

PO₃

III-1196

2_{ij} (NO_3 , CO_3 , PO_3 , SO_3 , BO_3 , BCl_3 , BBr_3 ,
 BF_3 , AlCl_3) 1955

Venkateswarlu K., Sundaram S.

J. Chem. Phys., 1955, 23, N 12, 2368-
2369 (cont)

Evaluation of force constants from
raman effect data. Part 2. Molecules and
radicals of the planar XY_3 type.

PX, 1956, 53654

PO₃⁻

1961

10 B295. ЭПР и структура ионных радикалов PO₃⁻.
Horsfield A., Morton J. R., Whiffen D. H.
Electron spin resonance and structure of the ionic radical, PO₃⁻. «Molec. Phys.», 1961, 4, № 6, 475—480 (англ.)

Показано, что ионные радикалы могут быть получены действием γ -лучей на пентагидратдинатрий ортофосфата. Сверхтонкое расщепление, обусловленное ядрами P³¹, составило 1967, 1514 и 1513 Мгц. Эти данные согласуются с пирамидальной структурой иона OPO, имеющей угол 110°.

РЖР 1962

10 B 295

PO₃^{•-}
 $\angle OPO = 110^\circ$

Electron spin resonance and structure of the ionic radical, $\cdot PO_3^{•-}$. A. Horsfield, J. R. Morton, and D. H. Whiffen (Natl. Phys. Lab., Teddington, Engl.). *Mol. Phys.* 4, 475-80 (1961).—Irradiation of a single crystal of $Na_2HPO_4 \cdot 5H_2O$ with 1-m.e.v. γ -rays yields the above ionic radical. The data correspond to a P hybridization of $s^{0.95}p^{3.05}$ for the unpaired electron orbital. Assuming C_{3v} symmetry, this gives an OPO bond angle of 110° . W. G. Rothschild

C.A. 1962, 56, 10
 10928a

BF_3 , AlCl_3 , PO_3^{3-} (cyclic neg.) | 1962
2993-III

Rajalakshmi K. V.

ecb
Camp

Current Sci. (India), 1962, 31, 329.

Urey-Bradley force field for
planar XY_3 molecules.

ecb
an

10

+ 4

CA, 1963, 58, 5762076

1963

3835



Steger E., Martin K.
Z. anorg. und allgem. Chem., 1965,
223, N 3-4, 1008-1131

Schwingenspectrum and ...

J

PO 3-
3

Srinivasacharya K. S., 1965
Santhamma C.

ν_i

J. Molec. Spectrosc., 15, n 4, 435

силовые
посл.

Средние амплитуды
колебаний, эффекты со-
кращения и коэффициенты
Корню ● мса в мс-

как симметричных мо-
лекулах и ионах типа

NH_3 :

(см. BF_3) III

PO_3^{3-}

[A-700]

1968

молекула
структ.

гр. атом.
координат

Nagarkar B.

Indian J. Pure and
Appl. Phys. 1968,

● 4 (12), 456-60

$(OH)PO_3^{2-}$

Müller H.,
Nagarajan G.

1987

ν_i

Z. anorgan. und allgem.
Chem., 349, n 1-2, 87-91.

см. пост. Средние колебательные
амплитуды в раунтовых
полах и мембранах Ти-

на ZXY_3 с симметрией

C_{3v} :

(см. $SP0_3^{3-}$)

ν_i , cm. ν_{as} (BO_3 , PO_3 , SO_3 , BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , BI_3 , AlCl_3 , VO_3^- , CO_3^{--}) 1769
V6634

Thiruganasambandam P, Srinivasan G.

J. Chem. Phys., 1969, 50, no. 6, 2467-2475 (am)

Molecular force constants. I Planar
 XY_3 molecules.

Pr Xuu, 1969, 20551

10

18

6 V3

PO_3^-

McAlloon B. Y.
Perkins P. G.

1971

кв.-мех
расчет

Theor. chim. acta,
1971, 22, n 3, 304.

$(Cu.H_3PO_4)^-$

PH_2 , PF_2 , PCL_2 , PF^+ , PCL^- , PF_4 ,
 PCL_4 , PO_2 , PO_3^{2-} , PO_3 , HPO_2 , FPO_2^- (кб. мех. парем) 1972

Kilcast D., Thomson C., XIII 2051

J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2,
1972, 68 (Pt. 3), 435-43 (англ.)

Complete neglect of differential
overlap (CNDO) calculations on
small radicals containing phos-
phorus.

10

16

CA, 1972, 76, N16, 90277s

PO_3^{2-}

1973

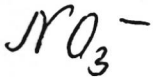
Khasanov R. A.
Nizamutdinov N. M.

Кб. мх.
раств.

Sostav Strukt
Svoista Minr, 1973,
57-68 (Russ)

(see PO_2 ; III)

1977

Кв. мех.
расчет(+1) $\boxtimes$ X. 1977
N16

16 Б36. Изучение методом молекулярных орбиталей мономерного метафосфата. Поверхности плотности граничных орбиталей, как метод оценки реакционной способности. Loew Leslie M., MacArthur William R. A molecular orbital study of monomeric metaphosphate. Density surfaces of frontier orbitals as a tool in assessing reactivity. «J. Amer. Chem. Soc.», 1977, 99, № 4, 1019—1025 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе сгруппированных гауссовых ф-ций (6 s, 3p, 1d), (3s, 2 p, 1d) и (3s, 2p) для атомов P, N и O соотв., полуэмпирич. методом ССП в приближении ППДП/2 и расширенным методом МО Хюккеля рассчитаны ионы PO_3^- (I) и NO_3^- (II). Неэмпирич. расчет I проведен с одновременной оптимизацией расстояний $R(\text{P}-\text{O})$ и показателя экспоненты d-АО атома P. Оптимальному значению показателя экспоненты 0,34 отвечает $R(\text{P}-\text{O})$ 1,543 Å, тогда как расчет в базисе, не включающем d-АО, привел к значению 1,595 Å. Анализ заселенностей по Малликену свидетельствует о существенной роли

$2p-3d$ π -связывания в I, в отличие от II, и об ослаблении $2p-3p$ π -связи в I по сравнению с $2p-2p$ π -связью в II. Характерной чертой электронного строения I является наличие низко лежащей вакантной МО σ -типа, близко отстоящей от низшей вакантной МО (НВМО) π -типа. Эта особенность электронного строения I, не имеющая аналога в II, является существенной для понимания различий в реакц. способности I и II по отношению к электрофильным агентам. Указанные различия обсуждены также с помощью построенных поверхностей постоянной электронной плотности двух первых НВМО I и II. Полученные качеств. выводы об электронном строении I и II остаются справедливыми и при переходе к результатам полуэмпирич. расчетов.

В. Фаустов

PO₃⁻Kb. Mex.
pacer

§6: 111387b A molecular orbital study of monomeric metaphosphate. Density surfaces of frontier orbitals as a tool in assessing reactivity. Loew, Leslie M.; MacArthur, William R. (Dep. Chem., State Univ. New York, Binghamton, N. Y.). *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99(4), 1019-25 (Eng). The geometry, bonding, charge distribution and reactivity of monomeric metaphosphate, a unique anionic Lewis acid, are explored with ab initio and semiempirical MO calcs. Comparison with calcs. on the isostructural and congeneric nitrate anion places many of these features in perspective. Among the key findings are: (1) a large contribution from 2p-3d π bonding effects not only the P-O overlap population but also the bond length; (2) 2p-3p π bonding is significantly (but not drastically) diminished in PO₃⁻ relative to 2p-2p π bonding in NO₃⁻; (3) the electrophilic reactivity of this unstable intermediate may be ascribed to the presence of a low-lying unoccupied acceptor orbital of σ symmetry which is nearly degenerate with the usual π^* MO. Isodensity surface plots and plots of d. in a plane are presented for the acceptor orbitals of PO₃⁻ and NO₃⁻; these allow a thorough qual. perturbation theory anal. of their relative reactivities. Extensions of this anal. to other systems are suggested.

C.A. 1977, 86 N16

PO_3^-

Common 8131 | 1979

Bowling R. A
et al.

Kb. Mex,
pacer

J. Electron. Spectrosc.
and Relat. Phenom.

1979, 17, 25-32



PO₃

[Ommuck 9087]
Fothi A. at al

1979

cur.

Bull. Soc. chim. Belg,

noct.

1979, 88, n^o 10, 481-6

Cur Allys ; III

PO_3^-

omnich 11688

1981

PO_3

Cutser R. L, et al.

Y; Ae

22. стукт.

Chem. Phys., 1981, 56
274-83



(see 802) III

PO₃

1981

Гуцев Т. Н. и др.

мерни
средства
к електрому

Ир. теоретич. химии,
1981, 26, № 2557-2560.

●
(сел. BO₂; III)

PO_3^-

1981

Гуцев Т. Р. и др.

расчёт
спектров.
структур

Ж. неорганич. химии,
1981, 26, № 2353-2357.

●
(сер. BO_2^- ; III)

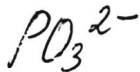
PO_3

1982
Carlowitz Siekhid.,
et al.

Vi, m. n.,
суд. ноей,
ген. мо-
сему.

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

(суд. $CH_3 POF_2$; III)



1983

неоп. парем

100: 56980v Study of three- and four-coordinate radicals formed from phosphinate and phosphonate by the semiempirical quantum-chemical CNDO/2 method. Muratbekov, M. B.; Zhanpeisov, N. U.; Beremzhanov, B. A. (Kaz. Gos. Univ., Alma-Ata, USSR). *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Khim.* 1983, (4), 3-8 (Russ). The radicals PO_3^{2-} , $\text{PO}_2(\text{OH})^-$, $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, PHO_2^- , PH_4 , PH_2O_2 , PHO_3^- , PO_4^{2-} , PH_2O_2^- and PHO_3^- were studied by the title method.

f40 

©.A. 1984, 100, NS

PO₃²⁻

1983

3 Б1040. Исследование трех- и четырехкоординированных радикалов, образующихся из фосфината и фосфоната, полуэмпирическим квантовохимическим методом ППДП/2. Муратбеков М. Б., Жанпенсов Н. У., Беремжанов Б. А. «Изв. АН КазССР. Сер. хим.», 1983, № 4, 3—8 (рус.; рез. каз.)

Методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении ППДП/2 проведены расчеты электронного строения фосфинат- и фосфонат-анионов и родственных трех- и четырехкоординированных радикалов, PO_3^{2-} , $\text{PO}_2(\text{OH})^-$, $\text{PO}(\text{OH})_2$, PHO_2^- , PH_4 , PH_2O_2 , PHO_3^- , PO_4^{2-} с ограниченной оптимизацией геометрий. Приведены рассчитанные геометрич. параметры и распределения спиновой плотности. Найдено, что в отличие от трехкоординированных радикалов, образующихся из фосфината и фосфоната в результате непосредственного отрыва атома Н, четырехкоординированные радикалы, образующиеся путем отрыва электрона, являются нефосфорцентрированными.

А. Багатурьянц

расчет геометр.
структ.

(77)

X. 1984, 19, N3

PO_3^{2-}

Дм. 16607

1983

17 Б38. Электронное строение и магнитные свойства радикала PO_3^{2-} . Расчет методом молекулярных орбиталей. Electronic structure and magnetic properties of the PO_3^{2-} radical: a molecular-orbital study. Weber J., Cornioley Y., Geoffroy M. «Chem. Phys. Lett.», 1983, 96, № 6, 636—640 (англ.)

Х α -методом рассеянных волн (РВ) выполнен расчет электронного строения радикала PO_3^{2-} . Принята C_{3v} симметрия радикала с тетраэдрич. значением валентного угла и с $r(P-O)=1,55$ А. Расчеты проведены в рамках как спин-ограниченного (СО), так и неограниченного (СН) метода Хартри—Фока—Слейтера. Используются оптимизированные по Шварцу значения обменных параметров: $\alpha_P=0,726$, $\alpha_O=0,744$, а для межатомных и внешней сфер взято среднее значение. Применена версия метода Х α -РВ с перекрывающимися атомными сферами. Как и в случае рассчитанной ранее молекулы аммиака для улучшения результатов включены две дополнительные сферы, центры к-рых помеще-

электрон.
строение,
магнитн.
св-ва

Х. 1983, 19, 417

ны на C_3 =оси ($r_p \approx 1,915$ $r_o = 1,747$, сфера Ватсона — 4,676 ат. ед.). В указанных сферах в разложениях использованы парциальные волны с $l=2, 1$ и 3 соотв. Представлены полученные данные по одноэлектронным уровням, распределению заряда в различных областях радикала, величинам тензоров сверхтонкого взаимодействия (изотропного, анизотропного) на ядрах ^{31}P и ^{17}O , а также спиновые плотности от различных орбиталей на этих же атомах. Полученные данные хорошо согласуются с экспериментальными, причем данные по спиновым плотностям воспроизведены практически точно. Путем расчета контактного члена тензора сверхтонкого взаимодействия на обоих ядрах в рамках CO и CN метода ХФС показано, что $\sim 20\%$ фермиевской контактной энергии связано с поляризацией остовных уровней. При этом введение доп. сфер незначительно изменяет рассчитанные значения. С. Долин

PO_3^{2-}

От. 16607

1983

8 Д330. Электронная структура и магнитные свойства радикала PO_3^{2-} . Исследование методом молекулярных орбиталей. Electronic structure and magnetic properties of the PO_3^{2-} radical. A molecular-orbital study. Weber Jacques, Cornioley Yves, Geoffroy Michel. «Chem. Phys. Lett.», 1983, 96, № 6, 636—640 (англ.)

Проведены расчеты тензоров магн. сверхтонкого взаимодействия для ядер ^{31}P и ^{17}O радикала PO_3^{2-} в двух вариантах Х α -метода: спин-поляризованном и спин-неполяризованном. Определены также спиновые плотности на различных орбиталях этих двух атомов. Получено хорошее согласие расчетов с эксперим. результатами ЭПР. Показано, что ~20% ферми-контактной связи обусловлено поляризацией внутренних оболочек.

Резюме.

Электрон.
структура
и магнит.
св-та

Ф. 1983, 18, № 8

РДЗ-

Ом. 23337

1986

Комовасов С. П.,

Соломонов В. Г.

расши-
тающие
ab initio
характе-
ристике

Координат. желаний,
1986, 12, N 4, 463-
● - 469.

PO_3

(Om. 27 041)

1987

PO_3^-

Lohr L.L., Boehm R.C.,

распознавание
конечных,
температура;
жесткость,
ab initio
расчет

J. Phys. Chem., 1987, 91,
N 12, 3203-3207,

(сер. $HOPO$; III)

PO_3^-

Om. 271541

1987

смыслъ,
ab initio
pacem

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

J. Amer.

1987, 109,

Chem. Soc.,

N14, 4189-4192.

PO₃

[Om. 30204]

1988

Witthall R., Andrews L.,

UK chempr
f sample-
use y. Phys. Chem., 1988,
92, N 16, 4810-4819.

PO₃

1989

Withnall Robert,
McClerskey Matthew,
et al.

Chernop

6

classification

J. Phys. Chem. 1989,
93 (1), 126-9.

(see PO₂ ; III)

PO_3^-

1991

116: 28391r Comparison of the electronic structure of the phosphorus-oxygen and phosphorus-sulfur bonds. Basch, Harold; Krauss, M.; Stevens, W. J. (Dep. Chem., Bar Ilan Univ., Ramat Gan, Israel). *THEOCHEM* 1991, 81(3-4), 277-91 (Engl). The electronic structures of the P-O and P-S bonds were compared in PO_3^- , HPO_3 , $H_2PO_4^-$, H_3PO_4 and their monosubstituted sulfur analogs. Plots of the charge difference d. around the P-X (X = O or S) bond support a polar structure for both the oxygen and the sulfur anions. The proton affinities and the binding of a single water mol. at the oxygen and sulfur sites are comparable, illustrating the polarity of both the P-O and the P-S bond. The energy surface for the phosphate and the phosphorothioate anions as a function of the torsional angle for the orientation of the O-H bonds also demonstrates the polarity of the two bonds. Difference d. plots comparing the neutral and ionic phosphates suggest that this bond is also similar in both neutral and ionic systems. An ionic P-O and P-S bond provides a better representation of the structure than a double bond, even for the neutral mols.

(неоп. парем)
Характер
Челю

(43) 

C. A. 1992, 116, N 4

F: PO3

P: 3

1999

132:28092 Vibrationally resolved photoelectron spectroscopy of PO₃- and its electronic structure of PO₃. Wang, Xue-Bin; Wang, Lai-Sheng

Department of Physics, Washington State University Richland, WA 99352, USA Chem. Phys. Lett., 313(1,2), 179-183 (English) 1999 A vibrationally resolved photoelectron spectrum was obtained for PO₃- at 193 nm in the gas phase. Transitions to the ground (X²A'²) and 1st excited state (A²E) of PO₃ were obsd. The current spectrum represents the 1st observation of the 2E state, which splits into 2 states, 2B₁ and 2A₂, to the Jahn-Teller effect. The 2A'² ground state shows a vibrational

C. A. 2000, 132

progression in the .nu.1 sym. stretching mode with a frequency of 1000(10 cm⁻¹. The adiabatic electron affinity of PO3 is very high, 4.95 (0.06) e The 2B1 and 2A2 states of PO3 show very broad features due to the large geometry changes between these states and the anion ground state.

1999

F: PO3-

P: 3

132:28092 Vibrationally resolved photoelectron spectroscopy of PO3- and its electronic structure of PO3. Wang, Xue-Bin; Wang, Lai-Sheng

Department of Physics, Washington State University Richland, WA 99352, USA Chem. Phys. Lett., 313(1,2), 179-183 (English) 1999 A vibrationally resolved photoelectron spectrum was obtained for PO3- at 193 nm in the gas phase. Transitions to the ground (X2A'2) and 1st excited state (A2E) of PO3 were obsd. The current spectrum represents the 1st observation of the 2E state, which

C.A. 2000, 132

splits into 2 states, $2B_1$ and $2A_2$, to the Jahn-Teller effect. The $2A'_2$ ground state shows a vibrational progression in the ν_1 sym. stretching mode with a frequency of $1000(10 \text{ cm}^{-1})$. The adiabatic electron affinity of PO_3 is very high, 4.95 (0.06) e. The $2B_1$ and $2A_2$ states of PO_3 show very broad features due to the large geometry changes between these states and the anion ground state.