

C.F.5, C.F.5⁺

* 43-3177

1973

CF₅⁻

4 Д161. Квантовомеханическое исследование геометрии CF₅⁻. Wang S.-J. Zur geometrischen Struktur von CF₅⁻ — eine wellenmechanische Untersuchung. «Z. Naturforsch.», 1973, 28a, № 11, 1832—1835 (нем.; рез. англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО рассчитаны равновесные длины связей С—F для CF₄ (I) в тетраэдрич. и CF₅⁻ в тригонально-бипирамидальной конфигурации (II) и конфигурации с тетраэдрич. фрагментом I и линейной группой С—F—F⁻ (III). Использован базис гауссовых ф-ций (по 5 s-типа и 2 p-типа, сгруппированных в 5, I) и проведена оптимизация экспонент p-ф-ций. Для I длины связей найдены равными 2,51 ат. ед.; для II длины связей С—F_{1,2,3} и С—F_{4,5} равны 2,74 и 2,78; для III длины связей С—F и F—F оценены в 2,58 и 5,80. Конфигурация III на 0,003 ат. ед. энергетически более выгодна, чем II. Проведен анализ заселенностей и отмечено, что заряды на атомах С во всех 3 соединениях близки друг к другу. В. Л. Лебедев

Геометрия
Квант. мех.
исследов.

Ф-1974 N4

☒ (+1) Ембуг.

CF₅⁻

8 Б17. Геометрия CF₅⁻. Квантовомеханическое исследование. Wang S.-J. Zur geometrischen Struktur von CF₅⁻, eine wellenmechanische Untersuchung. «Z. Naturforsch.», 1973, 28a, № 11, 1832—1835 (нем.; рез. англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе гауссовых функций (по 5 s-типа и 2 p-типа, сгруппированные в 5, 1) исследовано электронное строение CF₄ (I) в тетраэдрич. конфигурации, CF₅⁻ в тригонально-бипирамидальной конфигурации (II) и конфигурации, в которой группировка C—F—F⁻ линейна, а фрагмент CF₄ тетраэдрический (III). Производилась оптимизация экспонент p-функций. Для I равновесная длина связи R (C—F) найдена равной 2,51 ат. ед. Для II длины связей найдены неодинаковыми: $R(C-F_{1,2,3}) = 2,74$ и $R(C-F_{4,5}) = 2,78$. Для III найдено $R(C-F) = 2,58$ и $R(F-F^-) = 5,80$. Показано, что III на 0,003 ат. ед. энергетически выгоднее, чем II. Проведен анализ заселенностей и показано, что заряд на атоме C во всех 3 системах остается почти постоянным. В. Л. Лебедев

геометр.

X. 1974 N 8

1973

15-3177

☒ *

⑦ CF₄

2 л. стр.

8 Д142. Замечания по работе «Сродство к электрону из данных по эндотермичным реакциям перезарядки отрицательных ионов. Ч. IV. SF_6 , некоторые углеводороды и другие полиатомные молекулы. Comment on «Electron affinities from endothermic negative-ion charge-transfer reactions. IV. SF_6 , selected fluorocarbons and other polyatomic molecules». Lifshitz C., Tierpan T. O., Hughes B. M. «J. Chem. Phys.», 1980, 72, № 1, 789—790 (англ.) 1980

Из данных по эндотермич. перезарядке отрицательных ионов ранее (C. Libishitz et al., «J. Chem. Phys.», 1973, 59, 3182) была получена оценка для сродства к электрону молекулы CF_5 $EA \geq 2,8$ эв, основанная на величине разрыва связи SF_5-F 3,3 эв. По новым, более точным данным эта энергия разрыва связи равна 3,9 эв. С учетом этого пересчет сродства к электрону SF_5 дает величину $EA \geq 3,4 \pm 0,2$ эв. Диссоциация возбужденного отрицательного иона SF_6 приводит к образованию SF_5^- с гораздо большей вероятностью по сравнению с F^- . Это указывает на большую величину сродства к электрону SF_5 по сравнению с величиной сродства атома F и согласуется с приведенной выше оценкой. Г. К.

CF_5
 SF_5

(Ae^-)

⊕ ⊠

CP 1980 № 8

CF₅⁻

OM. 22 965

1986

9 Б1047. Неэмпирический расчет методом ССП структуры и стабильности пентагалогенкарбонатных анионов CX_5^- ($X=F, Cl, Br$) с учетом всех и валентных электронов. Non-empirical study of the structure and stability of pentahalocarbonate anions CX_5^- ($X=F, Cl, Br$). All-electron and valence-electron SCF calculations. Vetter R., Zülicke L. «Chem. Phys.», 1986, 101, № 2, 201—209 (англ.)

геометрия,
структура

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО с учетом всех и только валентных (в приближении псевдопотенциала) электронов проведены расчеты анионов CX_5^- (I) ($X=F, Cl, Br$). Использованы двухэкспонентный базис, а также расширенные базисы (поляризац. функции на С и диффузные функции на Х и поляризац. функции на всех атомах и диффузные функции на Х). Рассмотрены три конфигурации анионов I: тригональная бипирамида (Ia), структура, в к-рой Х- коорди-

х. 1986, 19, № 9

CCl_5^- , CBr_5^-

нирован с вершиной тетраэдра CX_4 (Iб), и в к-рой X-координирован с основанием тетраэдра (Iв). (Iа имеет симметрию D_{3h} , а Iб и Iв — C_{3v} . Геометрич. параметры Iа, б, в оптимизированы. Найдено, что миним. базис во всех случаях приводит к неприемлемым результатам. Расчеты в расширенном базисе показывают, что структура Iа нестабильна (энергия дестабилизации 120—160 кДж/моль в зависимости от X). Для $X=Cl$, Br наиболее стабильна структура Iб, а для $X=F$ — структура Iв. Сделан вывод о полезности использования приближения псевдопотенциала. Э. Герман

CF₅
SF₅

(Ae⁻)

⊕ ⊗

CP 1980 W8

8 Д142. Замечания по работе «Сродство к электрону из данных по эндотермичным реакциям перезарядки отрицательных ионов. Ч. IV. SF₆, некоторые углеводороды и другие полиатомные молекулы. Comment on «Electron affinities from endothermic negative-ion charge-transfer reactions. IV. SF₆, selected fluorocarbons and other polyatomic molecules». Lifshitz C., Tierman T. O., Hughes B. M. «J. Chem. Phys.», 1980, 72, № 1, 789—790 (англ.) 1980

Из данных по эндотермич. перезарядке отрицательных ионов ранее (C. Libishitz et al., «J. Chem. Phys.», 1973, 59, 3182) была получена оценка для сродства к электрону молекулы CF₅ $EA \geq 2,8$ эв, основанная на величине разрыва связи SF₅—F 3,3 эв. По новым, более точным данным эта энергия разрыва связи равна 3,9 эв. С учетом этого пересчет сродства к электрону SF₅ дает величину $EA \geq 3,4 \pm 0,2$ эв. Диссоциация возбужденного отрицательного иона SF₆ приводит к образованию SF₅⁻ с гораздо большей вероятностью по сравнению с F⁻. Это указывает на большую величину сродства к электрону SF₅ по сравнению с величиной сродства атома F и согласуется с приведенной выше оценкой. Г. К.

CF₅⁻

1986

§ 5 Д148. Неэмпирическое исследование строения и стабильности пентагалогенкарбонатных анионов, CX₅⁻ (X=F, Cl, Br). Расчеты методом ССП с учетом всех и валентных электронов. Non-empirical study of the structure and stability of pentahalocarbonate anions CX₅⁻ (X=F, Cl, Br). All-electron and valence-electron SCF calculations. Vetter R., Zülicke L. «Chem. Phys.», 1986, 101, № 2, 201—209 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО с учетом валентных и всех электронов, в двухэкспонентном базисе сгруппированных гауссовых ф-ций, а также с учетом диффузных ф-ций галогенов и с учетом поляризационных ф-ций атома С или всех атомов с оптимизацией геометрии исследовано электронное строение CX₅⁻, X=F, Cl, Br. Обнаружено, что тригональные бипирамидальные структуры симметрии D_{3h} нестабильны и реакции нуклеофильного присоединения X⁻+CX₄ обладают активационным барьером в 120—160 кДж/моль, что существенно больше, чем для аналогичных реакций мо-

(м.п.)

(42)

ср. 1986, 18, №5

CCl₅⁻, CBr₅⁻

ногалогенометанов. В комплексах X^- с CX_4 симметрия C_{3v} связь слабая или даже практически отсутствует и стабильность комплекса критически зависит от способа координации и типа X . Оценена ошибка на суперпозицию базиса и вклад энергии дисперсионного взаимодействия в стабильность комплексов. Подчеркнуто, что расчет в валентном приближении с использованием псевдопотенциала приводит к весьма хорошим результатам.

В. Л. Лебедев

Библ. 29.



CF₅⁻

DM-22965

1986

104: 95934k Non-empirical study of the structure and stability of pentahalocarbonate anions CX₅⁻ (X = F, Cl, Br). All-electron and valence-electron SCF calculations. Vetter, R.; Zuelicke, L. (Cent. Inst. Phys. Chem., 1199 Berlin-Adlershof, Ger. Dem. Rep.). Chem. Phys. 1986, 101(2), 201-9 (Eng). For three assumed geometrical structures of the CX₅⁻ species (X = F, Cl, Br), one of D_{3h} symmetry and two of C_{3v} symmetry (halide-halomethane complexes with coordination of the halide ion to a face or to an apex of the halomethane), the stability in the electronic ground state was studied by using all-electron and valence-electron SCF approaches. The choice of appropriate basis sets is discussed. Basis-set superposition errors and dispersion-energy contributions were estd.

inop. param,
nonemp.,
Kupul

CCl₅⁻, CBr₅⁻

(f2) 

C.A. 1986, 104, N12

CF₅⁻CF₅⁻

(Ae)

смысл
характер
свой(H₆)

С. А. 1993, 118, № 2

1992

118: 11958z A theoretical investigation on the structure of the hypervalent carbon and silicon pentahalogenides as well as their singly charged anions. Gutsev, G. L. (Inst. Chem. Phys., Chernogolovka, Russia 142432). *Chem. Phys.* 1992, 166(1-2), 57-68 (Eng). The geometric and electronic structures of the neutral pentacoordinated carbon and silicon halides CF₅, CF₅Cl, CCl₅, CCl₅F, CBr₅, SiF₅, SiCl₅ and their singly charged neg. ions were studied within the framework of the d.-functional (DF) approach. According to the results of the calcns., all the neutrals considered possessed the ground-state configurations of the adduct CX₅:Y (C₅) type, which were weakly stable towards the decay channel CX₅ + Y, except for the CCl₅F adduct. The anions of this series were more stable than their neutral precursors, although CCl₅F⁻ was again unstable towards disocn. The SiF₅⁻ and SiCl₅⁻ anions were stable chem. compds. and possessed D_{3h} ground-state configurations. The adiabatic electron affinities (EA) of all the carbon pentahalides considered were nearly the same, and exceeded slightly the at. halogen EA. ~~The silicon pentahalides possessed higher EA values, which reflected the quite high stability of their anions.~~

CF₅

1992

Gutser f.h.,

Chem. Phys. 1992, 166, N1-2,

C. 57-68

u.n.

1993



P.d.X. N 22-24, 22 5 1038

CF_5^-

1992

Gutsev G. L.

Chem. Phys. 1992. 163,

N 1. C. 59-67.

сферич-
ная

(сфер. CF_n ; III)

CF⁻₅

DM-36870

1992

Гуцев Т. А.;

структура,
теор. исслед.

М. Физ. химии, 1992,
66, N 10, 2678-2687.

Теоретическое исследова-
ние структур алько-
нов CF⁻_n (n = 1 ÷ 5).

CF₅⁻

1993

118: 220166d Theoretical study of the structures of penta-halocarboxates CX₅ (X = F, Cl, Br) and their singly charged negative ions. Gutsev, G. L. (Inst. Fiz., Chernogolovka, Russia). Zh. Fiz. Khim. 1993, 67(1), 58-64 (Russ). The electronic structure of the title compds. and their anions were calcd. by the d.-function method; these have an adduct structure CX₅X⁻ (m=0,-1) of C_v symmetry (excluding CF₅⁻ with D_{3h}). All CX₅X⁻ are close to the dissociation threshold (CX₅X⁻ → CX₅ + X⁻) exceeding the unstable CCl₅F. The anions are more stable than the neutral halocarboxates, CF₅Cl⁻ and CBr₅⁻ being the most stable ones. The adiabatic electron affinity is practically the same for all species and is slightly higher than that of the halogen atoms.

(компьютер, Ас)

(12)

Δ

CCl₅, CBr₅

C.A. 1993, 118, 122

1993

CF₅CF₅-

- 11 Б1006. Теоретическое исследование структуры пентагалокарбонатов CX₅ (X=F, Cl, Br) и их однократно заряженных отрицательных ионов /Гуцев Г. Л. //Ж. физ. химии. — 1993. — 67, № 1. — С. 58—64. — Рус.

Электронная и геометрич. структура пентагалокарбонатов CF₅, CF₄Cl, CCl₅, CCl₄F, CBr₅ и их анионов рассчитана методом функционала плотности. Согласно результатам расчетов сделан вывод, что и нейтр. и отрицательно заряженные пентагалокарбонаты имеют структуру аддукта CX₄:X^m (m=0, -1) симметрии C_{3v}, за исключением аниона CF₅⁻, к-рый в кач-ве основного состояния имеет конфигурацию симметрии D_{3h}. Установлено, что все рассмотренные нейтр. аддукты находятся вблизи порога диссоциации по каналу CX₄+X, за исключением аддукта CCl₄:F, к-рый так же, как и аддукт CCl₄:F, нестабилен; анионы всех остальных пентагалокарбонатов несколько стабильнее своих нейтр. предшественников, причем наиболее стабильными в ряду являются CF₄Cl⁻ и CBr₅⁻. Рассчитанное адиабатич. средство к электрону практически одинаково для всех членов ряда и несколько выше, чем для атомов галогенов. Библ. 43.

структура,
теор.
расчет

47

X. 1993, N11