are reported. Two levels of theory were used, RHF (RHF) and Møller-Plesset 2nd-order perturbation theory (MP2). Significant redn. of the intermol. distance is found between the RHF and MP2 optimizations. At the MP2 level, only one dimer, the "T" shaped, is found to be a min. The IR frequencies and intensities exhibit the typical characteristics of a weakly interacting system, which along with the MP2 zero-point dissocn. energy of -3.5 kJ mol⁻¹, classes this dimer as a van der Waals complex.

UK-chem

M. A.

C. A. 1991, 114, n 20

PMe_3

1991

Edwards A. H.,

M. N.

J. Chem. Phys. 1991.

94, NY. C. 2894-2905.

(C. N. $\bullet$ NH_3 ; III)

H_2PC

1991

структура,

Di в 3^x -ниж-
них электр.
состоян.

расчет.

Hoffmann Mark R.,
Kuhler Kathleen.

J. Chem. Phys. 1991,
94 (12, Pt. 1), 8029-39.

(Cii. ● H_2PN ; III)

1991

$C_2H_5PH_2$
 $C_2H_5PD_2$
i- $C_3H_7PH_2$
i- $C_3H_7PD_2$

Abstract
 not needed

115: 289855h Transference of force constants of phosphororganic compounds. Vibrational spectra and potential fields of ethyl- and isopropylphosphines. Katsyuba, S. A.; Shcheda, V. N.; Shagidullin, R. R. (Inst. Org. Fiz. Khim. im. Arbuzova, Kazan, USSR). *Zh. Prikl. Spektrosk.* 1991, 55(4), 547-52 (Russ). An inverse spectral problem was solved for the $C_2H_5PH_2$, $C_2H_5PD_2$, *i*- $C_3H_7PH_2$, *i*- $C_3H_7PD_2$ mols. The previously published interpretation of vibrational spectra is improved. Force fields of the mols. are dependent on their conformations. For the RPH_2 and RPD_2 mols. $K_{PH(O)P} = 0.211\sigma^* + 5.140$, and $K_{PC} = 0.394\sigma^* + 4.469$, where σ^* are Taft's consts. of the R-moiety, and K are force consts. (in 10^6 cm^{-2}). Other force field parameters of the CPH_2 -fragment are practically independent of the R-moiety structure.

C.A. 1991, 115, N 26.

$C_2H_5-PH_2$

и др.

1991

4 Д97. Переносимость силовых постоянных фосфор-органических соединений. Колебательные спектры и потенциальные поля этил- и изопропилфосфинов / Кацюба С. А., Шегеда В. Н., Шагидуллин Р. Р. // Ж. прикл. спектроскопии.— 1991.— 55, № 4.— С. 547—552.— Рез. англ.

Решена обратная спектральная задача для молекул $C_2H_5PH_2$, $C_2H_5PD_2$, $i-C_3H_7PH_2$, $i-C_3H_7PD_2$. Исправлена и уточнена эмпирич. интерпретация их колебательных спектров. Обнаружена зависимость потенц. поля молекул от конформации. Показано, что для молекул ряда алкилфосфинов RPH_2 существует связь между величинами силовых постоянных K_{PH} и K_{PS} и σ^* -константами Тафта алкильных радикалов R: $K_{PH} = 0,211\sigma^* + 5,140$, $K_{PS} = 0,394\sigma^* + 4,469$. Прочие параметры потенц. поля фрагмента CPH_2 практически не зависят от строения алкильного радикала.

М.П.

ср. 1992, № 4

$(C_2H_5)_3P$

1992

118: 156923z Transfer of force constants of phosphorus organic compounds. The normal-coordinate analysis of triethylphosphine spectra. Katsyuba, S. A.; Shegeda, V. N.; Sharidullin, R. R. (Inst. Org. Fiz. Khim. im. A. E. Arbuzova, Kazan, Russia). *Zh. Prikl. Spektrosk.* 1992, 57(5-6), 455-9 (Russ). An assumption is made that the properties of potential fields of RR_3R_3P mols. resemble ones of the previously studied RPH_3 mols. An approach to evaluation of the force const. of the $(C_2H_5)_3P$ mol. based on the above assumption gives good agreement between the theor. predicted vibrational spectra of the mol. and the expt. The assignment of the bands, obsd. in the vibrational spectra of triethylphosphine, to three conformers of the mol. is made. An inverse vibrational problem for the $(CH_3)_3P$ mol. is solved.

Uul. NOCM.
Pi

C. A. 1993, 118, N 16



1992

Koelme Ch.,



Ochsenfeld Ch.,

et al.

Сейректуры.

параментры,

V

Theor. Chim. Acta

1992, 82(3-4), 271-

-284.

(сч. NH_3 ; III)

(HCP)₂

1992

116: 136624c (HCP)₂ isomeric system: coexistence of T-shaped and linear structures. Slanina, Zdeněk; De Almeida, Wagner B.; Crow, John Simon (Max-Planck-Inst. Chem., Mainz, Germany). *THEOCHEM* 1992, 85, 357-61 (Eng). The (HCP)₂ is treated as a system composed of two local min., as indicated in recent ab initio calculations. The T-shaped structure is deeper in potential energy than the linear isomer. Rotational-vibrational motions considered in terms of partitions can however reverse the stability order. The relative-stability interchange takes place at a temp. of either 49 or 145 K. depending on energy values applied.

структура,
стабильность,
теор. расчет

C.A. 1992, 116, N 14

(HPC)₂

1992

6 Д82. Изомерная система (HCP)₂: сосуществование Т-образной и линейной структур. (HPC)₂ isomeric system: coexistence of T-shaped and linear structures / Slanina Zdeněk, De Almeida Wagner B., Craw John Simon // J. Mol. Struct. Theochem.— 1992.— 253.— С. 357—361.— Англ.

На основании данных проведенных ранее (см. / Craw S. et al. // Chem. Phys. Lett.— 1991.— 177, С. 517) расчетов димера (HCP)₂ ограниченным методом Хартри—Фока (ОХФ) и с учетом корреляции электронов во втором порядке теории возмущений Миллера—Плессета (МП2) проанализирована т-рная зависимость для соотношения Т-образного (более стабильного) и линейного изомеров. В обоих расчетах использовался базис 6-31ГФ**, геометрия, полученная по МП2, гармонические колебательные частоты, полученные по ОХФ, и два набора энергий (ОХФ и МП2). Анализ колебательно-вращательных движений с помощью функций распределения показал, что относит. стабильность может менять знак при т-рах 49 и 105 К для энергий, рассчитанных по ОХФ и МП2 соответственно.

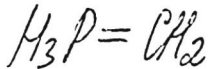
М.П.

ф. 1992, № 6

PCH_2 Schoeller W.W., Busch T. 1994

(Fe)
ab initio THEOCHEM 1994,
119 (1), 27-40.

($\text{C}_{\text{ref.}} \bullet NCH_2$; III)



1995

6 Б174. Природа и прочность «двойной» связи $\lambda^5\text{-P}=\text{C}$. Nature and strength of the $\lambda^5\text{-P}=\text{C}$ «double» bond / Nyulászi László, Veszprémi Tamás, Réffy József // J. Phys. Chem. .— 1995 .— 99 , № 25 .— С. 10142—10146 .— Англ.

На основании неэмпирич. расчетов в базисе 6-311ГФ** с учетом электронной корреляции в рамках МП4 и поправок на нулевые колебания показано, что прочность «второй» связи в $\text{H}_3\text{P}=\text{CH}_2$ (I) равна 33,7—38,4 ккал/моль, что сравнимо со значениями, полученными для связи $\lambda^5\text{-P}=\text{C}$ (38—49 ккал/моль) и объясняет близость длин этих связей. Барьер вращения для I, рассчитанный в большем базисе с учетом КВ, найден равным 0,9 ккал/моль. Отмечено, что такое низкое значение является следствием сходных прочностей «второй» связи для обоих поворотных изомеров. Библ. 45.

Н. Л.



X. 1996, № 6.

И. Л.

PCF₃

OT 38629

1996

126: 191200t A theoretical study of singlet and triplet phosphinidenes PAX_3 ($A = C, Si$; $X = H, F$) and their rearrangement to phosphathenes $XPAX_2$. Chaquin, Patrick; Gherbi, Amel; Masure, Daniel; Sevin, Alain (Lab. Chimie Theorique CNRS, Univ. Pierre Marie Curie, F-75252 Paris, Fr.). *THEOCHEM* 1996, 369, 85-92 (Eng), Elsevier. Calcd. (MP4/6-31G**//MP2/6-31G** and/or CAS-SCF/6-31G**) energies and equil. geometries of the lowest triplet and singlet states of phosphinidenes PAX_3 ($A = C, Si$; $X = H, F$) and phosphathenes $XP=AX_2$ are reported. As previously noted for PCH_3 , singlet phosphinidenes exhibit a slight C_s distortion from C_{3v} symmetry; the triplet-singlet sepn. is rather insensitive to the nature of the substituent. For phosphathenes, of C_s symmetry, the singlet-triplet sepn. reflects the strength of the π -bond and drops to 14.1 kcal mol⁻¹ for

$FPSiF_2$. Singlet phosphathene is the min. on the corresponding PES, except for $PSiF_3$, for which both triplet and singlet phosphinidenes are found below singlet phosphathene. The transition states for the phosphinidene-phosphathene transpositions have been detd. as well as the singlet and triplet states. $PSiH_3$ is expected to undergo a fast transposition. For both compds., fluorine substitution significantly raises the transposition barrier.

Теория и
структура
и энергии
триплет-к
синглет.
состояний

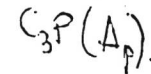
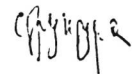
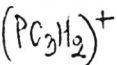
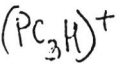


43

С.А. 1997, 126, N 14

PCF₃, PSiH₃, PSiF₃

1996



125: 233063n Theoretical Studies of Possible Processes for the Interstellar Production of Phosphorus Compounds: The Reaction of P^+ with C_3H_2 . del Rio, Emma; Barrientos, Carmen; Largo, Antonio (Facultad de Quimica, Universidad de Oviedo, Oviedo, Spain 33006). *J. Phys. Chem.* 1996, 100(35), 14643-14650 (Eng). An ab initio study of the $(PC_3H)^+$ and $(PC_3H_2)^+$ species was carried out. Geometries for the different isomers are reported at the MP2/6-31G* level, whereas relative energies were computed at the MP4/6-311G** level. The authors' calcns. predict that the global min. of the $(PC_3H)^+$ system is a linear isomer ($^2\Pi$ electronic state), followed in stability order by a rhomboidal structure (2B_1 electronic state) which lies -15.8 kcal/mol higher in energy. The authors predict very high proton affinities for linear C_3P and rhomboidal C_3P : 222.4 and 220 kcal/mol, resp. The lowest-lying $(PC_3H_2)^+$ triplet state is a three-membered ring, 3A_2 electronic state, which can be viewed as the ion-mol. complex formed by the interaction of P^+ which can be viewed as the ion-mol. complex formed by the interaction of P^+

CA 1996, 125, 118

with the unique C atom of cyclopropenylidene ($c\text{-C}_3\text{H}_2$). The species formed by the interaction of P^+ with vinylidenecarbene ($l\text{-C}_3\text{H}_2$) lies only 9 kcal/mol higher in energy. In the case of the reaction of P^+ with $c\text{-C}_3\text{H}_2$ charge transfer is a competitive process. In fact, since the ionization potential of $c\text{-C}_3\text{H}_2$ is lower than that of P, the reaction in the interstellar medium is more likely to be initiated by $\text{P} + c\text{-C}_3\text{H}_2^+$. In that case, only prodn. of a four-membered ring PC_3H^+ species should be feasible, since it is an exothermic and barrier-free process. For the reaction of P^+ with $l\text{-C}_3\text{H}_2$ the prodn. of linear PC_3H^+ is exothermic by 62 kcal/mol, whereas formation of a three-membered ring PC_3H^+ species with an exocyclic C is exothermic by -11.5 kcal/mol. Both processes seem to proceed without activation barrier. Therefore, the reactions of P with $c\text{-C}_3\text{H}_2^+$ and of P^+ with $l\text{-C}_3\text{H}_2$ are feasible in the interstellar medium and consequently possible sources of precursors of C_3P in space.

F: (CH₂)₂(PH₂)₂

P: 3

97.13B177. Изучение структуры и конформационных свойств 1,2-дифосфиноэтана с помощью микроволновой спектроскопии и неэмпирических расчетов. Structural and conformational properties of 1,2-diphosphinoethane as studied by microwave spectroscopy and ab initio calculations / Marstokk K.-M., Mollendal Harald // Acta chem. scand. - 1996. - 50, N 10. - С. 875-884. - Англ.

С помощью микроволновой спектроскопии (11,0-38,0 ГГц, около -40 °С) изучен 1,2-дифосфиноэтан. Обнаружено сосуществование нескольких конформеров и оценена их относительная стабильность. Полученные результаты интерпретированы на основании данных неэмпирич. расчетов в базисе 6-31ГФ{*}{*} с учетом электронной корреляции в рамках МП2. В согласии с представлениями о гош-эффекте, наиболее выгодными оказываются гош-конформации фрагмента P-C-C-P.

1996

РМХ 1997

1996

F: CH₃P

P: 3

913Б169. Изучение свойств соединений фосфора методом функционала плотности. CH[3]P как тестовый пример. Properties of phosphorus compounds by density functional theory: CH[3]P species as a test case / Nguyen Minh Tho, Creve Steven, Vanquickenborne Luc G. // J. Chem. Phys. - 1996. - 105, N 5. - С. 1922-1932. - Англ.

Неэмпирическим методом ССП и методами функционала плотности в базисах до 6-311++ГФ(3df, 3pd) с учетом электронной корреляции в разных схемах исследовано электронное строение различных изомеров CH[3]P, а также потенциальные поверхности изомеризации и перегруппировок. Обнаружено, что метод функционала плотности в ряде случаев приводит к неверным результатам.



РМХ 1997

Примечание

1996

/ 125: 180027v Vibrational analysis and normal coordinate analysis of trimethylphosphine. Píkl, R.; Fickert, C.; Kiefer, W. (Inst.

Phys. Chem., Univ. Wuerzburg, D-97070 Wuerzburg, Germany). *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1996, 355(3-4), 351-353 (Eng). Raman spectra of trimethylphosphine (PMe_3) as liq. were recorded with parallel and perpendicular polarization. Vibrational assignments are given by a normal coordinate anal. The skeletal modes of the P-C-core and their interactions with the Me groups, its force field and potential energy distribution are discussed.

(CKP)

C.A. 1996, 125, N14

✓1996

F: P(CH₃)₃

P: 3

18Б145. Изучение [распределения] электронной плотности для ВЗМО PH[3], PF[3] и P(CH[3])[3] методами спектроскопии углового момента электрона и квантово-химического расчета в приближениях Хартри - Фока, конфигурационного взаимодействия (в варианте MRSD-CI) и функционала плотности. Studies of the electron density in the highest occupied molecular orbitals of PH[3], PF[3] and P(CH[3])[3] by electron momentum spectroscopy and Hartree-Fock, MRSD-CI and DFT calculations / Rolke J., Brion C. E. // Chem. Phys. - 207, 1. - С. 173-192. - Англ.

HCCP (Om. 38766)

1997

Imtiaz K. Ahmad,
et al.,

M.N. J. Chem. Phys., 1997,
107(5), 1301- 1307



CaH₃P

[Vm. 39732]

1998

Mostafa Chentit, Helena
Sidorenkova et al.,

u.n. g. Phys. Chem. 1998,
102, 10469 - 10475

CH₂P

[Om. 39912]

1999

148 creker

Shuji Saito et al.,

(²B₂) g. Chem. Phys., 1999,
111, N 17, 7916 - 7920

F: HC3P

P: 3

132:186904

HC3

P: results of coupled cluster calculations.

Botschwina, P.; Merzliak, T.; Schulz, B.;
Heyl, A. Institut für Physikalische Chemie,
Universität Göttingen Göttingen D-37077, Germany

J. Mol. Struct., 517- 518, 301-306 (English)
2000 From CCSD(T) calcns., an accurate equil.
geometry (uncertainties in bond lengths: ~ 0.0005 Å)
was established for linear HC3P. The CP equil.
length is 1.5515 Å and slightly longer than in HCP.
Harmonic vibrational wavenos., vibration-rotation
coupling consts., and l-type doubling consts are
reported. Accurate ground-state rotational consts.
are predicted for substituted species.

C.A. 2000, 132

MC₃P

[Om. 40223]

2000

mm-wave. Luca Bizzocchi, Claudio
Degli Esposti et al.,

chem. Phys. Lett.,
cm-pr 2000, 319, 411-417
p. no cm.

Millimeter-wave spectroscopy
of MC₃P isotomers and

~~43~~ [19-40223]

coupled-cluster calculations:
the molecular structure
of phosphatidyne.

HCCCP

2001

134: 214298n Submillimeter-Wave Spectroscopy of Phosphaalkynes: HCCCP, NCCP, HCP, and DCP. Bizzocchi, Luca; Thorwirth, Sven; Müller, Holger S. P.; Lewen, Frank; Winnewisser, Gisbert (Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", I-40126 Bologna, Italy). *J. Mol. Spectrosc.* 2001, 205(1), 110-116 (Eng), Academic Press. The submillimeter-wave rotational spectra of the unstable phosphorus-bearing mols. HCCCP (phosphabutadiyne) and NCCP (C-cyanophosphaethyne) have been investigated in selected frequency regions between 490 and 815 GHz using the Cologne Terahertz Spectrometer. Both mols. were studied in their ground vibrational states. Addnl., vibrational satellites within the bending states $v_4 = 1$ and $v_5 = 1$ were recorded for NCCP. Furthermore, the ground state rotational spectra of the ^{13}C and ^{15}N isotopomers of NCCP were detected in natural abundance. The new measurements allowed an evaluation of the sextic centrifugal distortion consts. for each isotopomer and vibrational state investigated. The pyrolysis reactions, through which HCCCP and NCCP were produced in situ, also yielded phosphaehtyne, HCP, as a byproduct. Some transitions of HCP and DCP were recorded in their ground vibrational states along with $v_2 = 1$ vibrational satellites of the former. (c) 2001 Academic Press.

(CYP NCCP · CACCP)

Δ (+2)

C. A. 2001, 134, N15

HCCCP

2001

(H H CCCCMP)

134: 214308r Millimeter-Wave Spectroscopy of HCCCP in Excited Vibrational States. Bizzocchi, L.; Degli Esposti, C.; Dore, L.; Cazzoli, G. (Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", Università di Bologna, 40126 Bologna, Italy). *J. Mol. Spectrosc.* 2001, 205(1), 164-172 (Eng), Academic Press. The rotational spectra of the unstable HCCCP mol. have been investigated in the millimeter-wave region for the main excited vibrational states which lie below 1000 cm^{-1} , namely ν_4 (C-C stretch), ν_5 (HCC bend), ν_6 (CCC bend), ν_7 (CCP bend), $2\nu_6$, $2\nu_7$, $3\nu_7$, $4\nu_7$, $\nu_5+\nu_7$, and $\nu_6+\nu_7$. l-Type resonance effects have been taken into account in the anal. of the spectra, so that the values of the anharmonicity consts. $x_{L(66)}$, $x_{L(77)}$, $x_{L(57)}$, and $x_{L(67)}$ could be detd. The anharmonic interactions which couple the ν_4 state with $\nu_6+\nu_7$, $2\nu_6$, and $4\nu_7$ have been also considered, yielding the unperturbed value of the α_4 vibration-rotation coupling const. (c) 2001 Academic Press.

C.A. 2001, 134, N15

H CCP

2001

сmp-ра и
сmp-уаи.
в нуклеонах
и. соствит.
мед. парет

134: 152881m Is HCCP linear, bent or cyclic? Structures and energies of its low-lying states. Boo, B. H.; Liu, Z.; Lee, S. Y. (Department of Chemistry, Chungnam National University, Taejon, 305-764 S. Korea). *THEOCHEM* 2001, 536(2-3), 123-132 (Eng), Elsevier Science B.V. Ab initio and d. functional theory (DFT) calcns. have been carried out to predict the structures and to est. the energies of the low-lying states of HCCP. The geometrical parameters, harmonic vibrational frequencies, IR intensities, dipole moments and rotational const. of the energetically favorable isomers have been estd. with the (U)HF, (U)MP2, ROHF, CAS(2,2) and DFT methods using the 6-31G* [(U)HF, ROHF and CAS(2,2)], 6-31G(2df,p): (UHF), cc-pVDZ [(U)MP2] and cc-pVTZ-[(U)MP2 and DFT] basis sets. At the B3LYP/cc-pVTZ geometries, single point energy calcns. were performed in the same basis set at the CISD (single and double excitation CI) and the CCSD(T) (coupled-cluster with all single and double substitutions, and a quasi-perturbative est. for the

C-A. 2001, 134, N11

effect of connected triple excitations) higher levels of theory. Linear HCCP ($^3\Sigma^-$) is found to be the global min. at all the theor. levels used. The second most stable isomer with a $^1A'$ electronic state is predicted to have a cyclic CCP structure in which the hydrogen atom is attached to the carbon atom. This state lies 18 and 14 kcal/mol above the triplet linear HCCP at the CISD and CCSD(T) levels, resp. However, the other isomer of which hydrogen atom is attached to the phosphorous atom (CCPH, $^1A'$) is found to be much higher in energy than the ground state by 45 and 39 kcal/mol, resp.

2001

F: HCCP

P: 3

134:371991 Theoretical study of the electronic structure of XCCP molecules (X = H, F, Cl, Br, I): carbene vs. phosphinidene.

Hajgato, Balazs; Veszpremi, Tamas; Tho Nguyen, Minh. Department of Chemistry, University of Leuven, Louvain, Belg. Phys. Chem. Chem. Phys. (2001), 3(6), 895-900. in English.

The mol. and electronic structures of XCCP mols., with X = H, F, Cl, Br and I, were investigated using both unrestricted and restricted CCSD(T), CASSCF/CASPT2 and B3LYP methods, with basis sets up to 6-311++G(3df,2p) and cc-pVTZ. These mols. possess two distinct types of electronic structure, namely phosphinidene and

carbene. The triplet phosphinidene is clearly favored over the singlet carbene. In the ethynyl-phosphinidene ($X-C\equiv C-P$) framework, both triplet and open-shell singlet states feature a linear geometry ($3\Sigma^-$); the corresponding singlet-triplet energy gaps vary from 70 to 80 kJ mol⁻¹. Except for the closed-shell singlet of HCCP which is also linear, the phosphaeethynyl-halocarbenes ($X-C-C\equiv P$) are characterized by a bent form ($1A'$) with rather small barriers to linearity. The std. heats of formation ($\Delta_f H^\circ$ at 298.15 K) of the triplet phosphinidenes are as follows (values in kJ mol⁻¹): HCC-P, 421; FCC-P, 292; ClCC-P, 420; BrCC-P, 465; and ICC-P, 569.

C₇₀PH

2001

структура,
стабильн.,
тип. разл.

135: 322953b Theoretical studies on the structures and stabilities of various possible isomers of C₇₀PH. Xia, Shu-Wei; Shang, Zhen-Feng; Chen, Lan; Pan, Yin-Ming; Zhao, Xue-Zhuang; Tang, Au-China (Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, Peop. Rep. China 300071). *Jiegou Huaxue* 2001, 20(4), 278-285 (Ch), Jiegou Huaxue Bianji Weiyuanhui. The structures and stabilities of 12 possible isomers of C₇₀PH were studied by using the semi-empirical AM1, PM3 and MNDO methods. The calcn. results indicate that there are three 6-6 closed isomers and one 6-6 opened isomer in which the -PH group is added to non-equatorial and equatorial 6-6 bonds, resp. Each of the four 6-5 adducts has both closed and opened structures in which one 6-5 closed and three 6-5 opened structures are more stable when the -PH group is added to one 6-5 double bond and three 6-5 single bonds, resp. Among all the closed isomers, the structure of C₇₀PH in which the -PH group is added to the 6-6 bonds at the pole of C₇₀ is the most stable. The open structure is more stable when the -PH group is added to the equatorial 6-6 bonds.

C. A. 2001, 135, N22