

N_2O_4



N_2O ,
 N_2O_3

Frank H. Verhoek, Farrington Daniels

Laboratory Phys. Chem. Univ. of
Wisconsin, 53, (1931), 1250

The dissociation constants
of nitrogen tetroxide and
of nitrogen trioxide.

lens removed

1931

N₂O₄

Menzies A.C., Pringle C.O.,

Nature, 1931, 127, 707.Рама-септ мейсат перенан
аппа.N₂O₄ крм - 80°C.Ова мови 275 ат⁻¹.

N_2O_4 (w)

III 2589

1933

Sutherland G. B. B. M.

Proc. Roy. Soc. (London) 1933, A141,
342-62

"The infra-red absorption spectrum
of nitrogen tetroxide and the

w

C.A., 1933 5.247

structure of the molecule."

1933

N_2O_4

Sutherland G. B. B. M.,

Proc. Roy. Soc., 1933, A 141, 535

Panar energy N_2O_4 (reps.)

N_2O_4 (ω)

2702 - 1"

1937

Duchesne J.

Compt. rend. 1937, 204, 1112-14

"Vibration frequencies of N_2O_4 ."

2

ω

C.A., 1937, 4171⁶

1938

NaO_4

NO_2

Giaugue W. F., Kemp J. D.,

J. Chem. Phys., 1938, 6, 40-52

$$\text{N}_2\text{O}_4 \quad T_m = 261,90^\circ\text{K} \quad (0^\circ\text{C} = 273,10^\circ\text{K})$$

$$T_{\text{kin}} = 294,25^\circ\text{K}$$

$$240,3 - 261,90^\circ\text{K}: \lg P(\text{cm Hg. cm}) = -2460,000/T + \\ + 9,58149 + 7,61700 \cdot 10^{-3}T - 1,51335 \cdot 10^{-5}T^2;$$

$$261,90 - 294,25^\circ\text{K}: \lg P(\text{cm Hg. cm}) = -1753,000/T + \\ + 8,00436 - 11,8078 \cdot 10^{-4}T + 2,0954 \cdot 10^{-6}T^2.$$

$$\Delta K_{\text{kin}}(294,25^\circ) = 9110 \pm 9 \text{ Kcal/mole} \quad (M = 92,016)$$

$$\Delta K_m(261,90^\circ\text{K}) = 3502 \pm 3 \text{ Kcal/mole} \quad (M = 92,016)$$

дисперсия 0-15° 0,34

график. 15-261,90° 31,98

наблюдение 3502/261,90 13,37

график., 261,90-294,25 3,87

наблюдение, 9110/294,25 30,96

80,52 ± 0,15

концентрация на высоте 0,10

дисперсия 92,016 ± равно-
весной смеси N_2O_4 и NO_2
в равновесном состоянии
при температуре рав-
на $80,62 \pm 0,15$ з. е.

на абсолютной шкале
по формуле $NO_2 =$
 $= NO + \frac{1}{2} O_2$ при известной
температуре и давлении
миссии NO_2 и водорода
плотности. измеренной по 200°K

Дал N_2O_4 при $t_1 = 1265$,
 $v_1 = 1360$, $v_2 = 752$, $v_3 = 815$,
 $v_4 = v_5 = 1744$, $v_6 = ?$, $v_7 = 283$,
 $v_8 = v_9 = 380$ и $v_{10} = v_{11} = 570$ м.
при давлении $p = 425$ мм. рт. ст.

$N_2O_4 = 2NO_2$

при 298,25 К $\alpha = 0,16$.

Brookley J.S., Robertson J.H.

Enob

Nature, 1948, 164, 915

3

N_2O_4 (193)

N.H.

N_2O

Bernstein H.J., Burns W.G.

1950

коф. ест. газ Nature 1950, 166, 1039

ВФ-5301-III

коф. ест. газ в dinitrogen tetroxide

1950

N₂O₄

Goulden J. O. S., Millen D. J.,

J. Chem. Soc. 1950, 2620.

Pamphlet No. 4 (press.)

H_2O_4 . Charles O. Dondel R. 1952

J. Chim. Phys. 49, (2) 77-81.
Comp. Rend. (1951), 855-856, 1950.

Средств. изыскание
Средств. изыскание
 H_2O_4 .

497-117

N_2O_4 (колебательн. постоянные 1952

Perkins W.D., Wilson M.K.

Phys. Rev., 1952, 85, 755

The vibrational spectrum of
dinitrogen tetroxide

C.A., 1953, 6756g

Na_2O_4

номер 12672

1953.

Carvington T., et al.

Кинетика
в ударных
волнах

J. Phys. Chem., 1953, 57
№ 4, 418 - 427.

№204

Christensen M. T.

1954.

Thompson H. W. Frans.
Farad. Soc. 50, 1024-30

Врачам. поможенье
№20 и №04.

1954

N_2O_4 ?

Smith D. W., Hedberg K.,

J. Chem. Phys., 1954, 22, 1282.

Исследование взаимодействия
с N_2O_4 .

1956

Стриз, Уиттакер

Steeze C. M., Whittaker A. G.
~~Greenville~~

J. Chem. Phys., 1956, 24,
N4, 776-779

Спектрофотометрическое
исследование равновесия
 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ в жидкой фазе
чистой четырехокиси азота

2
 $2(\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2)$
в жидкой
фазе

сбачу

X-54-6-18454.

Усложняется распознавание N_2O_4 в микро-
прозе. Конс. NO_2 в микро. прозе определяется
по сравнению показаний с образ-
цем сего известной конс. NO_2 в микро.

Получена минимальная величина $\log K \approx 1/T$
и $D(O_2N-NO_2) = 12,5$ мм в микро-
прозе.

N_2O_4

Nixon E, R., Wiener R. N.

1956

Spectrochim. acta, 1956, 8, 299

ИК спектр нитрозо N_2O_4

кр. своб.

веч. частота = 684 cm^{-1}



1956

N₂O₄
сроще.

Smith D. W., Keolberg K.,
J. Chem. Phys., 1956, 25, 1282-83, N6
исследование спектров
разложения N₂O₄.

Метод спектроскопии зр.-конт. кинетический
с выв. центром. $T = -20 \pm 5^\circ C$, рас.

Давление известно, $2N-N = 1.75 A.$;

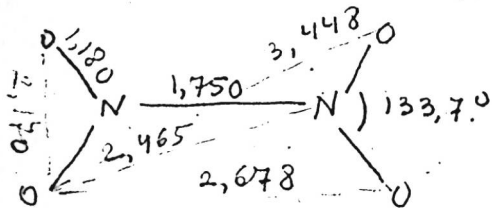
$2N-O \sim$ на $0.01 A.$ меньше и $LONO \sim$ на 30
больше чем в кинетическом и спектре N

$N-O = 1.198 \pm 0.001$ и $LO-N-O = 1.4041 \pm 0.0015$ в

N₂O₄ (жидк.). Показано, что спектры
разложения N₂O₄ и N₂O₅ различны.

864-498
III

В методе наименьших квадратов, но, на практике лучше всего с ма-
 трицей



N_2O_4

Snyder R.G., Hisatsune, J.C.,

1956

Manfred B.

Spectrochim. acta, 1956, 8, 305

ИК спектр N_2O_4 в газообр., жидкой
и растворенн. фазах
кр. сообщ.

490-111

1957



(ν_i)

сильные постоянные)



(ν_i)

сильные постоянные)

Coulson C.A., Ditchburn J.

Bull. ci. sci. Acad. roy. Belgique,

1957, 23, 178, 522-532 (франц., рус. англ.)

Молекула H₂O₄ и новая типич-
ная связь

РХ., 1958, II 14, 49616



no

499-III

1957

N_2O_4

(ν_{as})

Snyder R.G., Hisatsune I.C.

J. Chem. Phys., 1957, 26, N 4,
960 (АНГЛ.)

Инфракрасный спектр N_2O_4 .

РХ., 1957, N 24,

76421

1957

чек
№ 041

Snyder R. G., Hisatsune J. C.,
J. Molec. Spectroscopy,
1957, 1, 139

Удобрения чек № 04.

~~№ 1382~~

~~№ 683~~

№

N_2O_4

1957

Wiener R. R., Nixon E. R.,

J. Chem. Phys., 1957, 26, 906-8, 1/4
N. R. energy N_2O_4 .

колебательная. максимум - 180°

$200-3500\text{ cm}^{-1}$. O частотах колебаний

R (18-30) и комбина. $\nu_{11} + R$ 1280

ν_4 (163) " " ν_1 (1324) и комбина.

ν_{10} 441 ν_5 (1696) " " "

ν_{12} 738 ν_9 1734

$\nu_{12} + R$ 756 $\nu_9 + R$ 1760

ν_{11} 1256 $2\nu_7$ (1371) " "

255-III

Kind regards,
L. M. S. L.

$$V_1, V_2, V_3$$

23

γ_{10} - azimuth. Waving in plane

34

He

 γ_{12} арифметич. сред NO_2
$$V_5, V_6, R_2$$

1318

r_{11} NO Bases.

$$v_z \cdot T_z$$

'Blm.

 $\dot{V}_G$

V_g, R_g

1328

 γ_7 : out of plane electron vibration

V_3, V_{10}, T_4

Bzu

hw Pyruvate-Dehydrogenase $\approx 6.8 \text{ cm}^{-1}$

 R_x

May

(vacuum energy. ordinary, etc)

$$V_{11}, V_{12}, T_X$$

Ben

R - fractional lattice mode.

N_2O_4

P. Gray, P. Rathboun

1958

J. Chem. Soc., 1958, 3550-7.

Dimer. nitrogen N_2O_4

CA 53, 1959,
57, 5799-4.

1958

Г. Яков

Смрр. гед. 247, 1990-3

Выведение констант равновесия
реакции $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ с поч. метода
Ч.К. Селфманн.

Сравнивая значение констант
 $NO_2 (V_3 = 1617 \text{ см}^3)$ и $N_2O_4 (V_{11} = 1255)$
средняя K .

БФ-381-III/

СА 53, 1953
1119794 e

При $\lambda_{\text{ва}} = 13,5 \text{ мкм}$ из

$$K_{25} = 0,10$$

$$K_{30,5} = 0,17$$

$$K_{42} = 0,46.$$

при более высоких
дл. излучения
не корректно
определяется
безымянный закон
Камберга - Беера.

W.D. | Begun G.M. | 1959

Spectrochim Acta, 19, 784.

(Report of meeting)

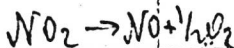
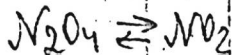
Раман и И.К. Снегг W.D.

↓
мгк. и тв.

↓
гас и мигк.

Дано описание гас

1959



polymer

Dissociation of nitrogen tetroxide and nitrogen dioxide. E. D. Coon, William E. Streib, Joseph R. Siefker, and Cortes L. Perry (Univ. of North Dakota, Grand Forks). *U.S. Dept. Com., Office Tech. Serv., AD 220,479*, 9 pp. (1959). Spectrophotometric studies in the wavelength region from ultraviolet to 7000 Å., based on the light absorbance by the brown color due to NO₂ indicated, (1) the dissocn. $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ is not complete at $<200^\circ$, (2) the reaction $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ begins at 60° , and (3) another oxide of N; probably N_2O_3 , is present at intermediate temps.

CA

C.A. 1963.58.8

45970

1959

NO

Fateley W. G., Bent H. A., Crawford B., Jr.

N_2O_2

J. Chem. Phys., 1959, 31, 224.

N_2O_3

Ак. химиян заманасинен тик олуча
азот.

N_2O_4

NO_2

В махисе азоток, азот у с.

N_2O_5

активирани рез. химиян NO, N_2O_2 ,

химиян

NO_2 , N_2O_4 , N_2O_3 и N_2O_5 .

LMK

Сознас нечет

N_2O

Matsune J.C., Selvin J.P.,

1959

J. Chem. Phys., 1959, 31, 1130-31, NY

Cyanoacetylene reaction with N_2O .

Reaction mechanism proposed by
Fateley, Bent, Crawford

[J. Chem. Phys., 1959, 31, 204] on cy-

anoacetylene decomposition

in V_d and decomposition

$ONONO_2$.

493

N_2O_4

11959

The spectra of nitrogen oxides. I. The spectrum of N_2O_4 . I. C. Hisatsune (Kansas State Univ., Manhattan). U.S. Dept. Com., Office Tech. Serv., PB Rept. 143,667, 60 pp. (1959).—The structural and spectroscopic data on the known N oxides is reviewed. The investigation of N_2O_4 is discussed. Results are given of exptl. studies of the infrared spectra of the liquid and solid, the Raman spectra in the liquid and solid phases, the assignment of the spectra, the calcn. of heat capacities and entropy of the solid, and the normal coordinate analysis by using a modified valence force field. Exptl. evidence is given showing the existence of isomers of N_2O_4 . 56 references. K. L. C.

C.A. 1961, 55, 17.

16141c-16142a

494-III

1959

N_2O_4 (vib.)

Hisatsune J.C., Fitzsimmons R.V.
Spectrochim. acta, 1959, N 3-4,
206-210

Спектр комбинационного рассеяния
жидкого N_2O_4

РХ., 1960, N 6, 21107

1959

N_2O_4

NO_2

Jacob J.,

J. Chim. phys., 1959, 56, 296.

Определение констант равновесия между NO_2 и N_2O_4 с помощью ИК спектроскопии и область применимости этого метода.

N_2O_4 (D₀) 496-III

1959

Martin H., Meise W.

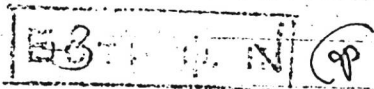
Z. Elektrochem., 1959, 63, Nr. 162-166 (Russ.)

Die Kinetik der Reaktionen des Dichlormonoxys
mit NO_2 und mit N_2O_5 in der Lösungsphase.

PIH Russ., 1960,

21514

W.M.



N_2O_4

Parson A. &.,
Searcy A. W.

1959

J. Chem. Phys., 30, 1635.

Предсказание форм двух-
центровых ковалентных
молекул и ионов.

(см. N_2 III NO_4)

III - 487

1960

12Б109. Инфракрасные спектры поглощения и спектры комбинационного рассеяния $N^{14}_2O_4$ и $N^{15}_2O_4$. Begun G. M., Fletcher W. H. Infrared and Raman spectra of $N^{14}_2O_4$ and N_2O_4 . «J. Molec. Spectrosc.»; 1960, 4, № 5, 388—397 (англ.).—Изучены спектры комб. расс. (кристаллы, жидкость при -35°) и ИК-спектры поглощения (жидкость, газ) $N^{14}_2O_4$ (I) и $N^{15}_2O_4$ (II), содержащего изотопа N^{15} 98% и более. Эксперим. данные однозначно исключают несимметрич. структуру Паулинга O_2NONO . Выбор между двумя другими возможными структурами — этиленоподобной (D_{2h}) и модели с кольцом $NONO(D_{2h})$ сделан на основании данных по изотопич. смещению полос, свидетельствующих в пользу первой из них. Предложена следующая интерпретация основных частот I и II (cm^{-1}): 1379,6 (I), 1360,2 (II), $(\nu_1, A_g, \text{вал. кол. NO})$ 808, 797 ($\nu_2, A_g, \text{деф.}$

см. и/об

2.1961.12

кол. NO_2), 266, 264 (ν_3 , A_g , вал. кол. $\text{N} - \text{N}$), 1712, 1672 (ν_5 , B_{1g} , вал. кол. NO), 482, 478 (ν_6 , B_{1g} , маятниковое кол. NO_2), ~ 429 , ~ 420 . (ν_7 , B_{1u} , всерное кол. NO_2), 672, 654 (ν_8 , B_{2g} , всерное кол. NO_2), 1748, 1707 (ν_9 , B_{2u} , вал. кол. NO), ~ 381 , ~ 377 , (ν_{10} , B_{2u} , маятниковое кол. NO_2), 1262, 1251 (ν_{11} , B_{3u} , вал. кол. NO), 750, 739 (ν_{12} , B_{3u} , деф. кол. NO_2). Неактивное колебание A_u в спектрах I и II не обнаружено. Предложенная интерпретация спектров I и II хорошо удовлетворяет правилу произведений частот. Заметное расхождение имеет место лишь для колебаний B_{2u} , что объясняется эксперим. трудностью точного значения частоты ν_{10} . При помощи предложенного набора основных частот даны отнесения для наблюдаемых обертонов и основных тонов.

В. Александрия

N_2O_4

и.к.сч.

487

111

Ведун В.И.
Fletcher W.H.

1960

J. Mol. Spectr., 4, 15, 388-397.

и.к. и раман спект $N_2^{14}O_4$, $N_2^{15}O_4$.

340-550 см⁻¹. и.к. таж и м.
раман об. и м. $N_2^{15}O_4$.

$W_2^{14}O_4$	$W_2^{15}O_4$	
V_1 1373,6	1360,2	} d_g
V_2 808,1	797	
V_3 266	284	
V_4 -	-	Am
V_5 1712	1672	} B_{1g}
V_6 482	478	
V_7 ~429	~420	B_{1u}
V_8 672	654	B_{2g}
V_9 1748	1707	} B_{2u}
V_{10} ~381	~377	
V_{11} 1262	1251	} B_{3u}
V_{12} 750	739	

W_2O_4 н.м.ок. D_{2h}

$$2 N-N = 1,75 \text{ \AA} \quad \angle ONO = 134^\circ 4'$$

$$2 N-O = 1,88 \text{ \AA}$$

III - 484

1960

✓ 7B214. Спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния $N_2^{14}O_4$ и $N_2^{15}O_4$. Begun G. M., Fletcher W. H. Infrared and Raman spectra of $N_2^{14}O_4$ and $N_2^{15}O_4$. «J. Molec. Spectrosc.», 1960, 4, № 5, 388—397 (англ.).—С целью получения полных данных о колебательном спектре $N_2^{15}O_4$ (I) исследованы спектры ИК-поглощения газообразного и жидкого I в области $340—5500\text{ см}^{-1}$ и спектры комб. рас. жидкого и твердого I. Интерпретация спектра произведена на основе плоской структуры молекулы с симметрией D_{2h} . Установлены частоты всех 11 активных основных колебаний. Для точного определения изотопич. сдвига получены соответствующие спектры $N_2^{14}O_4$. Библ. 15 назв. В. Пивоваров

оп. 1961.6

W2dy

III - 487

1961

Infrared and Raman spectra of $N^{14}_2O_4$ and $N^{15}_2O_4$. G. M. Begun (Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, Tenn.) and W. H. Fletcher. *J. Mol. Spectroscopy* 4, 388-97(1960).— The infrared spectra of gaseous and liquid $N^{15}_2O_4$ were observed from 340 to 5500 cm^{-1} and the Raman spectra of liquid and solid $N^{15}_2O_4$ were recorded. The corresponding spectra of $N^{14}_2O_4$ were observed, to provide an accurate measure of the isotope shifts. Assignments of all 11 active fundamental frequencies were made. These assignments fit the product rule within exptl. error and account for all observed overtones. P. M. B.

C.A. 1961. 55-21
20618 h

1960

Sezgin G. M., Fletcher W. K.,

J. Chem. Phys., 1960, 33, 1083 (4).

Оптические сдвиги по со-
стояниям для молекул, со-
держащих углерод атома.

Измерены оптические сдвиги
поглощения N_2 , N_2O , NO , $NOCl$,
 NO_2 , NO_2^- , NO_3^- и N_2O_4 при T от
100 до 600°K.

Amphiceros cuneus *habes. rangs* $N_2^{14}O_4$ w
Begen, Fletcher [J. Mol. Spectroscopy, 1960, 4,
388]: 1380, 808, 266, 150, 1712, 482, 429, 672, 1748,
381, 1262, 750.

N_2O_4
 N_2O_3

parus
20005

C.A-1962-57.3
2995 cde

The spectra of nitrogen oxides. II. The Urey-Bradley force constants in N_2O_4 and the infrared spectrum of solid $N^{15}_2O_4$. I. C. Hisatsune (Kansas State Univ., Manhattan). *U.S. Dept. Com., Office Tech. Serv., P B Rept.* 148,716, 47 pp. (1960); cf. *CA* 55, 16141i. Force consts. were calcd. for NO_2 , nitrite ion, and N_2O_4 . The results of these calcs. substantiate the assignment of the fundamentals made previously and also the existence of pronounced interaction of the 2 nitro groups in N_2O_4 . The infrared spectrum of $N^{15}_2O_4$ in the solid phase was obtained, 2-35 μ . Approx. temp. dependence of the solid spectrum was also investigated. These data do not necessitate any changes in the interpretation of the spectral data obtained previously. The complete infrared and Raman spectra of N_2O_4 are summarized and interpreted. III. The spectrum of N_2O_3 . *Ibid.* 148,712, 38 pp. The infrared spectra of $N^{14}_2O_3$ in the liquid and solid phases, the infrared spectrum of $N^{15}_2O_3$ solid, and the Raman spectrum of $N^{14}_2O_3$ in CH_2Cl_2 solns. are reported. All fundamentals but the torsional mode were identified, and the complete spectroscopic data were assigned by using these fundamentals. Statistical entropy calcs. were made with these fundamentals and assumed geometry of the mol. Such calcs. indicate that both the torsional frequency and the potential barrier against internal rotation about the N-N bond are very low. These calcs. were consistent with the

1960

ecu
1405

recent thermodynamic measurements made by Beattie and Bell (CA 51, 11823d) on the reaction $\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_3$, but not with those of Verhoek and Daniels (CA 25, 2904) made earlier for the same reaction. The temp.-dependence studies of the N_2O_3 solid spectrum were made and they show that an unstable isomer of N_2O_3 exists. 30 references. CA

ex,
No

1960

5B68. Постоянные потенциала Юри — Бредли в дву-
окиси азота, ионе нитрита и четырехокиси азота. Hi-
satsune I. C., Devlin J. P., Califano S. Urey-
bradley potential constants in nitrogen dioxide, nitrite
ion and dinitrogen tetroxide. «Spectrochim. acta», 1960,
16, № 4, 450—458 (англ.).—Силовые поля типа Юри —
Бредли использованы для вычисления колебательных си-
ловых постоянных в NO_2 , NO_2^- и N_2O_4 . В случае NO_2
3 независимые постоянные при помощи метода наимень-
ших квадратов были приведены в соответствие с 6 на-
блюдаемыми частотами изотопич. молекул с N^{14} и N^{15} .
На вычислительной машине IBM-650 при использовании
9 наблюдаемых частот плоских колебаний N_2O_4 вычис-
лены 7 силовых постоянных молекул, удовлетворительно
воспроизводящих частоты изотопич. молекул.

ор. 1961. 5

1960

 N_2O_4
 N_2O_3

8B154. Инфракрасный спектр некоторых нестабильных изомеров N_2O_4 и N_2O_3 . Hisatsune I. C., Devlin J. P., Wada Yasuo. Infrared spectra of some unstable isomers of N_2O_4 and N_2O_3 . «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 3, 714—719 (англ.).—Получены ИК-спектры твердой фазы N_2O_4 (I) и N_2O_3 (II) в области $450—3000\text{ см}^{-1}$ при t -рах от -80 до -160°C . Для интерпретации спектров использовано изотопич. замещение N^{14} и N^{15} . Спектр молекулы I интерпретирован в предположении существования двух нестабильных изомеров, полосы которых исчезают при повышении t -ры. Для изомерной формы симметрии V_d интерпретация полос дана на основании сопоставления эксперим. данных со спектрами изоэлектронной молекулы B_2Cl_4 . Полосы второй изомерной формы ($ONONO_2$) интерпретированы по характеристич. частотам нитрогрупп. Для молекулы II авторы предположили одну нестабильную форму ($ONONO$), что требует дополнительной проверки, т. к. не все полосы интерпретированы. Показано, что стабилизация изомеров достигается при t -ре -196°C .

ср. 1961.8

И. Рудявская

1960

 N_2O_3

Hisatsune I. C., Selvin J. P.,

 N_2O_4

Wada Y.,

ИК спектры

J. Chem. Phys., 1960, 33, 714 (и 3)

ИК спектры неканонич-
еских изомеров N_2O_4
и N_2O_3 .

N₂O₂ cu. vapor (D'Or, Tarte)

1830 NO bar b L] oxygen

1615 NO bar

1309 NO bar

770 NO₂ gas.

[625] NO₂ wag

430 NO wag

[350] NO₂ wag

[260] NN bar.

1960

N₂O₄

N₂O₃

✓ Infrared spectra of some unstable isomers of N₂O₄ and N₂O₃. I. C. Hisatsune, J. P. Devlin, and Yasuo Wada (Kansas State Univ., Manhattan). *J. Chem. Phys.* 33, 714-19(1960).—The temp. dependence of the infrared spectra of N₂O₄ and N₂O₃ in the solid phase at liquid-N temp. was investigated. From these spectra of both N¹⁴ and N¹⁵ isotopic mols., absorption bands which may be assigned to unstable isomers of these N oxides were identified. A reasonable interpretation of these absorption bands can be made by assuming the existence of 2 unstable forms of N₂O₄ and 1 of N₂O₃.

Henry Leidheiser, Jr.



C.A. 1961-55-G-5122g

D₂O₄

Hizatsune T.C., Fitzsimmons R.V.

Spectrochim Acta, 1959, 206-10.

Работа-смерь мид К. D₂O₄.
-wo. Вод. мид 4358⁰ Kp.

CA 53 52

1958

N_2O_4

1960

Electronic structures and spectra of nitromethane and nitrogen dioxide. K. Lenore McEven (Univ. Montreal, Can.). *J. Chem. Phys.* 32, 1801-14(1960).—The electronic structures and spectra were calcd. by a semiempirical method. The self-consistent mol. orbitals and energies of the π -electron system were calcd. For the nonbonding σ -electron system, Hückel-type mol. orbitals were used. The nonbonding $2p$ O orbitals of nitromethane were very slightly modified by mixing with the σ -electron system; in N_2O_4 the totally sym. combination of $2p$ O orbitals and the sp^2 nonbonding N orbital mix strongly to form slightly bonding and slightly antibonding mol. orbitals. The calcd. transition energies of nitromethane were in agreement with expt. For N_2O_4 a series of transition energies was obtained. The complexity of the empirical data and the multitude of calcd. low-energy excited states precluded definite assignment of the observed band systems. Henry Leidheiser, Jr.

c.A.1961.1.102 fg

W24

1960

Calculation of equilibrium constants for several isotope-exchange reactions involving N_2O_4 . E. U. Monse (Rutgers, Univ., Newark, N.J.). *J. Chem. Phys.* 33, 312-14(1960). —By using the frequency assignment for the N_2O_4 spectrum given by Hisatsune (*J. Chem. Phys.* 33, 714-19(1960)) the equil. consts. for N and O exchange between N_2O_4 and N_2O_4 , NO_2 , and NO , and between NO_2 and N_2O_4 , NO_2 , and NO are given at 263.1, 293.1, and 373.1°K.

Henry Leidheiser, Jr.

C.A.1961.55.5.4123g

1960

Monse E. U.,

J. Chem. Phys., 1960, 33, 312.

Расчет равновесных кон-
стант нескольких элемен-
тарных обратимых реак-
ций, включающих N_2O_4 .

V_1	1380	Oct. 20, 1958
V_2	809	$N_2^{14} C_4^{16}$ co anion-
V_3	265	with 4a. seen.
V_4	...	parry I. C. Mi-
V_5	1712	Setsuna, Sci.
V_6	481	Rep. No 1, 1959,
V_7	442	AF CRC-TN-59-
V_8	666	453, Sept. 1st of
V_9	1748	Chemistry, Kan-
V_{10}	385	sas State Uni-
V_{11}	1261	versity, Manhat-
V_{12}	750	ten, Kansas.

N_2O_4
расчет

(15Б14.) Уровни энергии четырехоксида азота. Green M., Linnett J. W. Energy levels in nitrogen tetroxide. «Trans. Faraday Soc.», 1961, 57, № 1, 10—13 (англ.).—Полуэмпирическим методом МО ЛКАО рассчитана энергия основного состояния молекулы N_2O_4 . Рассчитано 2 варианта: при эксприм. значениях межатомных расстояний и углов димера N_2O_4 и для расстояний R_{NO} и углов ONO , соответствующих мономеру NO_2 . Найденные значения разности энергий димера и двух мономеров равны соответственно 70 ккал и 37 ккал; эксперим. значение 13 ккал. Показано, что связь двух атомов N, в отличие от предполагавшегося ранее, не является чистой π -связью, а преимущественно обладает характером σ -связи. Наиболее энергетически выгодна плоская конфигурация.

С. Ветчинкин

х. 1962. 15



Serre Jorane

1961

Molec. Phys.,

4, N3, 269

Об электронной структуре
 NO_2 и его молекулярного
иона N_2O_4 .



(См. NO_2) III

N₂O₄

Иваннирадзе Р.Р.,

1961

Дзедзидзе И.З.,

Оптика и спектроскопия,
1961, 10, № 5, 583-588

Изучение и характеристика
спектров изотопных
кислородных соединений
азота.

Р. 1961. 10
10 В 162

1962

N₂O₄

21 Б349. Определение константы равновесия диссоциации четырехоксида азота в газовой фазе методом инфракрасного поглощения. Dunn Michael G., Wark Kenneth, Jr, Agnew John T. Determination of the equilibrium constant for the gas-phase dissociation of nitrogen tetroxide by infrared absorption techniques. «J. Chem. Phys.», 1962, 37, № 10, 2445—2449 (англ.)

Константы равновесия (K_p) диссоциации четырехоксида азота в газовой фазе ($N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$) вычислены из эксперим. данных, полученных методом ИК-поглощения. Выполнено колич. определение NO_2 в смеси при различных т-рах и давлениях по наблюдению полосы поглощения двуоксида азота при 3,425 μ . Приведены значения K_p в области т-р от 300 до 370° К. Отмечается, что полоса 3,21 μ , ранее отнесенная к NO_2 , должна принадлежать N_2O_4 .

Резюме авторов

Kp

X-1964-1

N_2O_4 (Di, Cv (iv), S, ^{III} 2463
симметричные
постоянные)

1962

Hisatsune I. C.

ЕСТЬ ОРИГИНАЛ

Advances Molec. Spectrosc. Vol. 3, 1962,
(англ) 982-988

The assignment of the N_2O_4 spectrum

Proc Phys, 1963, 9064

10

2

1962

 N_2O_4, NO_2

Polymer

M.F.

Determination of the equilibrium constant for the gas-phase dissociation of nitrogen tetroxide by infrared absorption techniques. Michael G. Dunn, Kenneth Wark, Jr., and John T. Agnew (Purdue Univ., Lafayette, Indiana). *J. Chem. Phys.* 37, 2445-9(1962). The gas-phase equil. consts. (K_p) for the disocn., $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$, were calcd. from exptl. data based on infrared absorption techniques. The quant. analysis of NO_2 in the mixt. was made at varying pressures and temp. by observation of the $3.425\text{-}\mu$ NO_2 absorption band. Values of the equil. const. are given for the range $300\text{--}70^\circ K$. It was also ascertained that the $3.21\text{-}\mu$ band previously assigned to NO_2 should be assigned to N_2O_4 . CA

C.A. 1963. 58. 1

65a

N_2O_4

1962

7.Д230. Определение константы равновесия диссоциации газообразного четырехоксида азота методом ИК-поглощения. Dunn Michael G., Wark Kenneth, Jr, Agnew John T. Determination of the equilibrium constant for the gas-phase dissociation of nitrogen tetroxide by infrared absorption techniques. «J. Chem. Phys.», 1962, 37, № 10, 2445—2449 (англ.)

Константа равновесия диссоциации $N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2$ получена из эксперим. данных, основанных на количеств. анализе двуокиси азота по ИК-спектрам. Изучалась зависимость интенсивности полосы поглощения NO_2 у $3,425 \mu$ от т-ры в интервале $300—370^\circ K$. Установлено, что полоса у $3,21 \mu$ принадлежит не NO_2 , как считалось раньше, а N_2O_4 . Показано, что ИК-спектроскопия может быть успешно использована для количеств. анализа газовых смесей.

ф. 1963-7

1962

 N_2O_4

Guttmann A., Penner S. S.

Экспериментальное

J. Chem. Phys., 1962, 36, 98

диссоциации

Экспериментальное определение
тепловых диссоциации $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ и температурнойзависимости абсолютной
поглощенности в ИК спектре

популяционного соотношения с

величиной

DOI-13693±14
297концентрации N_2O_4

и Кемптон

получено Дзиском

I962



Le Goff Renée, Serre Josiane

Theoret. chim. acta, I, No I, 66

Электронная структура NO_2 , N_2O_4

1962

 N_2O_4

Guttmann H., Penner S.S.

 ΔH°_f

экспериментальное опреде-
ление теплоты дис-
социации $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$
по зависимостям абсолют-
ных интенсивностей в
ИК-спектре от темпе-
ратуры.

X. 1963. 2

ан. NO_2 , II "J. Chem. Phys", 1962, 36, IV, 98-99

1962

N₂O₄
Cueff

(u.n.)

The assignment of the N₂O₄ spectrum. I. C. Hisatsune (Kansas State Univ., Manhattan). *Proc. Intern. Meeting Mol. Spectry., 4th, Bologna, 1959* 3, 982-8 (Pub. 1962). The infrared and Raman spectra of N₂O₄ in the liquid and solid phases at low temp. were investigated. Vibrational frequencies of N₂O₄ in the solid, liquid, and gas phases are listed and assignment of the fundamental modes is made. By using the solid assignment, the heat capacity of solid N₂O₄ was calcd. as a function of temp., 20-262°K. (m.p.), by means of the empirical equation: $C_p - C_v = [aC_{(\text{lattice})} + bC_{(\text{internal})}]^2 T$, where $a = 9.5 \times 10^{-3}$, $b = 3.0 \times 10^{-3}$, $C_{(\text{lattice})}$ is calcd. by using a single Debye temp. Θ , = 178°, and $C_{(\text{internal})}$ is calcd. by using the vibrational frequencies reported in this work. The calcd. C_p values agree well with exptl. values. The calcd. entropy at the m.p. is 32.3₀ e.s.u., in good agreement with the exptl. value of 32.32 e.s.u. A normal coordinate calcn., by using a modified valence force field, was attempted.

S. E. Vandenbosch

Bp-2463-III

C.A. 1963-59.4
408/a

1962

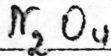
N₂O₄

9 Д64. Интерпретация спектра молекулы N₂O₄. Hisatsune I. C. The assignment of the N₂O₄ spectrum. «Advances Molec. Spectrosc. Vol. 3». Oxford—London—New York—Paris, Pergamon Press, 1962, 982—988. Discuss., 988 (англ.)

Используя эксперим. значения частот колебаний молекулы N₂O₄, автор рассчитал теплоемкость в твердом состоянии в интервале т-р 20—262° К и энтропию в точке плавления. Рассчитанные значения хорошо согласуются с экспериментальными. Методом Вильсона произведен расчет силовых постоянных плоских колебаний молекулы. Некоторые из рассчитанных силовых постоянных хорошо согласуются с силовыми постоянными NO₂. Более подробно обсуждаются колебания типа V_{1g} и V_{2u} . Делается заключение, что предложенное автором отнесение частот спектра правильно. У. Зирнит

Ш-5963-69

Ф-1963-9



строение

ВФР-5093-III

ф. 1964.68

✓ 6 Д141. Димеры двуокиси азота. II. Строение и характер связей. Bent Henry A. Dimers of nitrogen dioxide. II. Structure and bonding. «Inorgan. Chem.», 1963, 2, № 4, 747—752 (англ.)

Обсуждается электронная структура одного из димеров двуокиси азота, имеющего структуру ONONO_2 . Спектроскопич. данные указывают на существование нескольких конформационных изомеров со структурой ONONO_2 . Предполагается, что электронная структура центральной связи $\text{N}-\text{N}$ соответствует вытянутой σ -связи, а не чистой π -связи. Подробно обсуждается вопрос о влиянии неподеленных пар электронов на электронную структуру и геометрию молекулы; в частности, указывается, что взаимодействие между электронами неподеленных пар атомов кислорода и разрыхляющей MO -связи $\text{N}-\text{N}$ является важным и определяет аномально большую длину этой связи. Предложенная трактовка кроме этого позволяет объяснить аномально большую величину угла ONO , высокий барьер внутреннего вращения около связи $\text{N}-\text{N}$, плоскостную структуру молекулы $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$ и ее большую прочность по сравнению с изомерами ONONO_2 и ONOONO . Ч. I см. РЖФиз, 1960, № 4, 9913.

В. Быховский

N_2O_4

структура

В 97 - 5093 - III

1963

№11 Б62. Димеры двуокиси азота. II. Строение и характер связей. Bent Henry A. Diers of nitrogen dioxide. II. Structure and bonding. «Inorgan. Chem.», 1963, 2, № 4, 747—752 (англ.)

Обсуждается электронная структура одного из димеров двуокиси азота, имеющего структуру $ONONO_2$. Спектроскопич. данные указывают на существование нескольких конформационных изомеров со структурой $ONONO_2$. Предполагается, что электронная структура центральной связи $N-N$ соответствует вытянутой σ -связи и чистой π -связи. Подробно обсуждается вопрос о влиянии неподеленных пар электронов на электронную структуру и геометрию молекулы. Предложенная трактовка, кроме этого, позволяет объяснить аномально большую величину угла ONO , высокий барьер внутреннего вращения около связи $N-N$, плоскостную структуру молекулы O_2N-NO_2 и ее большую прочность по сравнению с изомерами $ONONO_2$ и $ONOONO$. Сообщение I см. РЖХим, 1960, № 22, 87452. В. Быховский

Ж. 1965. 11

1963

Groth P.

Snob

Acta Chem. Scand., 1963, 17, 2419

4

N_2O_4 (aq)

M. P.

111-2350

1963

105; 104 (0 1)

Subman A.

Absolute infrared intensity
measurements on nitrogen dioxide and
dinitrogen tetroxide. "J. Quantit.
Spectrosc. and Radiat. Transfer", 1962,
3, Jan. - March, 1-15 (mm.)

2 p., 1963, 1 3142

10

B-509.3 - 11

1963

Dimers of nitrogen dioxide. II. Structure and bonding. Henry A. Bent (Univ. of Minnesota, Minneapolis). *Inorg. Chem.* 2(4), 747-52(1963); cf. *CA* 54, 1069b. NO_2 can form 2 dimers, $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$ and ONONO_2 . Each dimer can exist in several conformations. The current status of the spectroscopic evidence for these conformers is discussed and some suggestions are offered regarding their structures and the nature of the N-N bond in $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$. From a consideration of the Pauli principle and the occurrence of anticoincidence between spin-sets in the nitro group, it is concluded that the central bond in $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$ can perhaps be best described as a "splayed single bond." Vicinal interactions between unshared O atom electrons and the N-N antibonding orbital in $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$ appear to be important. Together these factors provide an account for 5 curious features of $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$; its long N-N bond, its large ONO angle, its high barrier to internal rotation, its planarity, and its stability relative to the isomers ONONO_2 and ONOONO . RCHH

C.A. 1963. 59. 6

60212

1963
The electronic structures of A_2Y_4 molecules. R. D. Brown and R. D. Harcourt (Monash Univ., Clayton, Victoria). *Australian J. Chem.* 16(5), 737-58(1963). The electronic structures of A_2Y_4 mols. contg. 34, 36, and 38 valence electrons were studied. An approx. V.E.S.C.F.-M.O. method was used, attention being concd. on the delocalization of σ -electrons, which are classically regarded as lone-pairs on the Y atoms. The results provide explanations of the main features of many of the observed AA and AY bond lengths and YAY bond angles of N_2O_4 , $C_2O_4^{2-}$, B_2F_4 , B_2Cl_4 , C_2F_4 , C_2Cl_4 , $S_2O_4^{2-}$, and N_2F_4 . Other A_2Y_4 systems which have either not been fully characterized or not yet reported are also considered. The extent of lone-pair delocalization is governed by a parameter a^σ , related to the coulomb and resonance parameters of Hückel mol.-orbital theory. General trends in the value of a^σ can be predicted from values of the core charges of A and Y toward the σ -electrons concerned. A more detailed "adjacent charge" rule emerges. It differs from the classical rule in that for A_2Y_4 systems, adjacent neg. formal charges on the A atoms should not very greatly affect the AA bond properties. Difficulties were encountered in consistently interpreting the properties of some A_2F_4 and A_2Cl_4 compounds.

Robert D. Cloney

Степень окисления
и-и

N_2O_4

C.A. 1963. 59. 13

14599 gh

11-1637-BP

№ 04

Lewis R. V. St.

1963

Disc Abstr., 24, N5, 1855

выделение НК-септиров
окислов азота и нитри-
тов при низких тем-
пературах.

(Am. No2)

O_3, N_2O_4 (γ_i) 3004-III 1963

Лаодовская Т.В., Некрасов Л.И.,
ЖК. Физ. химии, 1963, 37(10), 2347-9.

Инфракрасные спектры поглощения
продуктов окисления разряда в кис-
лороде. W CA, 1964, 60, 13, 2418

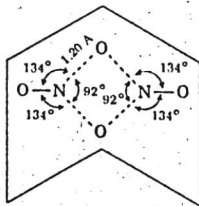
1964

N_2O_4
solvent

Dipole moment of nitrogen dioxide and dinitrogen tetroxide: the structure of the dimer. S. V. Anantakrishnan and D. Setu Rao (Madras Christian Coll.). *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A* 59(5), 292-8(1964). The measurements were made in solvents with available π -orbital electrons and in nondonor solvents which were nonaromatic. Dielec. const. measurements were made by a heterodyne beat method and the solns. were kept in a modified Sayce Briscoe cell. In cyclohexane (I), the dielec. const. of N_2O_4 (II) was less than the sq. of the n , while in the other solvents the reverse was the case. Even allowing for changes in polarization through solvent-solute interactions, it was clear that both monomer and dimer have a definite moment, with II having a higher moment than NO_2 (III). This clearly ruled out any structure of II which was sym. and planar. The dipole moments of III are: (solvent, dipole moments in Debye units by Guggenheim's method, by Harris and Brush's method); benzene (IV), 0.38, 0.41; *p*-xylene (V), 0.41, 0.44; CCl_4 (VI), 0.29, 0.31; I, 0.37, 0.39. For II: IV, 0.54, 0.58; V, 0.57, 0.62; VI, 0.41, 0.44; I, 0.53, 0.56. The existence of electronic interactions between II and IV was shown by the strongly colored solns. invariably obtained. A nonlinear arrangement such as VII is more in conformity with all the properties, including dipole

C. A. 1964-61-8

8986 cde



(VII)

moment. An O bridge of the type indicated can account readily for the dimerization of III through the use of the orbitals localized on the O. The larger O-N-O angle and N-N bond distance also follow readily. It is quite possible that the N-O bond in the bridge is somewhat longer by ~ 0.08 Å.

Joanne Burger

u
bot



Boggs J.E.

1964

J. Phys. Chem.

68, N8, 2379

гип.
момент

Дипольные моменты
и ионизированности
 NO_2 и N_2O_4 .



(см. NO_2) III

1964

N_2O_4

У 2 Д101. Валентные структуры для N_2O_4 . Harcourt, R. D. Valency structures for N_2O_4 . «Theoret. Chim. Acta», 1964, 2, № 5, 437—452 (англ.; рез. нем., франц.)

Предложены два альтернативных набора валентных структур молекулы N_2O_4 . Первый получается в результате разложения полной молекулярной волн. ф-ции по системе ортогональных базисных ф-ций, а второй — по системе неортогональных ф-ций. Основным пунктом работы является включение в тот и другой набор валентных структур, соответствующих делокализации электронов неподеленных пар атомов О с включением в общее связывание разрыхляющей МО связи N—N. Веса различных структур для двух наборов отыскиваются вариационным методом с использованием полного гамильтониана молекулы. Полученные результаты показывают, что разложение по неортогональным структурам сходится быстрее разложения по ортогональным, при этом структура,

ф. 1966. 28

входящая с наибольшим весом, является ковалентной и по характеру распределения электронов нарушает правило октетов при заполнении уровней атомов первого периода. Однако эта структура лучше описывает связи N—O, чем три ковалентных структуры с наибольшими весами в разложении по ортогональным ф-циям (критерием является сравнение рассчитанных и измеренных длин связей). Подчеркивается, что делокализация электронов неподеленных пар является важным фактором при установлении электронной структуры молекул.

В. Быховский

N_2O_4

1964

Valence structures for N_2O_4 . R. D. Harcourt (Univ. Melbourne). *Theoret. Chim. Acta* 2(5), 437-52(1964)(Eng). Two alternative sets of valence structures are suggested for N_2O_4 . They arise because its wave function can be expanded as a linear combination of either orthogonal or nonorthogonal basis functions. These bases imply varying amts. of delocalization of O lone-pair electrons into an antibonding orbital between the N atoms. The nonorthogonal expansion implies fewer significant structures, the most important of which is covalent and apparently violates the octet rule for 1st-row elements. This structure, however, better describes the NO bonds than do 3 covalent structures which have considerable weight arising from the orthogonal expansion.

RCTC

C.A. 1965. 62.4
3424 c

N_2O_4

1965

4 Д151. Электронная структура молекулы N_2O_4 . I. Изучение делокализации σ -электронов. Brown R. D., Harcourt R. D. The electronic structure of N_2O_4 . I. σ -electron de localization study. «Austral. J. Chem.», 1965, 18, № 8, 1115—1132 (англ.)

Предпринята попытка объяснить наличие сравнительно длинной и слабой связи N—N в молекуле N_2O_4 . Объяснение заключается в возможности делокализации, т. е. частичного перехода σ -электронов, не участвующих при обычном рассмотрении в образовании связи N—N, на разрыхляющие незанятые уровни. Рассмотрение проводится по методу самосогласованных МО для системы валентных электронов. В молекуле N_2O_4 в эту систему входят 8π -электронов и 10σ -электронов атомов N и O. Определяется вклад разрыхляющих σ -орбиталей в полный порядок связи N—N. На основании оценки величин интегралов перекрывания делается вывод о том, что на разрыхляющие уровни в основном переходят электроны неподеленной пары атома O.

Л. Лабзовский

ф. 1966. 42

1965

N_2O_4

Electronic structure of N_2O_4 . I. σ -Electron delocalization study. R. D. Brown and R. D. Harcourt (Monash Univ., Clayton). *Australian J. Chem.* 18(8), 1115-32(1965)(Eng). A detailed mol. orbital study of the σ - and π -electrons of N_2O_4 is described. In order to distinguish among the 4 valence orbitals used by each O atom in N_2O_4 , they are referred to as the π -, t -, l -, and $\bar{\pi}$ -orbitals. The π -orbital is $2p\pi$, and an assumed trigonal sp^2 hybrid is designated as t -orbital. The l - and $\bar{\pi}$ -orbitals are lone-pair orbitals in the classical valency structure for N_2O_4 . Special consideration is given to possible types of O σ -electron delocalization into antibonding NN and NO orbitals which are vacant in the classical structure. Of these, only depopulation of O $2p\bar{\pi}$ -orbitals into the antibonding NN σ -orbital seems to be of importance for interpreting the NN and NO bond properties. The other σ -electron delocalizations are small, and their contributions to the NO bond orders appear to cancel. A distinction is made between the nature of mol. orbitals arising from combination of $\bar{\pi}$ -orbitals on O with the antibonding NN and the antibonding NO orbitals, resp. 31 references.

Glen F. Bailey

C. A. 1965. 63.10
12340 cd

3709

NaO_4
 NO_2 , N_2O_4

(ν_i)

1965

Louis R.V., Crawford B.

J.Chem.Phys., 1965, 42(3), 857-64

Infrared spectrum of ...

J

1965

NONO

Nitrosonium nitrate. Isolation at 79-205°K. and infrared spectra of the polymorphic compound. L. Parts and J. T. Miller, Jr. (Monsanto Res. Corp., Dayton, Ohio). *J. Chem. Phys.* 43(1), 136-9(1965)(Eng). Nitrosonium nitrate, NO^+NO_3^- , a red solid, was studied spectroscopically at temps. up to 205°K. Reproducible shifts of fundamental frequencies on warming suggest 2 ~~cryst~~ transformations between 79 and 205°K. The γ , β , and α phases were observed under nonequil. conditions in the following temp. ranges, resp.: 79-185, 167-187, 167-205°K. The fundamental frequencies of the constituent ions in the γ , β , and α phases are: $\nu(\text{NO})^+$; 2215, 2271, 2251 cm^{-1} ; ν_3 , 1364, 1324, 1328 cm^{-1} ; ν_2 819, 827, 812 cm^{-1} ; ν_4 , 716, 716, 711 cm^{-1} .

RCJQ

C.A-1965-63-3

2534c

1204

1966

9 Б605. Экспериментальное исследование $P-V-T$ свойств диссоциирующей четырехокиси азота. Бубнов В. П., Гусаров В. Н., Кулешов Г. Г., Нестеренко В. Б., Тимофеев Б. Д. «Весті АН БССР. Сер. фіз.-техн. н., Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. н.», 1966, № 3, 129—134

Методом гидростатич. взвешивания с электромагнитной подвеской поплавка исследована $P-V-T$ зависимость диссоциирующей N_2O_4 при t -рах $500^\circ-720^\circ K$ и давл. $25-60 \text{ кГ/см}^2$. Погрешность измерений составляла $\sim 2,2\%$. С привлечением литературных данных построены изотермы $150, 240, 300, 330, 400$ и $440^\circ C$ и изобары $25, 30, 42, 51$ и 61 кГ/см^2 и получены значения уд. веса N_2O_4 при давл. $25-60 \text{ кГ/см}^2$ и t -рах $420-720^\circ K$. $P-V-T$ данные N_2O_4 удовлетворительно согласуются с литературными, но резко расходятся с данными, рассчитанными по уравнению состояния со вторым вирнальным коэф. Утверждается, что причина расхождений — в неоправданном использовании второго вирнального коэф. для высоких давлений.

Р. Амамчян

x. 1967.9

N₂O₄
NO₂

1966

Force constants of N₂O₄ and NO₂ and the viscosity of the dissociating system $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$. A. K. Barua and T. K. Rai Dastidar (Indian Assoc. Cultivation Sci., Calcutta). *J. Chem. Phys.* 43(11), 4140-2(1965)(Eng). By analyzing the exptl. viscosity of the dissocg. system $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$, the force consts. of N₂O₄ and NO₂ were obtained for the Lennard-Jones (12:6) potential. The calcns. made with the force consts. thus obtained suggest that, in agreement with theory, the chem. reaction has no significant effect on the viscosity of a chem. reacting gas mixt.

RCJQ

CA 1966, 64, 2
1373 d

No. 24 (anonymous) XIII 1638 1966.

Cartwright B.S., Robertson J.H.

Chem. Commun., 1966, 43, 82-83 (a.u.)

20: change of dimensions with
temperature.

Butler, 1966, 175-177

N_2O_4

Decius J. C.

1966

J. Chem. Phys., 45, N3, 1069.

Рот 1702
XIII

Сопоставление между си-
стовой постоянной и дис-
ной связи для связи
аорт - аорт

(см N_2)

1966

20 Б33. Валентные структуры для молекулы N_2O_4 .
 Часть II. Натсорт R. D. Valency structures for N_2O_4 .
 Part II. «Theoret. chim. acta», 1966, 6, № 2, 131—140.
 (англ.; рез. нем., франц.)

Рассмотрены 12 валентных структур молекулы N_2O_4 ,
 которые, как предполагается, вносят главный вклад в
 волновую функцию основного состояния этой молекулы.
 Основное внимание уделено валентным структурам, рас-
 пределение электронов, в которых не соответствует пра-
 вилу октета. Как установлено в результате расчета сред-
 них значений оператора полной энергии молекулы с
 указанными функциями валентных структур, некоторые

структуры

г. 1967. 20

структуры, нарушающие правила октета, соответствуют низкой энергии. Это связано с тем, что возможно сильное резонансное взаимодействие между ортогональными структурами, нарушающими правила октета. Отмечается, что такие валентные структуры, по-видимому, существенны во многих случаях и легко объясняют течение реакций типа SN_2 , а также необычные св-ва многих молекул со связями N—N, N—O и др. Часть I см. РЖХим, 1966, 9Б28. В. К. Быховский

1966

N_2O_4

Valency structures for N_2O_4 . II. R. D. Harcourt (Univ. Melbourne, Parkville, Australia). *Theor. Chim. Acta* 6(2), 131-40(1966)(Eng). The energies (i.e. energy expectation values) and wts. of various N_2O_4 valency structures are reported. Certain structures that violate the octet rule are of low energy. This is because their wave functions allow for considerable resonance interaction between orthogonal wave functions that represent non-octet violating structures. 21 references. RCTC

C.A. 1966. 65. 13

19321d

N_2O_4

Venkateswarlu K., - 1966
Mariam S.

Czechosl. J. Phys., 1966, B 16,
N4, 290.

Средние асимметричные колеба-
ний молекулы
типа X_2Y_4 .

(см. C_2H_4)



ф. 1966. 102

N_2O_4

1967

1 Д108. Анализ заселенности связей в N_2O_4 , B_2Cl_4 , B_2F_4 , C_2H_4 и C_3H_4 . Moore Emmett B., jr. A population analysis of the bonding in N_2O , B_2Cl_4 , B_2F_4 , C_2H_4 and C_3H_4 . «Theoret. chim. acta», 1967, 7, № 2, 144—149 (англ.; рез. франц., нем.)

Методом МО Хюккеля рассчитаны матрицы заселенности молекул N_2O_4 , B_2Cl_4 , B_2F_4 , имеющих изоэлектронную по валентным электронам структуру, но различную геометрич. конфигурацию. В качестве проверки теории дополнительно рассчитаны заселенности C_2H_4 и C_3H_4 . Несмотря на грубость приближения, получены значения энергии, описывающие известные стабильные конфигурации молекул и значения потенц. барьера вращения,

оп. 1968. 12

17

соответствующие экспериментальным. Из анализа заселенности связей следует, что N_2O_4 , C_2H_4 будут стабильны в плоской конфигурации D_{2h} ; C_3H_4 , B_2Cl_4 будут устойчивы в повернутой конфигурации D_{2d} , а B_2F_4 может свободно вращаться относительно связи $\text{B}-\text{B}$. Все расчеты выполнены на вычислительной машине.

А. А. Зембеков

N_2O_4

1967

Kenn.
Chen

88779g A population analysis of the bonding in N_2O_4 , B_2Cl_4 , B_2F_4 , C_2H_4 , and C_3H_4 . Emmett B. Moore, Jr. (Boeing Sci. Res. Labs., Seattle, Wash.). *Theor. Chim. Acta* 7(2), 144-9 (1967)(Eng). Population matrices were calcd. from mol. orbital wave functions of N_2O_4 , B_2Cl_4 , and B_2F_4 in order to understand further the bonding in these mols. which are isoelectronic in valence electrons but different in structure. C_2H_4 and C_3H_4 were included. 20 references.

RCTC

+ 2

C.A. 1967 66.20

XIII 963 1967

N_2O_4 , C_2H_4 , C_2D_4 , C_2O_4 , C_2F_4 , C_2Cl_4 ,
 C_2Br_4 (средние амплитуды колебаний)

Venkateswarles K., Mariam S.,
Girijavallabhan C. P.

Bull. Soc. Roy. Sci. Liege, 1967,
Есть 36(9-10), 576-582.

СА, 1968, 68, 426, 117266м. 10.

N₂O₄

(Cheng)

XIII - 544 - B7

1968

80375p Comments on the planarity of dinitrogen tetroxide. Redmond, Thomas F.; Wayland, Bradford B. (Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa.). *J. Phys. Chem.* 1968, 72(8), 3038-41 (Eng). Extended Hueckel theory (the more satisfactory of the 2 methods) and the complete neglect of differential overlap approach of Pople and Segal (1966) were applied to N₂O₄. The great stability of the NO π system inhibits significant contribution from the N-N π -bonding to either N₂O₄ disocn. energy or rotational barrier. Primary sources of the barrier are the dependence of the NO bonding on dihedral angle and the long range O_{pr}-O_{pr} σ -interaction. 20 references. FBIN

C.A. 1968. 69. 20

N_2O_4

XIII-544-BP

1968

Кв.-мех. расчет
структура
мол.-вес

9 Б35. О плоской структуре N_2O_4 . Redmond Thomas F., Wayland Bradford B. Comments on the planarity of dinitrogen tetroxide. «J. Phys. Chem.», 1968, 72, № 8, 3038—3041 (англ.)

Рассматривается вопрос о характере связи N—N в молекуле N_2O_4 . Эта связь характеризуется с одной стороны значительной длиной и малой энергией диссоциации, а с другой стороны — значительным барьером вращения. Расчеты выполнены по расширенному методу Хюккеля (PMX) с учетом зависимости параметров от эффективных зарядов и по методу Попла, Сэнтри и Сигала (ПСС). Отмечается, что PMX приводит, в отличие от метода ПСС к хорошему согласию рассчитанных величин

X. 1969. 9

с эксперим. значениями равновесного расстояния N—N, энергии диссоциации, валентной силовой постоянной связи N—N и барьера вращения концевой группы NO₂. С помощью РМХ показано, что вклад N—N π -связи в барьер вращения и энергию диссоциации незначителен, так как он подавляется высокой стабильностью π -системы N—O. Барьер вращения, в основном, обусловлен зависимостью энергии связи N—O от угла поворота и дальнедействующим взаимодействием O—O.

А. Багатурьянц

N₂O₄, NO₂ (ana. noef.) XIII ~~1821~~ 1226 1968
13

Seshardi D.N., Viswanath D.S., Kuloor N.R.
Indian J. Technol., 1968, 6(9), 251-4.

Force constants for the system di-
nitrogen tetroxide $\rightleftharpoons$ nitrogen dioxide
in equilibrium and for oxide S
and oxygen. W. EA, 1969, 30, 14, 149666.

N₂O₄

1968

28363p) Sublimation curve for nitrogen tetroxide. Tabachikov, A. G. (USSR). *Tr. Vses. Nauch.-Tekh. Konf. Termodin.*, 5. Dokl. Sekts. "Termodin. Fazovyykh Perekhodov, Poloka Neobratimykh Protsessov" "Teplofiz. Svoistva Veshchestv", 3rd 1968 (Pub. 1970), 22-9 (Russ). Leningrad. Tekhnol. Inst. Kholod. Prom.: Leningrad, USSR. Data published in the literature and thermodynamic considerations were used to obtain the following equation describing the sublimation curve: $\log P_s = -20.04113 - (2786.9/T) - 3 \log T$, where P_s is in mm Hg and T is in °K. The equation represents the data of W. F. Giaque and J. D. Kemp (1938) within an accuracy of 0.25%.

D. Meranda

C.A. 1972. 76. 6

N_2O_4

Водор. N.

1970

λ; см. пост;

у

У. Амер. Chem. Soc.,
92, 13, 3854.

Основные составные
молекулы с β-свечением.
X. Распространение
ионизированного
материала и его кинетика
и преобразование

дифференциальное уравнение
приведенное к нормальному
виду, содержащее алог
и кинематическое.



N_2O_4

Cyril S. J.

1970

L. Puorg. Illg. Chem,
378(1), 117.

Chem. n.

● (Chem. S₆) III

N_2O_4

24 Б20. Валентные структуры для N_2O_4 . III. Наг-1970
court R. D. Valence structures for N_2O_4 . III. «Int. J.
Quant. Chem.», 1970, 4, № 2, 173—189 (англ.; рез. франц.,
нем.)

валентные
стр-ры

Рассчитаны энергетич. характеристики валентных структур N_2O_4 . Полученные результаты показывают, что распределение σ -электронов может быть удовлетворительно описано двумя группами ф-л: 1) резонанс между ковалентной и ионной ф-лами (ф-лы В и D сообщ. II. см. РЖХим, 1967, 20Б33); 2) ф-лой с неспаренной пространственной орбиталью (ф-ла F). Порядок связи N—N оценен в 0,4—0,5. Для этого случая предпочтительнее группа (1), обладающая меньшей энергией, чем (2). Однако при порядке связи около 0,7 энергии этих групп сближаются и оба описания становятся удовлетворительными. Ионная формула в (1) включает нелокализованную связь в группировке NO_2^+ . Она может быть заменена ф-лой с локализованными связями и почти такой же энергией. Резюме

X. 1970. 24

N_2O_4

ном.
сир-ра

Pearson R. G.

1970

J. Chem. Phys.,

1970, 52, 5, 2167

 (Cis. C_2H_2)III

№204

1971

20 Б133. Исследование системы 2050 А в димере окиси азота. Billingsley J., Callear A. B. Investigation of the 2050 A system of the nitric oxide dimer. «Trans. Faraday Soc.», 1971, 67, № 3, 589—597 (англ.)

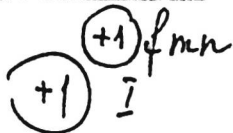
Континуум поглощения в области 1800—2400 А окиси азота отнесен к димеру N_2O_4 ; оценка изменения энтальпии диссоциации по т-рной зависимости (140° — 100° К) интенсивности дает $2,24 \pm 0,1$ ккал/моль, согласующееся с результатом ИК-спектроскопич. определения 2,4 ккал/моль. Константа диссоциации димера меняется от $1,3 \times 10^{21}$ молекула·см $^{-3}$ при 100° К до $1,6 \times 10^{23}$ при 298° К. При 300° К в димере заселены заметным образом возбужденные уровни. Максимум поглощения димера расположен при 2050 А, сила осциллятора системы оценена 0,26.

Б. В. Рассадин

спектр

 ΔH_v

Kp



X-1971.20

N_2O_4

1971

5 Д375. Сечение комбинационного рассеяния для N_2O_4 . Chen Che Jen, Wu Frank. Raman scattering cross section for N_2O_4 . «Appl. Phys. Lett.», 1971, 19, № 11, 452—453 (англ.)

Исследовано комб. рас. на лабораторной установке, состоящей из рубинового лазера в качестве источника возбуждения ($\lambda=6943 \text{ \AA}$), фотодиода с фильтром и газовой кюветы длиной 5 см. Получены частоты линий комб. рас. и поперечные сечения рассеяния для N_2O_4 и N_2 , равные, соответственно, 1360 и 2330. $\text{\AA}$ и $1,4 \cdot 10^{-31}$ и $2,3 \cdot 10^{-30} \text{ см}^2$.

Г. Е. Синельникова

(Vi)

ф. 1972. 5ф.

$\text{NO}, \text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{N}_2\text{O}_2, \text{N}_2\text{O}_4, \text{N}_2\text{O}_5$ (Уо. геом. ерхх; рареи) 1971 13

Kelkar V.K., Bhalla K.C.
Khushchandani P.G., XIII 1987

Y. Mol. Street, 1971, 9, N4, 383-391
(анн.)

A CNDO/2 study of nitrogen
oxides.

Вхс Хим., 1972, 8530 10

12

1971

N₂O₄
64725s Electron-diffraction investigations of the molecular structures of some oxides of nitrogen. Dinitrogen tetroxide (N₂O₄) and dinitrogen pentoxide (N₂O₅). McClelland, Bruce W. (Oregon State Univ., Corvallis, Oreg.). 1971, 81 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich., Order No. 71-25,325. From *Diss. Abstr. Int. B* 1971, 32(4), 2099.

N₂O₅Синтез
назем.

(+1)



С.А. 1972. 76. 12

N_2O_4 (4.)

1971

90944g Thermophysical properties of (N_2O_4) in the liquid phase. Maksimov, B. G. (USSR). *Termodin. Perenosnye Svoistva Khim. Reagiruyushchikh Gazov. Sist.* 1971, 2, 178-94 (Russ). Edited by Krasin, A. K. "Nauka i Tekhnika": Minsk, Beloruss. SSR. A review with many refs.

M. Dokladal

неприм.
св-ва

(обзор)

C.A. 1972. 76. 16

NO_2F (суд. ност., с. н.) 13 1971
 N_2O_4 XIII 889

Ramaswamy K., Mohan N.,
Czech. J. Phys., 1971, 21, № 3, 247-55
(англ.)

Green's function analysis
of the vibrations of NO_2F
and N_2O_4 .

Ес 14/ф. н.

10

⊕

CA, 1971, 74, N26, 148423A

N_2O_4 (nc)

1971

Vagodorbkaya T.V.;
Nekrasov, L. Y.

(u.k. cn:) "Zh. Fiz. khim.", 1971, 45,
N9, 2329-31.

"Infrared absorption spectra...

• (ser. NO, III)

N_2O_4

XIII - 2060

1972

19 Б112. Повторное исследование диазоттетроксида N_2O_4 методом газовой электронографии. McClelland Bruce W., Gundersen Grete, Hedberg Kenneth. Reinvestigation of the structure of dinitrogen tetroxide, N_2O_4 , by gaseous electron diffraction. «J. Chem. Phys.», 1972, 56, № 9, 4541—4545 (англ.)

Электронографическим методом в газовой фазе при $T = 21^\circ C$ выполнено повторное исследование структуры молекулы N_2O_4 . Установлено, что молекула плоская (симметрия D_{2h}). Найдены след. значения межъядерных расстояний (r , Å), углов и среднеквадратичных амплитуд колебаний (l , Å): $r_{NN} = 1,782 (0,008_3)$, $r_{NO} = 1,190 (0,001_8)$, $\angle ONO = 135,4^\circ (0,5^\circ_8)$, $l_{NN} = 0,0816 (0,0178)$, $l_{NO} = 0,0381 (0,0019)$, $l_{O_1O_2} = 0,0493 (0,0040)$, $l_{N...O} = 0,0729 (0,0061)$, $l_{O_1O_1'} =$

X. 1972. 19

$=0,0970 (0,0167)$, $l_{O_1O_2} = 0,0730 (0,0114)$. Полученные данные хорошо согласуются с результатами предыдущего исследования (J. Chem. Phys., 1956, 25, 1282), однако вновь полученные значения молекулярных параметров на 0,9% больше. Группы NO_2 молекулы имеют структуру очень близкую к структуре свободных молекул NO_2 . Удлиненная связь $N-N$ молекулы и высокое значение ее среднеквадратичной амплитуды колебаний находятся в соответствии с низкой энергией диссоциации.

В. Спиридонов

XIII - 2826

1973

N₂O₄N₂O₃

(Vi)

97262v Vibrational spectroscopy of gaseous dinitrogen tetroxide and dinitrogen trioxide. Bibart, Charles H. (Indiana Univ., Bloomington, Indiana). 1973, 12 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich., Order No. 74-332. From *Diss. Abstr. Int. B* 1974, 34(12), 5925.

(+1) ☒

C.A. 1974. 81. N16

(NO)₂

1973

2 Д146. Теоретическое исследование строения (NO)₂. Skancke P. N., Boggs James E. A theoretical study of the structure of (NO)₂. «Chem. Phys. Lett.», 1973, 21, № 2, 316—317 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО с частичной оптимизацией геометрии исследовано электронное строение цис-конфигурации (NO)₂. Использован базис гауссовых ф-ций, содержащий по 7 ф-ций s-типа и 3p-типа для каждого атома, сгруппированный в двухэкспонентный базис. Равновесные длины связей N—N и N—O оценены в 1,74 и 1,16 Å соответственно, что согласуется с оценками по данным ИК-спектров, но занижено сравнительно с рентгеноструктурными данными. Валентный угол N—N—O оценен в 107°, что больше обоих опытных значений. Для найденной геометрии проведен расчет в расширенном базисе, содержащем по 10 ф-ций s-типа и 6p-типа, сгруппированный

ф 1974 № 2

в 5,3. Обнаружено, что заселенность перекрывания в области между атомами N мала, при этом заселенность перекрывания более удаленных друг от друга атомов O достигает почти такой же величины и положительна. Полученные результаты согласуются с представлениями об $(NO)_2$ как о слабо связанной системе из 2 молекул NO. Дипольный момент оценен в 0,63 ед. Дебая.

В. Л. Лебедев

ЖУ - 7915

1974

N_2O_4

9 Б23. Строение и связь в четырехокиси азота (N_2O_4). Ahlrichs Reinhart, Keil Frerich. Structure and bonding in dinitrogen tetroxide (N_2O_4). «J. Amer. Chem. Soc.», 1974, 96, № 25, 7615—7620 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в сгруппированных базисах лепестковых гауссовских функций (в том числе включавших d -функции для атомов N) с учетом конфигурац. взаимодействия (КВ) в приближении парных натуральных орбиталей исследовано электронное строение плоской и скрученной форм N_2O_4 (I) и, для сравнения, NO_2 (II), CO_2 (III) и C_2O_4 (IV). Для I и II использована эксперим. геометрия I и варьировалась только длина связи N—N, а для III и IV использована геометрия II и I соотв.

Строение
и связь

ж. 1975. №9



(+3)



Обнаружено, что только расчет в большом базисе приводит к выводу о стабильности I по отношению к диссоциации на 2 молекулы II. Приведены энергетич. характеристики и карты плотности МО и разностные карты полной электронной плотности. Показано, что большая длина (1,78 Å) связи N—N в I обусловлена делокализацией связывающей электронной пары по молекуле в целом и сильным отталкиванием дважды занятых МО фрагментов NO₂. Планарность I обусловлена балансом противоположно направленных эффектов — отталкивания фрагментов NO₂, благоприятствующего скрученной конфигурации, и связывающих взаимодействий, стабилизирующих плоскую форму. Энергия связи для I оценена в 5,0 ккал/моль (опыт 12,7), силовая постоянная N—N 1,32 мдин/Å. Кратко обсуждена природа связи Э—N в нитросоединениях.

В. Л. Лебедев

X 4 - 7915

1974

N₂O₄

nb. skew.
factors

7824y Structure and bonding in dinitrogen tetroxide (N₂O₄). Ahlrichs, Reinhart; Keil, Frerich (Inst. Phys. Chem., Univ. Karlsruhe, Karlsruhe, Ger.). *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96(25), 7615-20 (Eng). Ab initio computations which included effects of electron correlation were performed at various N-N distances for the planar and the skew structures of N₂O₄. The results prove definitely the σ character of the bond electron pair. An investigation of the wave function by means of contour diagrams and a population anal. show that the very long N-N bond in N₂O₄ is due to the delocalization of the bond electron pair over the whole mol. and to a rather large repulsion between the doubly occupied MO's of the NO₂ fragments. The coplanarity of N₂O₄ results from a delicate balance of the repulsive forces, which favor the skew structure, and of the effects of bonding which favor the planar structure.

C.A. 1975 82 N2

оттиск 2543

1974.

N_2O_4

(м.н.)

ф. 1975 IV 1

1 Д416. Колебательный спектр, потенциал внутреннего вращения и связь в газообразном N_2O_4 . Bibart Charles H., Ewing George E. Vibrational spectrum, torsional potential, and bonding of gaseous N_2O_4 . «J. Chem. Phys.», 1974, 61, № 4, 1284—1292 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения газообразной двуокиси азота при 200—300° К в слое 6—300 см. Выделены полосы, принадлежащие димеру N_2O_4 . Рассчитаны контуры полос типа А, В и С, соответствующие полосы выделены в спектре. В некоторых полосах обнаружена структура, не укладывающаяся в расчет для жестких молекул. Компоненты этих полос связаны с комбинациями с горячими переходами крутильных колебаний N_2O_4 . Для полос типа В структура отсутствует. Количеств. анализ комбинационных полос проведен с потенциалом Матье второго порядка. Найденный барьер для внутреннего вращения составляет ~2,5 ккал/моль. Стабилизация плоской структуры димера связана с σ -взаимодействием атомов кислорода NO_2 . Библ. 42.

М. В. Тонков

39-Х/1-2498

оттиски 2543

1974

N₂O₄

3 Б243. Колебательный спектр, крутильный потенциал и характер связи в газообразном N₂O₄. Bibaг Charles H., Ewing George E. Vibrational spectrum, torsional potential, and bonding of gaseous N₂O₄. «J. Chem. Phys.», 1974, 61, № 4, 1284—1292 (англ.)

Измерены спектры ИК-поглощения газ. N₂O₄ (I) при различных давлениях в многоходовой кювете (3—30 м). Получены контуры полос основных и составных кол. I и предложена их интерпретация. Вычислены интегральные коэф. поглощения наблюдаемых полос. Используя отнесение прогрессии Q-ветвей составного кол. $540 \text{ см}^{-1} - (\nu_6 + \nu_4) + n\nu_4 - n\nu_4$ предложен вид потенциальной функции, описывающей крутильные колебания групп NO₂ $V(\Phi) = (V_2/2)(1 - \cos 2\Phi) + (V_4/2)(1 - \cos 4\Phi)$, где Φ — угол между плоскостями групп NO₂. В соответствии с этим потенциалом определена величина барьера внутреннего вращения, равная 2—3 ккал/моль. Предположено наличие слабых σ -связей между цис-кислородными атомами, что стабилизирует цис-форму (NO₂).
Г. Кузьянец

(M, n; V_i)8645-2498
89-111-681

х. 1975. №3.

ammell 2543

1974

 N_2O_4 N_2O_3 $(V_i; V_o)$

☒ (+1)

C.A. 1974. 81. N20

BB-111-8498

129413p Vibrational spectrum, torsional potential, and bonding of gaseous dinitrogen tetroxide. Bibart, Charles H.; Ewing, George E. (Dep. Chem., Indiana Univ., Bloomington, Indiana). *J. Chem. Phys.* 1974, 61(4), 1284-92 (Eng). The ir spectrum of gaseous N_2O_4 was obtained under conditions which allowed study of both strongly and weakly absorbing features. These spectral features were assigned with the aid of vibration-rotation band shape theory. Weakly absorbing sequence bands were identified which contain torsional vibrations. The rocking frequency of the NO_2 group, the only mode which has not been obsd. directly, was estd. from a 3rd law entropy calcn. The frequencies obtained, together with previous Raman work provide, for the 1st time, a reliable detn. of all the vibrational frequencies of N_2O_4 . The observation of the torsional mode frequencies has allowed an internal rotation potential function to be estd. which has a barrier height of 2 to 3 kcal/mole. From this potential function, a picture of the bonding in N_2O_4 and other N oxides is presented. It is suggested that in addn. to the N-N bond, weak σ bonds form between the cis O which stabilize the eclipsed O configurations and tend to lock the N_2O_4 mol. into a planar configuration. The planarity of N_2O_3 and the stability of *cis*-(NO)₂ can also be explained by these weak O σ bonds.

N_2O_4

Оттиск 2229

1974

9 Д143. Исследование азотновой окиси и родственных молекул методом молекулярных орбиталей. Griffiths R. L., MacLagen R. G. A. R., Phillips L. F. Molecular orbital studies of dinitrogen tetroxide and related molecules. «Chem. Phys.», 1974, 3, № 3, 451—462 (англ.)

На основе неэмпирич. расчетов электронной структуры рассматривается природа связи в азотновой окиси N_2O_4 . Для сравнения выполнены расчеты NO_2^- , NO_2 и NO_2^+ по методу МО ЛКАО в минимальном — слэтеровском базисе. Описываются трудности с самосогласованием и методы их устранения. Конфигурация N_2O_4 с наиминизией энергией соответствует заполнению разрыхляющей МО $6b_{1u}$, построенной из σ -орбиталей групп NO_2 . Вклад π -связи незначителен. Делается вывод о том, что стабильность димера обеспечивается главным

расчет
Электр.
структ.

Ф. 1974. №9

43

71

Енову.



образом за счет трехцентровых взаимодействий N —
N — O. В. И. Барановский



N₂O₄

Виттсес 2229

1974

20 Б17. Расчеты МО молекулы N₂O₄ и родственных систем. Griffiths R. L., Maclagan R. G. A. R., Phillips L. F. Molecular orbital studies of dinitrogen tetroxide and related molecules. «Chem. Phys.», 1974, 3, № 3, 451—462 (англ.)

Методом МО ЛКАО ССП проведено исследование электронного строения молекул N₂O₄ и NO₂, а также ионов NO₂⁺ и NO₂⁻. С помощью гауссовых функций рассчитывались все многоцентровые, а также обменные и гибридные интегралы, остальные вычислялись точно на ФСТ (до 10⁻⁶ ат. ед.). Для систем с открытой оболочкой использовался ограниченный и неограниченный метод ССП ЛКАО МО. Итерац. процедура проводилась методами скорейшего спуска и градиентным методом. Приведены карты суммарной электронной

М. Сирот

Х. 1974. N20

⊗ (+3) + ① Винограды

плотности, а также локализованных орбиталей (по Фостеру и Бойзу). Проведенный анализ энергий связей (по Клементи) показывает, что двухцентровая энергия связи изменяется симбатно с маллиkenовской плотностью перекрывания. Заселенность перекрывания связи N—O уменьшается в ряду $\text{NO}_2^+ > \text{NO}_2 > \text{NO}_2^- \gg \text{N}_2\text{O}_4$, при этом заселенность σ - и π -связей изменяются в указанном ряду следующим образом: $\text{N}_2\text{O}_4 \approx \text{NO}_2^+ < \text{NO}_2 \approx \text{NO}_2^-$ (σ) и $\text{NO}_2^+ \gg \text{NO}_2 \approx \text{NO}_2^- \approx \text{N}_2\text{O}_4$. Значение полной энергии молекулы оказывается меньше удвоенной суммы $E_{\text{полн}}$ молекулы NO_2 . Связь π -N—N практически отсутствует, а σ -связь оказывается довольно слабой. Обсуждается распределение электронной плотности на основании разностных карт.

С. Долин

N_2O_4

1974

11 Б39. Изомер N_2O_4 как модель для объяснения природы антиферромагнетизма димера моногидрата ацетата меди. Harcourt R. D. An N_2O_4 isomer as a model for the examination of the origin of the anti-ferromagnetism of the copper acetate monohydrate dimer. «Austral. J. Chem.», 1974, 27, № 10, 2065—2073 (англ.)

расчет
модели
структ.

Методом ССП МО с переменными электроотрицательностями и с учетом конфигурац. взаимодействия проведены расчеты модельной структуры N_2O_4 , вида шестиугольника, в к-ром атомы N занимают противоположные вершины, $R(N-O) = 1,18 \text{ \AA}$, $R(O-O) = 2,20 \text{ \AA}$, $\angle ONO = 133,7$. Эта структура имитирует два иона Cu и атомы кислорода двух ацетатных лигандов комплекса $Cu_2(O_2CCH_3)_4 \cdot 2H_2O$. Расчеты подтверждают, что основной фактор, ответственный за величину синглет-триплетного расщепления ($J = 286 \text{ см}^{-1}$), одновременное перекрывание между АО неподеленных пар атомов O каждого ацетатного лиганда друг с другом и с однократно занятыми орбиталями ионов $Cu(2+)$. Отмечено значение 5-электронной 3-центрковой связи для интерпретации магнитных св-в нек-рых типов би-ядерных комплексов переходных металлов. Резюме

x 1975 N 11

$(NO_2)_2$

Harris Stephen J.
et. al.

1974

(empyr. med.)
(обзор)

"J. Chem Phys" 1974 61
N 9, 3866-3867 (англ.)

(см $(Cl_2)_2$;

XIII - 30/8

1974

 N_2O_4 B_2F_4 Электр.
строение

10 Б28. Электронное строение четырехоксида азота и тетрафтордифтора и анализ их конформационной стабильности. Howell James M., Wazer John R. Van. Electronic structures of dinitrogen tetroxide and diboron tetrafluoride and an analysis of their conformational stabilities. «J. Amer. Chem. Soc.», 1974, 96, № 26, 7902—7910 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах гауссовских функций $5s2p$ и $7s3p$ исследовано электронное строение N_2O_4 (I) и B_2F_4 (II). Рассчитаны равновесная геометрия, энергетич. характеристики, распределения электронной плотности. Барьеры вращения найдены равными для указанных базисов 10,7 и 11,6 ккал/моль для I (стабильнее плоская форма) и 0,1 и 0,3 ккал/моль для II (стабильнее перпендикуляр-

X. 1975 N 10

(+1) X

ная форма), что согласуется с имеющимися опытными данными (для II опытные данные свидетельствуют о малости барьера вращения, но четко не установлено, какая из форм предпочтительнее). Показано, что плоская конфигурация I обусловлена, в основном, большим 1,4-взаимодействием σ -типа между атомами O в этой форме, а малый барьер и предпочтительность перпендикулярной формы для II — малым перекрыванием орбиталей атомов F и несколько большим дестабилизирующим электростатич. отталкиванием в плоской форме.

В. Л. Лебедев

XIII-3018

1974

 N_2O_4 B_2F_4

J 176437J Electronic structures of dinitrogen tetroxide and diboron tetrafluoride and an analysis of their conformational stabilities. Howell, James M.; Van Wazer, John R. (Brooklyn Coll., City Univ. New York, Brooklyn, N. Y.). *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96(24), 7902-9 (Eng). The electronic wave functions of N_2O_4 and B_2F_4 were detd. in moderately sized ab initio computations. The rotational barriers of both mols. were calcd. and analyzed in terms of lone-pair interactions between nonadjacent O or F atoms, along with lone-pair donation into the central σ bond. Previously suggested alternative electronic configurations, where the NO_2 units are bonded only by π interactions, were considered for the ground state of N_2O_4 but were found to be dissociative and thus of little importance.

Ho,

kb. suez.
pacem

C.A. 1974. 81 N26

⊕

⊗

Parer E., m.n., Do, J (N_2 , $N_2 H_2$, ⁽¹⁹⁷⁴⁾

$N_2 O_4$, $(HNO)_2$, $(CH_3NO)_2$, HNO , CH_3NO

Leroy G., Martin P., Peeters D, XIII 2655

J. chim. phys. et phys-chim. biol, 1974,

71, n3, 319-325 (1974)

B, 1974

Contribution à l'étude théorique
de la liaison azote - azote.

Puixau, 1974, 17540

10

(P)

10

1974

№ 2

Оч

Отчет по научно-исслед.
работе ЦВТАН, отгиз № 8

и.р.

"Термодинамические св. вч
азота, водорода и их соеди
нений."

$\text{NO}_2; \text{N}_2\text{O}_4$ (vi, u.n.) XIII 2629. 1974

Tevault D.E., Andrews L.,

Spectrochim. acta, 1974, A30, N4,
969-975 (ann.)

Laser Raman matrix isolation
studies of nitrogen dioxide. Reso-
nance Raman spectrum of NO_2
and Raman spectrum of N_2O_4 .

JHE Phys, 1974, 9D 444 10 (P)

N_2O_2 , N_2O_3 , N_2O_4 (vi) 1975
Mason J., XIII 3110

J. Chem. Soc. Dalton Trans.,
1975, vol. 19-22 (anti)

The dimeric nitrogen oxides. Part
I. Electronic absorption of the
nitrogen oxide dimer, and compari-
son of observed and calculated
Buxton, 1975, 155/98 10 pages

Х-45 - 12411

1976

N_2O_4
 N_2O_5

фотоэл.
спектр.

16 Б131. Изучение фотоэлектронных спектров N_2O_4 и N_2O_5 . Ames D. L., Turner D. W. Photoelectron spectroscopic studies of dinitrogen tetroxide and dinitrogen pentoxide. «Proc. Roy. Soc. London», 1976, A348, № 1653, 175—186 (англ.)

Для изучения фотоэлектронных спектров с возбуждением He-I молекул N_2O_4 и N_2O_5 , к-рые устойчивы лишь при давлении, заметно превышающем обычное давление в спектрометре, использовано быстрое вытекание газа из сопла, расположенного вблизи ионизирующего объема. Для создания неравновесных условий, необходимых для получения спектров быстрораспадающихся молекул, в случае N_2O_4 применялась ускоренная откачка. Полученные спектры сопоставлены с неэмпирич. расчетами в базисах гауссовых функций и со спектрами продуктов диссоциации. В случае N_2O_5 рассмотрено 5 различных конфигураций; наилучшее соответствие с фотоэлектронными спектрами достигается в предположении плоского строения этой молекулы с углом $ONO \sim 120^\circ$.
В. И. Нефедов

Ж. 1976 № 16

(+1)

[X]

61112.1289

Ch, Ph, TC

41245

N₂O₄

1976

4-15384

Bass Arnold M., Ledford Albert E., Jr.,
Laufer Allan H. Extinction coefficients
of NO₂ and N₂O₄. "J. Res. Nat. Bur. Stand.",
1976, A80, N2, 143-166 (англ.)

U744

694 709

758

ВИНИТИ

№ 04

книга находится 1976
на полке диссертаций.

Заг. отд. ред. Неегеренко В.Б.

структура
мембран,

Физико-химические
и мембранно-физические
свойства мембран
реакционноспособных веществ

Di



Минск "Наука и техника"
1976, 344 с.

N_2O_4

Ж 8 - 16250

1976

8 Б104. Фотоэлектронный спектр N_2O_4 с возбуждением источником He-I. Yamazaki Tomoko, Kimura Katsumi. He I photoelectron spectrum of dinitrogen tetraoxide (N_2O_4). «Chem. Phys. Lett.», 1976, 43, № 3, 502—505 (англ.)

Изучен фотоэлектронный спектр смеси NO_2 и N_2O_4 . Для увеличения содержания N_2O_4 в смеси эксперимент проводился при -60° . Три полосы с энергиями 12,39, 13—14 и 15,6 эв отнесены к спектру N_2O_4 . Не исключено, что молекула N_2O_4 дает также полосу в районе 11—12 эв. Проведено сравнение с расчетами и лит. данными по фотоэлектронному спектру N_2O_4 .

В. И. Нефедов

Si
фотоэлектронный
спектр

Ж. 1977. № 8

N_2O_4

* 9 - 16250

1976

4 дзз1. He I-фотоэлектронный спектр N_2O_4 . Yamazaki Tomoko, Kimura Katsumi. He I photoelectron spectrum of dinitrogen tetroxide (N_2O_4). «Chem Phys. Lett.», 1976, 43, № 3, 502—505 (англ.)

Изучен HeI-фотоэлектронный спектр смеси охлажденных до $-60^\circ C$ паров NO_2 и N_2O_4 . Путем вычитания из полученного спектра фотоэлектронного спектра NO_2 получен фотоэлектронный спектр N_2O_4 . Вертикальные потенциалы ионизации N_2O_4 равны (в эв): 12, 39, 13—14, 15,6. При помощи результатов теоретич. расчетов энергий МО интерпретирован спектр N_2O_4 . Библ. 21.

М.С. 1

Ю. В. Чижов

спектр
(г)

Ф. 1977 № 4

N_2O_4

№ 4 - 18354

1977

У 17 Б152. Фотоэлектронный спектр N_2O_4 . Frost D. C., McDowell C. A., Westwood N. P. C. The photoelectron spectrum of dinitrogen tetroxide. «J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.», 1977, 10, № 3, 293—303 (англ.)

фотоэлектронный
спектр
(3)

Для получения фотоэлектронного спектра N_2O_4 применялся метод медленного испарения при -40° и быстрой прокачки при температурах $-(30-50)^\circ$. В спектре найдено 8 полос с потенциалами ионизации от 11,4 до 18,6 эв. Интерпретация спектра проведена на основе имеющихся в лит-ре расчетов электронной структуры N_2O_4 . Проведена корреляция с энергиями уровней изоэлектронных молекул B_2F_4 и $(COF)_2$. В. И. Нефедов

д. 1977 N 17

$(N_2O_4)_2$

N_2O_4

фотоэлектр.
спектр

#4-18354

1977

9 Д461 Мс Фотоэлектронный спектр N_2O_4 . Frost D. C., McDowell C. A., Westwood N. P. C. The photoelectron spectrum of dinitrogen tetroxide «J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.», 1977, 10, № 3, 293—303 (англ.)

С помощью специально сконструированной аппаратуры, сочетающей охлаждение газа с быстрой откачкой, получен HeI фотоэлектронный спектр димеров двуокиси азота (N_2O_4). В соответствии с недавними расчетами МО для N_2O_4 в области энергий HeI спектра обнаружены и идентифицированы 8 потенциалов ионизации димера. Результаты обсуждены с привлечением расчетных данных и данных о фотоэлектронных спектрах изоэлектронных с N_2O_4 молекул (B_2F_4 и $(COF)_2$, имеющих в газовой фазе плоскую конфигурацию. Библ. 39.

В. С. Иванов

ор 1977 № 9

(+1) ☒

(+1) м. е.

N₂O₄

#4-18354

1977

86: 163310r The photoelectron spectrum of dinitrogen tetroxide. Frost, D. C.; McDowell, C. A.; Westwood, N. P. C. (Dep. Chem., Univ. British Columbia, Vancouver, B. C.). *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1977, 10(3), 293-303 (Eng). The photoelectron spectrum of N₂O₄ was obtained by a combination of variable temp. and fast-pumping techniques. Eight ionization potentials were obsd. in the He I energy range. These are in accord with the most recent MO calcs., and the spectrum is discussed by comparison with the calcs., and with the photoelectron spectra of some isoelectronic mols. such as B₂F₄ and (COF)₂ both of which are also planar in the gas phase.

y;
photoel.
cweisp.

C.A. 1977. 86 N22

N_2O_4

XIII - 4189

1977

5 Д336. Новая интерпретация фотоэлектронного спектра N_2O_4 . Gan Tiang Hong, Peel Barrie J., Willett Gary D. Reinterpretation of the photoelectron spectrum of dinitrogen tetroxide. «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1977, Part 2, 73, № 10, 1459—1463 (англ.)

Исследован HeI-фотоэлектронный спектр смеси NO_2/N_2O_4 . При помощи обработки полученного фотоэлектронного спектра на ЭВМ получен спектр «чистого» N_2O_4 (I). Вертикальные потенциалы ионизации I равны (в эВ): 11,4; 12,4; 13,1; 13,4; 13,6; 15,6; 17,1; 18,2; 18,6; 18,8; 19,8. Спектр I интерпретирован при помощи неэмпирич. расчетов и корреляции с потенциалами ионизации мономера NO_2 . 11 потенциалов ионизации I связаны с удалением электронов из МО типа $6a_g, 4b_{2g}, 1a_u, 1b_{1g}, 4b_{3u}, 5b_{1u}, 1b_{3g}, 3b_{2g}, 3b_{3u}, 1b_{2u}, 5a_g$.

Ю. В. Чижев

фотоэл.
спектр

у.

Ф. 1978/15

N₂O₄

XIII - 4189

1977

8 Б96. Повторная интерпретация фотоэлектронного спектра N₂O₄. Gan Tiang Hong, Peel J. Barrie, Willett Gary D. Reinterpretation of the photoelectron spectrum of dinitrogen tetroxide. «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1977, Part 2, 73, № 10, 1459—1463 (англ.)

фотоэлектронный
спектр

Получен фотоэлектронный спектр (ФЭС) N₂O₄, возбуждаемый источником He-I. Эксперим. данные сопоставляются с результатами выполненных ранее неэмпирич. расчетов в различных базисах и расчетов, проведенных авторами в базисе ОСТ-3ГФ. Приведены и обсуждены три варианта отнесения полос наблюдаемых в ФЭС. Наиболее вероятным, по мнению авторов, является следующее отнесение: $6a_g$ — 11,4 эв, $1a_u$ 13,0 эв, $1b_{1g}$ 13,4 эв, $4b_{2g}$ 12,4 эв, $4b_{2u}$ 13,5 эв, $5b_{1u}$ 15,6 эв, $1b_{3g}$ 17,1 эв, $3b_{2g}$ 18,1 эв, $3b_{3u}$ 18,6 эв, $1b_{2u}$ 19,0 эв, $5a_g$ 19,7 эв. Проведена корреляция МО для NO₂ и N₂O₄. В. М. Ковба

х, №8, 1978

1977

N2O4

Cus. not.
empyrtypa

89: 119892v Force field study of dinitrogen tetroxide. Ramaswamy, K.; Sridharan, T. (Dep. Phys., Annamalai Univ., Tamilnad, India). *Indian J. Phys.* 1977, 51B(4), 318-28 (Eng). The force field study of dinitrogen tetroxide was carried out using parametric representation method. The parameter angles for the B_{1g} , B_{2u} and B_{3u} species were fixed using isotopic frequency and were $\varphi = 26^\circ 44'$, $\varphi = 16^\circ 39'$ and $\varphi = 59^\circ 46'$ resp. Strey's extremal condition on force consts. was used in addn. to the isotopic frequencies to fix the best fit set of Eulerian angle parameters for the $3 \times 3 A_{1g}$ species. They are $\psi = 48^\circ$, $\theta = 78^\circ 38'$ and $\varphi = 75^\circ 5'$. The force consts., mean amplitudes of vibration, interaction Coriolis coupling const. were calcd.



C.A. 1978, 29, N44

1974

N_2O_4

Smith G. R., et al.

D_i

J. Mol. Spectrosc.,
1974, 58 (2), 223-35

(see. NO, III)

1978

NaO_4

Glenn, Benjamin, et al.
J. Am. Chem. Soc. 1978,
100(7), 1996-2003 (Eng.)

ко. мех.
расст

см. B₂F₄ - II

№ 04

Оттиск 7376

1978

5 Д168. Трехэлектронная связь и исследование методом валентных схем барьера вращения в N_2O_4 . Hargreaves Richard D. Three-electron bonds and a valence-bond study of the rotation barrier for N_2O_4 . «Austral. J. Chem.», 1978, 31, № 8, 1635—1647 (англ.)

Методом валентных схем (ВС) исследовано электронное строение N_2O_4 . Отмечено, что из данных расчетов методом МО следует, что основной вклад в барьер вращения вокруг связи NN вносит перекрывание пар АО атомов O, расположенных в плоской форме в cis-положении и образующих «длинную» связь OO. Метод ВС показывает, что эта связь отсутствует, а основной вклад в стабилизацию плоской формы вносят ионные валентные структуры, содержащие одновременно N^+ и O^- в одной или разных группировках NO_2 ; в первом случае образуется «длинная» связь $N^+ \dots O$ между атомами, принадлежащими разным группировкам NO_2 . Для этих структур показано наличие резонанса, эквивалентного трехэлектронной связи OO по Паулингу. Резюме

Электр.
строение

XIII-402

XIII-4021

р. 1979, 115

53 Ожидаек 7376 1978

N_2O_4

9 Б. Трихэлектронные связи и изучение методом валентных связей барьера вращения в N_2O_4 . Hargreaves Richard D. Three-electron bonds and a valence-bond study of the rotation barrier for N_2O_4 . «Austral. J. Chem.», 1978, 31, № 8, 1635—1647 (англ.)

В рамках метода валентных схем определены структуры, обуславливающие стабилизацию плоской конформации N_2O_4 . Вычислено, что наибольший энергетич. вклад в такую стабилизацию дает резонанс структур $I \leftrightarrow II$. Отвечающая им структура повышенной валентности (СПВ) включает трехэлектронную связь $C \cdots O$ между цис-атомами, возникающую в результате ре-

молекулярная
структура

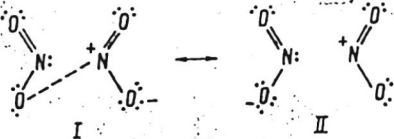
XIII - 4021



XIII - 4206

2-1949/19

зонанса $O:O-O:O$. Структура с двухэлектронной связью между цис-атомами O вносит незначит. вклад в стабилизацию плоской конформации. Более заметный вклад дают структуры со связью между транс-атомами O . В этом случае также возможно построение



СПВ с трехэлектронными связями. Образование более длинной, чем ординарная, связи $N-N$ в N_2O_4 объяснено тем, что среди типов валентных структур, описывающих эту молекулу, только один имеет связь $N-N$, в остальных она отсутствует. Резонанс между ними приводит к уменьшению порядка связи, что м. б. также отражено с помощью соотв-щей СПВ.

А. Клягина

Sumner 6087

1978

N_2O_4

N_2O_2

N_2O_3

kb. uex.
factor

88: 126655c Localized molecular orbitals for dinitrogen dioxide, dinitrogen trioxide, and dinitrogen tetroxide. Kishner, S.; Whitehead, M. A.; Gopinathan, M. S. (Chem. Dep., McGill Univ., Montreal, Que.). *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100(5), 1365-71 (Eng). Localized MO, LMO's, are derived from the MO's calcd. by a CNDO method for N_2O_4 , N_2O_2 , and N_2O_3 . The theor. Lewis structures are given. The mols. have σ -type N-N bonds of high p -orbital character, but no π bonds: O lone pair delocalization to both N atoms is antibonding, reducing the strength of the N-N bond. The present results from a semiempirical CNDO method are in good agreement with those from previous ab initio studies using canonical MO's.

(+2)

Δ



C.A., 1978, 22 NID

N₂O₄

*фотоэл.
спектр*

3 Д186. Интерпретация фотоэлектронного спектра N_2O_4 . Von Niessen Wolfgang, Domcke Wolfgang, Cederbaum Lorenz S., Schirmer Joseph. Interpretation of the photoelectron spectrum of N_2O_4 . «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1978, Part 2, 74, № 8, 1550—1558 (англ.)

Методом ф-ции Грина вычислены потенциалы ионизации и интенсивности соответствующих полос в фотоэлектронном спектре N_2O_4 в области 10—51 эв. МО нейтральной молекулы рассчитаны методом ССП с использованием сжатых гауссовых ф-ций N и O. В области 10—15 эв обнаружены 5 интенсивных линий, соответствующих удалению электронов с МО $4a_g$, $3b_{2g}$, $1a_u$ (π), $1b_{1g}$ (π), $3b_u$. Этот порядок отличается от предсказанного на основе теоремы Купманса положения МО $3b_{2g}$, которая в ССП расчетах имела более низкую энергию, чем МО $1a_u$ и $1b_{1g}$. Отмечено отсутствие сателлитных линий в области спектра ниже 15 эв. В области выше 15 эв обнаружен значительный

1978

ар. 1979, №3

перенос интенсивностей на сателлитные линии; в ряде случаев происходит расщепление на несколько линий примерно равной интенсивности, что делает невозможным соотнесение линий в спектре с ионизацией электрона с определенной МО. Плохое разрешение эксперим. спектра N_2O_4 в области 15—21 эв не позволяет провести детальное отнесение линий; в области 10—15 эв наблюдается хорошее согласие расчета с экспериментом. Обсуждаются причины сильных корреляционных эффектов в молекуле N_2O_4 .

О. В. Сизова



N₂O₄

оттиски 7569

1978

фотоэлектронный
спектр

6 Б137. Интерпретация фотоэлектронного спектра N₂O₄. Niessen Wolfgang, Domcke Wolfgang, Cederbaum Lorenz S., Schirmer Jochen. Interpretation of the photoelectron spectrum of N₂O₄. «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1978, Part 2, 74, № 8, 1550—1558 (англ.)

Методом ССП в базисе типа двухэкспонентных ОСТ рассчитаны полная энергия и орбитальные энергии молекулы N₂O₄. Порядок и энергия ионизации пяти верхних валентных орбиталей рассмотрены более подробно и сопоставлены с эксперим. данными по фотоэлектронному спектру N₂O₄, возбуждаемому источником He-I. В рамках метода функций Грина рассчитаны и обсуждены положения и относит. интенсивность полос в спектре ионизации N₂O₄ в области энергии 10—51 эв.

В. М. Ковба

х. 1979, № 6

N_2O_4

(-2i)

XIII - 4025

1978

4 Д175. Об отнесении колебаний молекулы N_2O_4 .
Six P., Chauvet G., Taravel B., Lorenzelli V.
On the vibrational assignment of N_2O_4 . «Physica», 1978,
BC95, № 2, 244—250 (англ.)

По эксперим. данным для частот колебаний молекул
 $^{14}N_2O_4$ и $^{15}N_2O_4$ вычислены гармонические силовые по-
стоянные N_2O_4 . Вычислено также распределение потенц.
энергии колебаний по внутренним колебательным коор-
динатам и дано отнесение частот по форме колебаний.
Для активной ИК частоты $\nu_8 (B_{2u})$ получено значение
203 cm^{-1} . М. Р. Алиев

XIII - 4005

оп. 1979/14

N_2O_4

XIII - 4025

1978

90: 31327z On the vibrational assignment of nitrogen tetroxide. Six, P.; Chauvet, G.; Taravel, B.; Lorenzelli, V. (Lab. Biol. Math., UER Sci. Med. Pharm., Angers, Fr.). *Physica B+C (Amsterdam)* 1978, 95(2), 244-50 (Eng). A preliminary method of frequency assignment is applied to the $^{14}N_2O_4$ and $^{15}N_2O_4$ mols. in order to obtain a new assignment of the exptl. frequencies. The results are similar to those already published but the assignment of $\nu_1(A_g)$ and $\nu_2(A_g)$ was reversed; an IR active vibration $\nu_8(B_{2u})$ at 203 cm^{-1} may exist which has not yet been measured.

(Di)

XIII - 4025

C.A., 1979, 20, 14

N₂O₄

XIII - 4025 1948

7 Б189. Об отнесении частот колебаний N₂O₄.
Six P., Chauvet G., Taravel B., Lorenzet
11 V. On the vibrational assignment of N₂O₄. «Physica»,
1978, BC95, № 2, 244—250 (англ.)

(v_i)
С использованием имеющихся в лит-ре данных по
ИК- и КР-спектрам ¹⁴N₂O₄ и ¹⁵N₂O₄ проведен расчет
силового поля этой молекулы отдельно для типов сим-
метрии A_g, B_{1g}, B_{2u} и B_{3u}. Из полученных наборов
силовых постоянных выбран один, согласующийся с
теор. соотношениями между силовыми постоянными из
блоков различных типов симметрии. Найдено, что эти
соотношения выполняются только в том случае, если
предположить наличие у N₂O₄ ИК-активной частоты
 $\nu_8(B_{2u}) = 203,6 \text{ см}^{-1}$. На основании выполненного рас-
чета нормальных амплитуд колебаний переотнесены ча-
стоты ν_1 и $\nu_2(A_g)$. Л. В. Серебrenников



XIII - 4025

2. 1949, № 7

N_2O_4

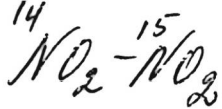
omnen 8327

1979

rev. nek.
factor
E

Castro E.A.

Int. J. Quant. Chem.,
1979, 15, 355-358



omnium 7754 1979

paars

currier.

Chellam C.E. et al
Z. phys. Chem. Leipzig

1979, 260, 77-80.

24 Б16. Элементарное описание методом молекулярных орбиталей димеризации NO_2 в N_2O_4 . Наг-
souri R. D. An elementary molecular orbital description of NO_2 dimerization to N_2O_4 . «Austral. J. Chem.», 1979, 32, № 5, 933—948 (англ.)

В рамках предложенного ранее авторами подхода («Int. J. Quantum. Chem.», 1970, 4, 173) построена волновая функция для системы N_2O_4 (I) описывающая процесс димеризации 2NO_2 (II) $\rightarrow$ I. Рассматривалось лишь 10 валентных электронов I, необходимых для описания образования связи NN в рамках метода валентных схем. Волновая функция строилась методом конфигурац. взаимодействия МО фрагментов II. Последние рассчитывались с использованием основных приближений метода ЧПДП. Параметры расчета калибровались по двум первым орбитальным потенциалам ионизации I и II. Основной вклад в волновую функцию I вносит конфигурация, отвечающая спариванию электронов однократно занятых МО I. Вклад ионных $\text{NO}_2^+ + \text{NO}_2^-$ и возбужденных структур невелик. Конфигурац. взаимодействие стабилизирует основное синглетное состояние по сравнению с низколежащими триплетами.

В. Фавстов

Оригинал 8583

(+1) 124

2.19.79, 124

NO_2
 N_2O_4

124
79

Ошмлек 7597 1979

№ 04

(7)

15 Б21. Конфигурационное взаимодействие и новая интерпретация второго потенциала ионизации N_2O_4 . Harcourt Richard D. Configuration interaction and a new assignment for the second ionization potential of dinitrogen tetroxide. «Chem. Phys. Lett.», 1979, 61, № 1, 25—29 (англ.)

Вычислены энергии ионизации молекулы N_2O_4 с учетом смешивания двух конфигураций..... $6a_g^{26}b_{1u}^0$ и $6a_g^0b_{1u}^2$. Расчеты проведены в рамках приближения нулевого дифференциального перекрывания и явным образом рассмотрены только электроны, характеризующие σ -связь N—N. Параметризация проведена т. обр., чтобы воспроизвести эксперим. потенциалы ионизации уровней a_1 и b_2 молекулы NO_2 и полученную в неэмпирич. расчетах плотность неспаренного электрона ($\sim 0,5 e$) на атоме азота в NO_2 . Найдено, что учет конфигурац. взаимодействия позволяет отнести 2-й потенциал ионизации N_2O_4 при 12,4 эв к переходу $^1A_g \rightarrow ^2B_{1u}$, в отличие от пред. расчетов в одноконфигурац. приближении, связывавших этот пик в фотоэлектронном спектре с ионизацией $1a_u$ или $4b_{3g}$ -уровня.

М. М. Гофман

2. 1979, N15

N_2O_4

ommica 7668

1979

Morton J. R.; et al.

сметр 200
в мануале
SF₆

J. Phys. Chem.

1979, 83 (4),

533-36

N₂O₄

От имени 8080

1979

18 Б126. Фотоэлектронный спектр N₂O₄ с возбуждением He-II (304 Å). Nomoto Katsuhiro, Achi-ba Yohji. Kimura Katsumi. HeII (304 Å) photo-electron spectrum of N₂O₄. «Chem. Phys. Lett.», 1979, 63, № 2, 277—280 (англ.)

Измерены фотоэлектронные спектры с возбуждением He-I и He-II NO₂ и смеси NO₂ с N₂O₄. С помощью

фотоэлектронный
спектр



Х. 1979/18

известных интенсивностей N_2 , O_2 , CO_2 проведена коррекция интенсивностей пиков на эффективность приемника электронов. Спектры N_2O_4 получены вычитанием спектров NO_2 из спектров смеси. В спектре с возбуждением He-II найдено три новых максимума при энергиях 11,7; 22,5 и 25,9 эв. Получены относит. интенсивности для первых пяти максимумов с энергиями ионизации < 16 эв и обсуждена интерпретация этих максимумов. На основе сопоставления относит. интенсивностей в спектрах с возбуждением He-I и He-II сделано предположение о том, что максимум при энергии 13,5 эв получается в результате наложения двух пиков. Проведено сопоставление со спектрами (He-I) др. авторов и с результатами неэмпирич. расчетов и обсуждена возможная интерпретация спектра. Широкие малоинтенсивные максимумы при энергиях 22,5 и 25,9 эв согласуются с результатами расчетов методом ф-ций Грина, предсказывающими распределение интенсивности между группой линий вследствие корреляц. эффектов в конечном состоянии.

М. М. Гофман

N₂O₄

фотоэлектронный
спектр

1979/24

1979
24 Б134. Исследование фотоэлектронных спектров N₂O₄ возбуждаемых источниками He-I и He-II. No-moto Katsunori, Achiba Yohji, Kimura Katsumi. HeI and HeII photoelectron study of N₂O₄. «Bull. Chem. Soc. Jap.», 1979, 52, № 6, 1614—1618 (англ.)

Получены и интерпретированы ФЭС N₂O₄, возбуждаемые источниками He-I и He-II. Отдельно измерялись ФЭС смеси NO₂—N₂O₄, вводимой в ионизац. камеру через узкоколлимированное сопло, а также NO₂, вводимой с помощью стандартной системы напуска. Затем из спектра смеси вычитался спектр NO₂. Отмечение полос в спектре N₂O₄ основано на результатах неэмпирич. расчетов энергий фотоионизации, выполненных с применением многочастичных функций Грина. Значения вертикальных потенциалов ионизации (в эВ) и предв. отнесение: 11,4—(6a_g)⁻¹. 12,39—(4b_{2g})⁻¹. 13,0—(1a_u)⁻¹.

$13,5 - (1b_{1g})^{-1}$, $(4b_{3u})^{-1}$, $15,6 - (5b'_{1u})^{-1}$, $16,5 - (1b_{3g})^{-1}$,
 $17,2 - (3b_{2g})^{-1}$, $18,2 - (3b_{3u})^{-1}$, $18,6 - (1b_{2u})^{-1}$, $19,5 -$
 $(5a_g)^{-1}$, $20,7 - (4b_{1u})^{-1}$, $22,5 - (4a_g)^{-1}$, $25,9$. Полосы
 $20,7$, $22,5$, $25,9$ эв наблюдались впервые (последняя
 предположительно является наложением многих сател-
 литных линий). Аналогичным образом объясняется об-
 щее поднятие фона ФЭС, возбуждаемого He-II в об-
 ласти выше 17 эв. Подробно обсуждено отнесение полос
 в области ниже 20 эв. Полученные данные сопоставле-
 ны с результатами прежних исследований N_2O_4 (He-I).
 В. М. Ковба



ommua 7714 1979

Symons M.C.R.

J. Chem. Soc. Dalton

Trans. 1979, N3,

423-26.

1980

N_2O_4
(крукт.)

д; и.к;
скр.

94: 92881e Raman and infrared spectra of solid dimeric nitrogen dioxide. Andrews, B.; Anderson, A. (Dep. Phys., Univ. Waterloo, Waterloo, ON Can. N2L 3G1). C. R. - Conf. Int. Spectrosc. Raman, 7th 1980, 108-9 (Eng). Edited by Murphy, W. F. NRCC: Ottawa, Can. The Raman and IR spectra of solid N_2O_4 were measured at 85 and 20 K. The results are in agreement with those predicted by group theory from the known mol. geometry and crystal structure.

C. A. 1981.24, N12

1980

 $(N_2O)_2$

4 Д78. Колебательная преддиссоциация ван-дер-ваальсовских молекул $(N_2O)_2$. Vibrational predissociation of the van der Waals molecule $(N_2O)_2$. Morales Daniel A., Ewing George E. «Chem. Phys.», 1980, 53, № 1—2, 141—147 (англ.)

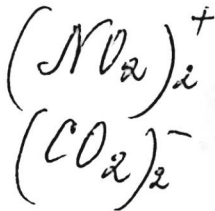
Теоретически изучается преддиссоциация колебательно-возбужденных молекул-димеров $N_2O(001) \rightarrow N_2O(000)$.

расчет
преддиссоц.

Для расчета времени преддиссоциации таких молекул использована модель Ивинга (Ewing G. «J. Chem. Phys.», 1980, 72, 2096), причем анализируется возможность преддиссоциации по двум каналам: распад на две невозбужденные молекулы $N_2O(000)$ или же распад на $N_2O(000)$ и $N_2O(100)$. Для получения количеств. оценок в качестве межмолекулярного потенциала использован потенциал Морзе. Найдено, что 2-й канал распада является более эффективным и обеспечивает распад за время $\sim 10^{-5}$ сек.

Б. Ф. Гордиец

Ф. 1981 № 4



Омичен 9603

1980

18 Б31. Неэмпирическое исследование $(\text{NO}_2)_2^+$ и $(\text{CO}_2)_2^-$. Yoshioka Y., Jordan K. D. ~~Ab-initio study of~~ $(\text{NO}_2)_2^+$ and $(\text{CO}_2)_2^-$. «J. Amer. Chem. Soc.», 1980, 102, № 8, 2621—2626 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО в ограниченном и неограниченном вариантах с использованием базиса 6—31 Гф рассчитано электронное строение иона $(\text{NO}_2)_2^+$ в 3-х геометрич. конфигурациях: плоской симметричной D_{2h} , ступенчатой симметричной D_{2d} и несимметричной (C_s)

кв. лсх.
расчет

(+1) ☒



XIII - 5612

2 1980 N 18

конфигурации комплекса ион-молекула. Полученные результаты сопоставлены с данными аналогичных, ранее проведенных расчетов иона $(\text{CO}_2)_2^-$. В случае $(\text{CO}_2)_2^-$ все три структуры (D_{2d} , D_{2h} и C_s) являются стабильными по отношению к диссоциации $\text{CO}_2 + \text{CO}_2^-$. Для $(\text{NO}_2)_2^+$ только C_s -структура является стабильной; D_{2h} - и D_{2d} -структуры нестабильны по отношению к диссоциации на $\text{NO}_2^+ + \text{NO}_2$. Анализ потенц. поверхности показал, что D_{2h} -структура $(\text{NO}_2)_2^+$ имеет барьер как для диссоциации, так и для перестройки в C_s -структуру иона. C_s -форма $(\text{NO}_2)_2^+$ на 1,56 эв более стабильна, чем D_{2h} -форма. Ион-молек. комплекс $(\text{CO}_2)_2^-$ на 0,31 эв более стабилен, чем симм. структура с наименьшей энергией. Связи в $\text{CO}_2^- \cdot \text{CO}_2$ и $\text{NO}_2^+ \cdot \text{NO}_2$ интерпретированы в терминах электростатич. взаимодействий между ионным и нейтр. мономерами. Вычисленные значения вертикального и адиабатич. потенциала ионизации $(\text{NO}_2)_2$ составили 11,79 и 10,65 эв, соотв. (эксперим. значения 11,4 и 9,1 эв).

И. А. Тополь

N_2O_4 [отмечена 11410] 1981.

(критер.) Andrews B, et al.

Рашан и
и.к. спектр J. Chem. Phys., 1981, 74
геометрия (3), 1534-37.

(vi)

$N_2 O_4$

1981

кв. мех.
расчет
результат,
Чо

Clark Timothy
et al.

J. Comput. Chem.,
1981, 2, N1, 20-29

●
(см. $B_2 F_4$; II)

1981

№ 204

10 Д106. Конфигурационное взаимодействие, потенциалы ионизации и вклады различных валентных структур в барьер вращения четырехоксида азота. Configuration interaction, ionization potentials and valence-bond aspects of the rotation barrier for dinitrogen tetroxide. Harcourt Richard D. «Austral. J. Chem.», 1981, 34, № 2, 231—245 (англ.)

фотоэл.
спектр

На основании литературных данных исследования фотоэлектронного спектра N_2O_4 (I) эмпирически оценена величина резонансного интеграла между атомами O, находящимися в цис-положении друг к другу. Методом ССП с частичным учетом конфигурационного взаимодействия рассчитаны плоская и скошенная конформации I, что привело к барьеру вращения 7,2 кДж/моль (эксперим. значения 8,4—12,6). Представлены выражения для барьера в виде суммы вкладов от перекрывания атомов O, находящихся в цис-положении друг к другу, кулоновского и обменного вкладов и показано, что первый является наибольшим по величине. Полученная волн. ф-ция проанализирована с помощью различных валентных структур, на основании чего детально обсуждена природа барьера вращения в I.

ф. 10. 1981

1981

N₂O₄

94: 163062b Configuration interaction, ionization potentials and valence-bond aspects of the rotation barrier for dinitrogen tetroxide. Harcourt, Richard D. (Dep. Phys. Chem., Univ. Melbourne, Parkville, 3052 Australia). *Aust. J. Chem.* 1981, 34(2), 231-45 (Eng). For N₂O₄, the ionization potentials and the cis O-O core resonance integral were calcd., and were used in SCF-CI calens. to obtain a rotational barrier of $E = 7.2$ kJ/mol when the N-N σ -bond order (P) is 0.525 for the planar configuration. The CI expression for E was expressed as a sum of cis O-O overlap (β), Coulomb, and exchange terms, of which the β term is the largest. The sensitivity of the magnitude of E to variation of the P value was shown. A VB anal. of the CI wave function confirmed that resonance between covalent (NO₂NO₂) and ionic (NO₂⁺NO₂⁻ and NO₂⁻NO₂⁺) structures provides the VB explanation for the origin of the β contribution to E . Resonance between covalent and ionic structures provides a contribution to the β stabilization of the planar conformation.

Nb. see
factor,
(7)



C.A. 1981 24 120

N₂O₄

19 Б63. Конфигурационное взаимодействие, потенциалы ионизации и аспекты метода валентных схем при анализе барьера вращения в димере двуокиси азота. Harcourt Richard D. Configuration interaction, ionization potentials and valence-bond aspects of the rotation barrier for dinitrogen tetroxide. «Austral. J. Chem.», 1981, 34, № 2, 231—245 (англ.)

Методами ССП МО ЛКАО КВ и валентных схем с использованием значений молек. интегралов, оцененных эмпирически из данных по Пт ионизации, найденных при анализе ранее изученных фотоэлектронных спектров, получены приближенные выражения для барьера вращения вокруг связи N—N в молекуле N₂O₄. Рассчитанная величина барьера между плоской и скошенной (90°) конформациями N₂O₄ составила 7,2 кДж/моль, при σ -порядке связи N—N 0,525. Отмечена чувствительность величины барьера к вариациям σ -порядка связи N—N. Показано, что наибольший вклад в величину барьера вносит резонансный интеграл ядерного отталкивания цис-расположенных атомов кислорода (цис-O—O). Из

кв. мех.
расчет
мо, I;

х. 1981, N 19

анализа волновых ф-ций КВ по методу валентных схем
сделан вывод, что природа вклада перекрывания
цис-О—О в величину барьера вращения связана с резонансом между ковалентными (NO_2NO_2) и ионными ($\text{NO}_2^+\text{NO}_2^-$ и $\text{NO}_2^-\text{NO}_2^+$) структурами, благоприятствующим плоской конформации. А. Н. Курский

$(N_2O)_2$

1981

Linn S.H., et al.

Жерни
номера-
ции

J. Chem. Phys., 1981,
75, N 10, 4921-4926.

●
(сер. $(CO_2)_2$; III).

N_2O_4

OTTRAC 13294

1982

CKP

/ 96: 112561x Raman spectroscopy on matrix-isolated nitric oxide(1+) ion, nitrate ion and dimeric nitrogen dioxide in neon. Bolduan, F.; Jodl, H. J. (Fachber. Phys., Univ. Kaiserslautern, Kaiserslautern, Fed. Rep. Ger.). *Chem. Phys. Lett.* 1982, 85(3), 283-6 (Eng). In the Raman spectra of N_2O_4 isolated in Ne at 9 K most lines can be assigned to different configurations of N_2O_4 but the most intense line is caused by NO^+ ions of the species $NO^+NO_3^-$. The results are explainable by a special aggregation of NO_2 mols. during condensation, followed by trapping of the dimer at adjacent vacancies.

C. A. 1982, 96, N 14.

N_2O_4

1982

2 Д610. Сателлиты «встряхивания» в HeI-фотоэлектронных спектрах N_2O_4 и CH_3NO . Shake-up satellites in HeI photoelectron spectra: N_2O_4 and CH_3NO . Chong D. P., Frost D. C., Lau W. M., McDowell C. A. «Chem. Phys. Lett.», 1982, 90, № 5, 332—336 (англ.)

Получены HeI-фотоэлектронные спектры N_2O_4 (I) и CH_3NO (II). Вертикальные потенциалы ионизации (ПИ) I, II равны (в эВ): I — 11,4; 12,35; 13,04; 13,47; 15,6; 17,0; 18,65; II — 9,68; 13,8; 14,3; 15,8; 16,9. При помощи полуэмпирич. расчетов ВАН/3 проведена интерпретация спектров I, II. Установлено, что полосы в спектре I с ПИ 15—17 эВ являются сателлитами «встряхивания» типа $(6a_g \rightarrow 6b_{1u}) * 6a_g^{-1}$ и $(1b_{1g} \rightarrow 2b_{2u}) * 1a_u^{-1}$. В спектре II полосы с ПИ 15,8, 16,9 эВ соответствуют сателлитам «встряхивания» типа $(2a'' \rightarrow 3a'') * (10a^1)^{-1}$ и $(1a'' \rightarrow 3a'') * (10a^1)^{-1}$. Последнее означает, что в акте фотоионизации одновременно удаляется электрон с МО $10a^1$ и электрон с МО $1a''$ пере-



ор. 1983, 18, ~2

ходит на $MO\ 3a''$. Авторы предполагают, что для многих молекул с низколежащими вакантными MO процессы «встряхивания» электронов на возбужденные MO могут проявляться в HeI-фотоэлектронных спектрах.

Библ. 44.

Ю. В. Чижов



N_2O_4

1982

24 Б129. Сателлиты монопольного возбуждения в фотоэлектронных спектрах с возбуждением HeI: N_2O_4 и CH_3NO . Chong D. P., Frost D. C., Lau W. M., McDowell C. A. Shake-up satellites in HeI photoelectron spectra: N_2O_4 and CH_3NO . «Chem. Phys. Lett.», 1982, 90, № 5, 332—336 (англ.)

ФЭС

Измерены фотоэлектронные спектры (ФЭС) (источник возбуждения — He-I) молекул N_2O_4 и CH_3NO . Полуэмпирич. методом ВАН/З в расширенном варианте с учетом поправок к теореме Купменса в рамках теории возмущений Рэлея—Шредингера рассчитаны спектры вертикальных энергий ионизации и сателлитов монопольного возбуждения в ФЭС исследованных молекул. Результаты расчета ФЭС N_2O_4 хорошо согласуются с данными аналогичных расчетов ФЭС в рамках многочастичного метода функций Грина и указывают как на нарушения теоремы Купменса, так и одностичной картины ионизации в области энергий

АД

Х. 1982, 19, 124.

связи ФЭС меньших, чем 21 эВ. К таким же выводам приводит и теор. анализ ФЭС CH_3NO , где малоинтенсивная полоса с энергией связи 15,8 эВ отнесена к сателлиту монопольного возбуждения. Сделано общее заключение, что в молекулах с низколежащими виртуальными МО ионизация валентных МО может приводить не только к нарушению теоремы Купменса, но и к существенному увеличению интенсивности ряда структур ФЭС, обусловленных процессами монопольного возбуждения электронов. И. А. Тополь

(NO)₂

1982

/ 97: 98722n The structure of the nitric oxide dimer. Kukolich, Stephen G. (Noyes Chem. Lab., Univ. Illinois, Urbana, IL 61801 USA). *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104(17), 4715-16 (Engl). The structure of the NO dimer in the gas phase was detd. from measurements of rotational transition frequencies for ¹⁴NO-¹⁴NO, ¹⁵NO-¹⁵NO and ¹⁴NO-¹⁵NO. Microwave transition frequencies were measured using the Flygare-Balle spectrometer. The measurement of rotational transition frequencies for different isotopic combinations allowed an unambiguous detn. of the NNO angle (θ) of 99.6(4)°. The N-N bond length is 2.237(2)Å and NO bond length is 1.161(6)Å. This is the structure for the $v=0$ vibrational state.

ампула
из кремня

C.A. 1982, 97, N12

N_2O_4 (эл)

1982

20 Б38. Строение молекул тетроксид азота N_2O_4 . Нейтронографическое исследование при 100, 60 и 20 К и неэмпирический теоретический расчет. Kvick A., McMullan R. K., Newton M. D. The structure of dinitrogen tetroxide N_2O_4 : Neutron diffraction study at 100, 60, and 20 K and ab initio theoretical calculations. «J. Chem. Phys.», 1982, 76, № 7, 3754—3761 (англ.)

Выполнено нейтронографич. исследование монокристалла кубич. тетроксид азота, N_2O_4 (простр. группа $Im\ 3$, $Z=6$), к-рый был выращен из паров NO_2 при прецизионном криостатич. контроле. Параметр решетки, измеренный при 7 различных т-рах, изменялся от 7,6937 (6) А при 20 К до 7,7925 (6) А при 140 К. Положения ядер и тепловые факторы уточнены с использованием дифракц. данных ($\sin \theta/\lambda \leq 0,79$ А), полученных при 100, 60 и 20 К. Окончательные значения R -фактора составили соотв. 0,037; 0,034 и 0,028. Эксперим. значения длины связи N—N и валентного угла ONO не изменялись в интервале между 20 и 100 К и составили 1,7562 (± 4) А и 134,46 (± 6)° с индивидуальн. погрешностями 0,001 А и 0,1°. Длина связи N—

кристал.
структура,
расчет
геометрии,
структуры

X. 1982, 19, N20

О в интервале t -р 100—20 К растет линейно от 1,1855 (9) до 1,1893 (5), что соответствует экстраполированному значению при нулевой t -ре, равному 1,191 А. Обобщенным методом валентных связей (ВС) с использованием двухконфигурац. волновой ф-ции в базисе 4-31 ГФ выполнен неэмпирич. расчет молекулы N_2O_4 . Найдено, что по сравнению с одноконфигурац. расчетом ССП в этом же базисе равновесное расстояние N—N возрастает от 1,63 до 1,80 А. Включение поляризац. ф-ций дает $R(N—N) = 1,74$ А. С. Долин

(ONNO)₂ Om. 15281 1982

97: 226100x Contribution to the theoretical study of the oxygen-nitrogen-nitrogen-oxygen (ONNO) dimer. Sana, Michel; Leroy, Georges (Lab. Chim. Quantique, Univ. Cathol. Louvain, 1348 Louvain-la-Neuve, Belg.). *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1982, 91(8), 663-75 (Eng). A study was made of the geometry, the vibrational properties including the IR-absorptions and the thermodynamical properties of the NO radical dimers contg. a central NN bond. An ab initio-SCF potential energy surface is built up at the 6-31G level. There are 2 equil. structures: the most stable having a trans conformation. The cis form is less stable with respect to the 1st by 2 kcal mol⁻¹. Two transition structures sep. the min. energy points: the 1st resp. low in energy corresponds to a perpendicular arrangement and the 2nd higher in energy has a linear structure. The predicted IR spectra, as well as the heat of formation of the dimers, are somewhat different from the exptl. data. The exact nature of the exptl. obsd. dimer remains an open question.

meopen.
pacum

c.A. 1982, 97, N26

Na_2O_4

[Am. 17609]

1983

(Vg)

Carlier M., Herman M.,
et al.,

Bull. Soc. Chem. Belg.,
1983, 92, N6-7, 585-6.

N_2O_4

1983

14 Б23. Связь N—N в димере двуокиси азота.
N—N bond in dinitrogen tetroxide. Bauschlicher
Charles W., Komornicki Andrew, Roos
Bjorn. «J. Amer. Chem. Soc.», 1983, 105, № 4, 745—
748 (англ.)

Многоконфигурационным методом ССП (МК ССП)
рассчитаны равновесные геометрич. параметры и энер-
гия образования молекулы N_2O_4 . Использован двухэк-
спонентный базис Хузинагй—Даннинга, дополненный
поляризац. $3d$ -функциями. Предварительные расчеты
выполнены с валентно-расщепленными базисами. Вол-
новые функции построены по правилам приближения

расчет
геометр.,
структурн.,
Е, М.П.



х. 1983, 19, N 14.

ССП в полном configuraц. пространстве активных орбиталей. При этом учтена как пространственная и спиновая симметрия волновой функции, так и определенное отнесение электронов к МО σ - и π -типа. В рамках того же приближения рассмотрена молекула мономера NO_2 . Отмечено, что для NO_2 заметными являются 5 электронных конфигураций, отвечающих как ионным (2), так и ковалентным (3) структурам. Образование димера является результатом слабого взаимодействия двух групп NO_2 (энергия диссоциации на мономеры 7 ккал/моль). При этом только одна из ковалентных и обе ионные конфигурации могут приводить к образованию связи $\text{N}-\text{N}$ σ -типа. Особое внимание уделено определению равновесного межъядерного расстояния $\text{N}-\text{N}$, для к-рого прежние теор. и эксперим. результаты были противоречивыми. Найдено, что согласующееся с эксперим. данными относительно большое для азотных соединений межъядерное расстояние $\text{N}-\text{N}$ 1,78 Å получается только в приближении МК ССП, в к-ром учтены основные корреляц. эффекты. А. В. Немухин

$(NO_2)_2$

Om. 16395

1983

neopem.
pacrim

98: 78486f Nitrogen-nitrogen bond in dinitrogen tetroxide. Bauschlicher, Charles W., Jr.; Komornicki, Andrew; Roos, Bjorn (Polyat. Res. Inst., Mountain View, CA 94043 USA). *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105(4), 745-8 (Eng). A series of complete active space (CAS) SCF calcs. were made on the NO_2 dimer employing a double- ζ plus polarization quality basis set. Most extensive CAS-SCF calcs. which include 18 electrons correlated in 12 valence orbitals not only reproduce the known exptl. geometry but also show that a proper description for N_2O_4 is assocd. with a correct description of the individual NO_2 fragments.

C. A. 1983, 98, N10.

NaD

[Dm. 17626.]

1983

фотометр.
спектр
высокого
давления.
В (271)
сочн.

Cvitas T., Klasinc L.;
et al.,

J. Chem. Phys., 1983,
79, N4, 1565-68.

$(NO)_2$

1983

21 Б341. Исследования структуры и квадрупольного взаимодействия для димера NO. Structure and quadrupole coupling measurements on the NO dimer. Kukulich Stephen G. «J. Mol. Spectrosc.», 1983, 98, № 1, 80—86 (англ.)

Измерены частоты вращательных переходов в МВ спектрах димеров $^{14}NO=^{14}NO$, $^{14}NO=^{15}NO$, $^{15}NO=^{15}NO$. Отмечено, что вращательные константы для димеров с различными изотопными комбинациями позволяют однозначно определить структуру димера. Сделано заключение, что исследуемый димер имеет цис-планарную конфигурацию со связанными между собой атомами N. Угол NNO определен равным $99,6(2)^\circ$. Длина связи N—N равна $2,236(1)$ Å и длина связи N—O равна $1,161(4)$ Å. В спектре димера наблюдалась СТС, обусловленная квадрупольным взаимодействием.

геометр.,
структура,
м.п;

Х. 1983, 19, N 21

вием N и спин-вращательным взаимодействием. Определены вращательные константы и компоненты тензоров квадрупольного и спин-вращательного взаимодействий.

Из резюме

(NO)₂

[Om. 17538]

1983

Ritchie J.P.,

геометр.
расчет
сильв.
помощи.

J. Phys. Chem., 1983,
87, N14, 2466-2468.

NaD_4

(om. 20 028)
Om 20 107

1984

Dwivedi C. P. D.,

исследов.,
энергия связи,
γ, η
теорет.
расчет.

Pramana J. Phys.,
1984, 23, N4, 529 -
- 539.

N₂O₄

[M. 20 299]

1984

Harcourt R. D., Smith B.
J., et al.

Austral J. Chem., 1984,
37, N 7, 1553 - 1561.

Bailey
Grainger,
Parker

$(\text{NaO})_2$

[UM. 18889]

1984

Miller R.E., Watts R.O.

Французия.
Сейректер.
Chem. Phys. Lett.,
1984, 105, N4, 409 -

- 413.

(NO)₂

(v₄)

X. 1988, 19, 55

1985

5 Б4491. Фото-преддиссоциация димера NO в основном состоянии. Распределение фрагментов по энергиям. Photo predissociation of NO dimer in the ground state energy distribution of the fragments. Brechignac Ph., Halberstadt N. «X Int. Symp. Mol. Beams, Cannes, June 3—7, 1985». S. 1., [1985], VI—I1 (англ.)

При разрешении 0,3 см⁻¹ зарегистрирован спектр ИК-поглощения в фундаментальной полосе ν_4 димера (NO)₂ в газовой кювете с NO при t-ре 110-К. На основе анализа контура колебат. полосы и сравнения с моделированным спектром определены точные величины вращат. констант в состоянии ν_4 , к-рые показывают ослабление вандерваальсовой связи при колебат. возбуждении NO в димере. Измерения фотопоглощения на различных линиях лазера на изотопно-модифицированном CO указывают на неразрешенную вращат. тонкую структуру. Найдено, что время перераспределения колебат. энергии в димере не меньше 50—100 пс. Изучали также ИК-фото-преддиссоциацию (NO)₂ в молек. пучке под действием лазерного излучения при болометрич. детектировании ослабления пучка. Верхний предел времени диссоциации димера равен 1 мс. Методом инду-

цированной лазером Фл изучено распределение фото-
фрагментов NO по уровням внутр. энергии.
В. Е. Скурат



(NO)₂

1985

103: 131511k Infrared absorption and predissociation of nitric oxide dimer. Brechignac, P.; De Benedictis, S.; Halberstadt, N.; Whitaker, B. J.; Avrillier, S. (Lab. Photophys. Mol., CNRS, 91405 Orsay, Fr.). *J. Chem. Phys.* 1985, 83(5), 2064-9. (Eng). The IR absorption spectrum of the ν_4 fundamental band of (NO)₂ was recorded at 0.3 cm⁻¹ resoln. in a cell cooled down to 110 K. From the band contour anal. and comparison with a simulated spectrum, accurate values of the rotational consts. in the ν_4 state were derived, showing a redn. of the van der Waals bond on vibrational excitation. Absorption measurements performed using the various lines emitted by an isotopic CO laser suggest an unresolved rotational fine structure. A lower limit of the time for energy redistribution of 50 to 100 ps is proposed. Also, IR photopredissocn. of (NO)₂ was directly obsd. in a crossed laser-mol. beam ext. using bolometric detection of the beam attenuation. An upper limit of the dissocn. lifetime was 10⁻³ s.

(-V₄)

C. A. 1985, 103, N 16.

№ 24

(см 22200)

1985

Илатохим С. А., Грибов Л. А.
и др.,

Алгоритм
определяет
равновес.
геометрии

ис. структур. землещи,
1985, 26, № 4, 42-47.

chem. - N_2O_4

1986

/ 106: 146280v Supersonic free jet infrared absorption spectroscopy of sym-dinitrogen tetroxide. Matsumoto, Yoshiyasu; Takami, Michio (Inst. Phys. Chem. Res., Wako, Japan). *Reza Kagaku Kenkyu* 1986, 8, 8-10 (Japan). The IR absorption spectrum of sym- N_2O_4 at $\sim 750\text{ cm}^{-1}$ was measured in a supersonic free jet with a frequency tunable diode laser. The spectrum consisted of 2 distinguished bands sepd. by $\sim 8\text{ cm}^{-1}$. The origin of the bands is discussed, and the preliminary anal. was accomplished.

(лек черт)

C.A. 1987, 106, N 18

N_2O_4

1987

/107: 86237v Molecular constants of dinitrogen tetroxide. Karunanidhi, N.; Nangai, R. Thamarai (Dep. Phys., Presidency Coll., Madras, 600 005 India). *Indian J. Phys., B* 1987, 61B(1), 65-70 (Eng). The independent force fields of $^{14}N_2O_4$ and $^{15}N_2O_4$ were investigated on the basis of the method of kinetic consts. Mean amplitudes of vibration of the bonded and non-bonded atom pairs were evaluated and compared with the electron diffraction values reported in the literature. The N-N stretching force const. is ≥ 0.96 md/Å, implying a weak N-N bond. Almost all the stretching and bending force consts. remain practically invariant under isotopic substitution.

cul. 10cm,
Di;

C.A. 1987, 107, N10

N₂O₄

1988

2 Б1123. Качественная теория валентной связи: происхождение некоторых вариаций длин связей. Qualitative valence bond theory: speculations concerning the origin of some bond-length variations. / Harcourt R. D. // J. Mol. Struct. Theochem.— 1988.— 169.— С. 193—209.— Англ.

В рамках качеств. теории валентных связей (ВС) изучены вариации длин связей N—N, S—S и C—C в $\checkmark$ N₂O₄, $\checkmark$ S₂O₄²⁻, $\checkmark$ C₂O₄²⁻, $\checkmark$ S₂O₅²⁻, $\checkmark$ S₂O₆²⁻, PhSO₂—SO₂Ph и $\checkmark$ S₂O₂. Отмечена важная роль делокализации электронов неподеленных пар атомов О и связанных с этим структур с длинными связями и повышенной валентностью. Представления о природе связи в соединениях S(6+), основанные на данных качеств. подхода метода ВС, не подтверждаются в расчетах методом ССП и для решения этой проблемы следует провести колич. исследования методом ВС. На основании расчетов методом ССП с учетом конфигурац. взаимодействия проанализированы фотоэлектронные спектры N₂O₂ и сделаны эмпирич. оценки весов структур с повышенной валентностью.

В. И. Фаустов

М.П.

(+6)

X. / 1989, N 2

Na_2O_4^+

[om:30490]

1988

Jacox M.E.,

Ti, Vi;

J. Phys. and Chem. Ref.
Data, 1988, 17, N2, 502.

N_2O_4

1989

111: 47393f Fourier transform infrared and Raman studies on solid nitrogen dioxide: temperature cycling of ordered, disordered, and multicomponent layers. Givan, A.; Loewenschuss, A. (Dep. Inorg. Anal. Chem., Hebrew Univ., 91904 Jerusalem, Israel). *J. Chem. Phys.* 1989, 90(11), 6135-42 (Eng). FTIR spectra of NO_2 layers deposited at various rates and substrate temps. are reported. Bands assignable to $\text{N}_2\text{O}_4(D_{2h})$ (ordered and disordered layers), to O:N-O- NO_2 *D* and *D'* isomers, to NO^+NO_3^- , and to the NO_2 monomer were obsd. The relative amts. of species depends upon deposition conditions. Temp. cycling effects were followed at ≤ 205 K. Solid $\text{N}_2\text{O}_4(D_{2h})$ behaves like a normal, stable mol. solid, its disordered layer exhibiting small frequency shifts, but being stable with respect to temp. cycling. The observation of NO^+NO_3^- bands is related to the existence of the *D'* isomer and of monomeric NO_2 . Raman expts. overemphasize the NO^+NO_3^- form due to resonant enhancement.

(D_{2h}) (let cross)



c.A. 1989, 111, N6

N_2O_4

1990

2 Б1206. ИК-фурье-спектр поглощения хорошо упорядоченной твердой [фазы] четырехокси азота. Fourier transform infrared spectrum of well ordered solid dinitrogen tetroxide / Givan A., Loewenschuss A. // J. Chem. Phys.—1990.—93, № 1.—С. 866—867.—Англ.

Исследован ИК-фурье-спектр поглощения тв. четырехокси азота, N_2O_4 (I) в области $50—1750\text{ см}^{-1}$. Проведена интерпретация спектра I для модели молекулы I симметрии D_{2h} , предложено новое по сравнению с лит. данными отнесение ряда частот, в частности, типа симметрии B_{2u} — деф. кол. ν_{10} к $634,9\text{ см}^{-1}$ и вал. кол. ν_9 к $1750,1\text{ см}^{-1}$. Исследован ИК-спектр в области фоновых частот тв. I, упрощение к-рого по сравнению с лит. данными отнесено к упорядоченному строению твердого I.

Г. М. Курамшина

И. П.

Х. 1991, № 2

N_2O_4

1990

14 Б1072. Неэмпирические исследования методом валентных связей природы барьера вращения в N_2O_4 . Nonempirical valence bond studies of the origin of the rotation barrier for N_2O_4 / Harcourt R. D., Skrzepiek F. L. // J. Phys. Chem.— 1990.— 94, № 18.— С. 7007—7012.— Англ.

Неэмпирическим методом валентных связей рассчитаны барьеры вращения N_2O_4 . Показано, что стабилизация плоского конформера определяется перекрыванием АО, локализованных на парах цис-атомов кислорода. Ю. Н. Панченко

Ввр. М.П.

Х. 1991, № 14

N_2O_4

1990

Д 6 Д 84. Исследование природы барьера вращения в N_2O_4 неэмпирическим методом валентных связей. Nonempirical valence bond studies of the origin of the rotation barrier for N_2O_4 / Harcourt Richard D., Skrzepnek Frances L. // J. Phys. Chem.— 1990.— 94, № 18.— С. 7007—7012.— Англ.

Неэмпирическим методом валентных связей с включением в рассмотрение только валентных электронов в базисе ОСТ-5 ГФ исследована природа барьера внутреннего вращения (БВ) для N_2O_4 . Использована фиксированная геометрия NO_2 . Варьирование длин связей N—N не приводит к качеств. изменению выводов. Обнаружено, что наиболее устойчивый плоский конформер стабилизируется благодаря перекрыванию орбиталей пар атомов O, находящихся в цис-положении друг к другу. В то же время π -связывание N—N слишком слабо, чтобы объяснить наличие заметного БВ.

В. Л. Лебедев

ср. 1991, № 6

$O_2 NNO_2$

1991

Marcoust Richard D.,

un.

Great. chem. acta 1991,

64, N 3, 399-414.

(all. $ONNO$;  III),

(NO)₂

[Dm. 37402]

1992

Фомин
Сергей
Григорьев
Павел
Константин
Закон
Fisher I., Strobel A., et al.,
g. Chem. Phys. 1992, 96(9),
777-777.

High resolution photoelectron
spectra of NO  dimer.

N_2O_4

1992

Gadre Shridhar R.,
Kulkarni S. A. et al.

J. Chem. Phys. 1992.

u.n.

96, N 7, C. 5253-5260.

(see NH_3 ; III)

N_2O_4

1992

117: 241854w Fourier transform jet spectrum of the ν_3 band of nitrogen oxide (N_2O_4). Melen, F.; Carleer, M.; Herman, M. (Lab. Chim. Phys. Mol., CPi 160/09, Univ. Libre de Bruxelles, Roosevelt ave. 50, 1050 Brussels, Belg.). *Chem. Phys. Lett.* 1992, 199(1-2), 124-30 (Eng). The rotational structure of the ν_3 band of N_2O_4 , recently recorded in a supersonic expansion using a Fourier transform interferometer by J. K. Holland et al. was analyzed, leading to the spectroscopic detn. of rotational parameters for that species.

(ν_3 band
cm⁻¹ km.)

C. A. 1992, 117, N 24

N_2O_4

1992

Б1184. Анализ колебательных полос N_2O_4 . Vibrational band analysis of N_2O_4 /Mélen F., Pokorni F., Herman M. //Chem. Phys. Lett. .—1992 .—194 ,№ 3 .—С. 181—186 .—Англ.

В области $650—7000\text{ см}^{-1}$ измерены ИК-спектры поглощения газообразного N_2O_4 при t -рах 20 и -50°C . Использовались многоходовая оптич. ячейка с длиной поглощающего слоя 42 м и фурье-спектрометр. Разрешение в среднем составляло $0,1\text{ см}^{-1}$, хотя отдельные участки спектров регистрировались с разрешением $0,01$ и даже $0,0025\text{ см}^{-1}$. Приведены рассчитанные формы нормальных колебаний. Дано положение и отнесение наблюдаемых полос, для нек-рых из них указан тип полосы. Приведен перечень фундаментальных частот колебаний с указанием их симметрии и качеств. описанием характера колебания.

В. М. Ковба

М.П.

Х. 1994, № 6

N_2O_4

1992

117: 78987f Vibrational band analysis of nitrogen oxide (N_2O_4).
Melen, F.; Pokorni, F.; Herman, M. (Lab. Chim. Phys. Mol., Univ.
Libre Bruxelles, 1050 Brussels, Belg.). *Chem. Phys. Lett.* 1992,
194(3), 181-6 (Eng). The Fourier transform absorption spectrum of
 N_2O_4 was recorded in the gas phase at medium resolu. between 650
and 7000 cm^{-1} under various temp. conditions. A complete set of
band identifications was derived.

конспект
АХАМ

C.A. 1992, 117, N 8

N_2O_4

1992

Prasad P.D.S., Singh
S. Nath.

meopere.
pacreũ.
Acta Cienc. Indica,
Phys. 1992, 18(4), 335-
342.

( cer. N_2O_2 ; III)

N₂O₄

1993

118: 201334r The torsional potential energy function of N₂O₄. Koput, J.; Seibert, J. W. G.; Winnewisser, B. P. (Phys. Chem. Inst., Justus Liebig Univ., W-6300 Giessen, Germany). *Chem. Phys. Lett.* 1993, 204(1-2), 183-9 (Eng). The IR spectrum of N₂O₄ was measured at 200-650 cm⁻¹ at different resols. and temps. Anal. of the sequence of weak bands near 540 cm⁻¹ involving a combination of the ν_6 (NO₂ rocking) and ν_4 (torsion) modes was performed. The shape of the potential energy function governing internal rotation about the NN bond was detd. In the ground vibrational state, the height of the barrier at the staggered conformation was detd. to be 1900 ± 200 cm⁻¹.

UK chemist,
Vi, V₀

C. A. 1993, 118, N20

N₂O₄

Ом. 37 238

1993

11 Б1017. Неэмпирическое изучение структуры тетраоксида азота. Существует ли D_{2d}-конформер? Ab Initio study on the structure of dinitrogen tetroxide: Is there a D_{2d} conformer? /Liu Ruifeng, Zhou Xuefeng //J. Phys. Chem. — 1993. — 97, № 17. — С. 4413—4415. — Англ.

Неэмпирический расчет тетраоксида азота (I), проведенный на уровне МП2 в базисах 6-31ГФ* и 6-311ГФ* для конформации симметрии D_{2h} (с центральной связью N—N, соединяющей два копланарных NO₂ фрагмента) удовлетворительно воспроизводит эксперим. данные газ. электронографии и колебат. спектров I. В рамках этого же приближения структура D_{2d} не отвечает минимуму на поверхности потенциальной энергии, а соответствует переходному состоянию для вращат. движения вокруг связи N—N и не должна быть ответственной за наблюдаемые особенности в полученных ранее ИК-спектрах I в условиях матричной изоляции.

Н. С. Строкач

М.А.

Х. 1994, № 11

N_2O_4

(Im. 37238)

1993

⇒ 9Д124. Неэмпирическое исследование четырехоксида азота. Существует ли D_{2d} -конформер? Ab initio study on the structure of dinitrogen tetroxide. Is there a D_{2d} conformer? / Liu Ruifeng, Zhou Xuefeng // J. Phys. Chem.. — 1993. — 97, № 17. — С. 4413—4415. — Англ.

Ab initio calculations at the MP2 level with the 6—31G* and 6—3G* basis sets satisfactorily reproduced the experimental structural and vibrational spectral features of the D_{2n} conformer of dinitrogen tetroxide. Calculations at the same level, however, indicate the D_{2d} conformation of this molecule is a transition state for the torsional motion around the N—N bond. Therefore, the previously observed matrix infrared spectral features should not be attributed to the D_{2d} structure of dinitrogen tetroxide.

М-П-

Ф. 1993, № 9

N_2O_4

1993

Leickhaus D.,
Quack M.

Фурье
ИК спектр,
Vi

J. Mol. Struct. 1993, 293,
213-16.

● (ссыл. NO_2 ; III)

N₂O₄

1994

У 24 Б1312. Инфракрасные диодные лазерные спектры полос валентных колебаний N—O ν_9 и ν_{11} N₂O₄. Infrared diode-laser spectra of the ν_9 and ν_{11} N—O stretching bands of N₂O₄ /Domenech J. L., Andrews A. M., Belov S. P., Fraser G. T., Lafferty W. J. //J. Chem. Phys. —1994. —100, № 10. —С. 6993—6999. —Англ.

Измерен диодный лазерный спектр в области фундаментальных полос ν_9 (b_{2u} , b-тип) при 1757 см^{-1} и ν_{11} (b_{3u} , a-тип) при 1261 см^{-1} вал. кол. охлажденных в струе молекул N₂O₂. В полосе ν_9 не обнаружено возмущений и удалось отнести почти все наблюдаемые вращат. линии. В полосе ν_{11} большинство K₀-состояний сильно возмущено и большинство линий, связанных в основном с возмущающими состояниями и горячей полосой торсионных переходов, не отнесены. Получены точные значения вращат. постоянных. Результаты интерпретированы в рамках плоской centrosymm. модели молекулы с длиной связи N—N $1,756\text{ Å}$.

В. М. Ковба

М.П.

X. 1994, N 24

N_2O_4

1994

122: 89976f Valence bond studies of N_2O_4 . MO, Yirong; Wu, Wei; Zhang, Qianer (Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Peop. Rep. China 361005). *THEOCHEM* 1994, 121, 173-8 (Eng). A non-empirical valence bond method is used to investigate the conformation of N_2O_4 . Calcns. of the planar conformer shows that the π resonance energy between the two NO_2 fragments is only 3.60 kJ mol^{-1} , so that the planarity cannot result primarily from the presence of N-N π bonding in accordance with previous results. A technique is also presented for studying the origin of the rotation barrier for N_2O_4 . Our results indicate that the variations of the one-electron orbital energies of the $N2P_r$ and $O2P_r$ AOs as well as their electron populations are responsible for the stability of the planar conformer compared with the skew conformer.

рабочий
корреляция,
неоп. прел.

C. A. 1995, 122, N 8#

1995

 N_2O_4 (молекулы
линии)

(сложно)

(4) 122

122: 276774a A Low-Temperature Reflection-Absorption Infrared Spectroscopic Study of Ultrathin Films of Dinitrogen Tetroxide and Dinitrogen Pentoxide on Gold Foil. Koch, Thomas G.; Horn, Andrew B.; Chesters, Michael A.; McCoustra, Martin R. S.; Sodeau, John R. (School of Chemical Sciences, University of East Anglia, Norwich, UK NR4 7TJ). *J. Phys. Chem.* 1995, 99(20), 8362-7 (Eng). An ultrahigh-vacuum system optically coupled to a reflection-absorption IR probe at a grazing angle of incidence was employed to characterize thin layers of N_2O_4 and N_2O_5 . An ordered film of D_{2h} - N_2O_4 mols. was produced by slow effusive deposition of NO_2 on a polycryst. Au foil at 80 K. Anal. of the resulting IR bands suggests that the mols. align with their central N-N bond axes parallel to each other and perpendicular to the underlying substrate, consistent with the known structure of monoclinic β - N_2O_4 . This orientation effect was not obsd. upon adsorption at 120 K. Condensation of N_2O_5 on the substrate at 80, 100, and 120 K resulted in a multilayer film of amorphous covalent, cryst. covalent, and ionic N_2O_5 , resp. As obsd. for N_2O_4 at 80 K, covalent N_2O_5 mols. in the cryst. phase order their mol. planes perpendicular to the surface. This previously unreported cryst. covalent phase is metastable with the respect to the ionic form, nitronium nitrate.

 N_2O_5

C.A. 1995, 122, 1422

1995

F: N2O4

P: 3

2Б135. Неэмпирическое исследование равновесной структуры и торсионной функции потенциальной энергии тетраоксида азота. An ab initio study on the equilibrium structure and torsional potential energy function of dinitrogen tetroxide / Koput J. // Chem. Phys. Lett. - 1995. - 240, N 5 - 6. - С. 553-559. - Англ.

Неэмпирическим методом МК ССП в полном активном пространстве в базисах до 12s6p3d2f1g/5s4p3d2f1g и 10s5p2d1f/4s3p2d1f для атомов N и O соответственно исследовано электронное строение N[2]O[4]. Длины связей NN и NO и угол NNO найдены равными 1,7940 и 1,1906 Å и 112,55° соотв. Барьер вращения оценен в 2313 см⁻¹ и энергия связи NN - в 13,2 ккал/моль.

Р.ж.Х. №2, 1996.

N₂O₄

1995

123: 123715c An ab initio study on the equilibrium structure and torsional potential energy function of dinitrogen tetroxide. Koput, Jacek (Department of Chemistry, Adam Mickiewicz University, 60-780 Poznan, Pol.). *Chem. Phys. Lett.* 1995, 240(5,6), 553-9 (Eng). The mol. parameters of dinitrogen tetroxide, N₂O₄, have been detd. in large-scale ab initio calcns. using the multiconfigurational second-order perturbation method, CASSCF/CASPT2, and basis sets of double- to quadruple-zeta quality. With the largest basis set employed, cc-pVQZ for nitrogen and cc-pVTZ for oxygen, the structural equil. parameters are detd. to be $r(\text{NN}) = 1.7940 \text{ \AA}$, $r(\text{NO}) = 1.1906 \text{ \AA}$ and $\angle(\text{NNO}) = 112.55^\circ$. The potential energy barrier at the staggered conformation of the mol. is found to be 2313 cm^{-1} , and the binding energy of the NN bond is calcd. to be 4616 cm^{-1} (13.2 kcal/mol).

структур.
параметры
мол. факт

C. A. 1995, 123, N 10

N₂O₄

1995

122: 89921f Ab Initio Study of the N₂O₄ Potential Energy Surface. Computational Evidence for a New N₂O₄ Isomer. McKee, Michael L. (Department of Chemistry, Auburn University, Auburn, AL 36849 USA). *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117(5), 1629-37 (Eng). D.-functional theory (DFT) with nonlocal corrections (Becke3LYP) and Hartree-Fock theory with perturbative electron correlation (QCISD(T)) were used to study the nitrogen oxides. With few exceptions, DFT calcns. with a small basis set (6-31G(d)) agreed well with QCISD(T) calcns. with a moderate basis set (6-31+G(2df)). A new isomer of N₂O₄ was calcd., which involves the coupling of two NO₂ radicals through oxygens. The O-O bond in ONOONO is similar to other peroxide bonds except that the bond dissociation energy is neg. (-17.5 kcal/mol) due to the large reorganization energy of NO₂. The ONOONO intermediate is suggested to play a key role in the reaction $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$. The stepwise mechanism for formation of ONOONO, adding NO to O₂ (endothermic by 11.5 kcal/mol) followed by adding NO to ONOO (exothermic by 21.6 kcal/mol), is not consistent with exptl. observations. Rather, a new mechanism is proposed in which ONOONO is formed in a concerted step from NO plus NO-O₂, a weakly bound complex of NO and O₂. Assuming O-O cleavage as the rate detg. step gives the correct rate law ($[\text{O}_2][\text{NO}]^2$) and an overall activation barrier consistent with expt.

(ab initio)

механизм реакции

Δ_fH

C. A. 1995, 122, N 8

N_2O_4

1997

Borisenko Konstantin B;
et al.,

Барьер
внутренней
фазы.

г. Мол. Студ. 1997,
413-414, 121-131

1 см. NO_2 ; III, ●

N₂O₄

1997

127: 182539d Ab initio and experimental investigation of the vibrational energy pattern in N₂O₄: the mid and near infrared ranges. Elyoussoufi, Y.; Herman, M.; Lievin, J.; Kleiner, I. (Lab. Chimie Physique Moleculaire CP160/09, Univ. Libre Bruxelles, 501050 Brussels, Belg.). *Spectrochim. Acta, Part A* 1997, 53A(6), 881-894 (Eng). Elsevier. Extensive ab initio calcns. were performed concerning N₂O₄ in the ground electronic state, at the MP4 and CMRCI levels of theory, using the 6-31G* and cc-pVTZ basis sets. Special care is devoted to internal degrees of freedom characterizing the quasi van der Waals NN-bond, the torsion and the NN stretch vibrational modes. The role of the methodol. was studied with the help of previous literature results. It is shown that most properties are significantly better described by MP4 than by MP2, but that a vibrational multireference method, like CMRCI, is however required for all properties linked to the NN bond. The ab initio vibrational anal. is merged with the one of absorption spectra recorded at medium resolu. between 700 and 7000 cm⁻¹, using a Fourier transform interferometer. The resulting set of effective vibrational frequencies and anharmonicities is provided. The height of the torsional potential energy barrier is 2000 cm⁻¹, at the best level of theory (CMRCI/cc-pVTZ), in agreement with the highest exptl. value available.

(for cleanup)

C.A. 1997, 127, N 13

N₂O₄

1997

ab initio
calculations
in COCM.

ask for correction

127: 154068f Ab initio calculation of the electronic spectrum and ionization potentials of hydrazine. Habas, Marie-Pierre; Baraille, Isabelle; Larrieu, Christiane; Chaillet, Max (Lab. Chim. Structurale, Univ. Pau et des Pays de l'Adour, 64000 Pau, Fr.). *Chem. Phys.* 1997, 219(1), 63-71 (Eng), Elsevier. Ab initio calcns. for electronic states of hydrazine are reported. The VUV spectrum is analyzed. The 1st transitions are all Rydberg transitions and the 1st valence states are only expected >10 eV. The 1st 5 vertical ionization potentials are reported. The structural properties of the N₂H₄⁺ ion conformers are discussed.

C.A. 1997, 127, N 11

N₂O₄

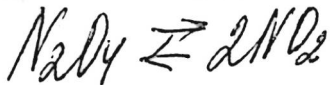
1997

127: 70975m The weakly bound dinitrogen tetroxide molecule: high level single reference wavefunctions are good enough. We-

solowski, Steve S.; Fermann, Justin T.; Crawford, T. Daniel; Schaefer, Henry F., III (Center for Computational Quantum Chemistry, University of Georgia, Athens, GA 30602 USA). *J. Chem. Phys.* 1997, 106(17), 7178-7184 (Eng), American Institute of Physics. Ab initio studies of dinitrogen tetroxide (N₂O₄) have been performed to predict the equil. geometry, harmonic vibrational frequencies, and fragmentation energy (N₂O₄ → 2 NO₂). The structure was optimized at the SCF, CI, and coupled-cluster levels of theory with large basis sets. At the highest level of theory, the N-N bond distance was 1.752 Å, in excellent agreement with the exptl. value of 1.756 ± 0.01 Å. In addn., the harmonic vibrational frequencies were predicted with an av. abs. error of 51 cm⁻¹ relative to exptl. fundamental values with differences largely attributed to anharmonic effects. The fragmentation energy cor. for zero point vibrational energy and basis set superposition error was 7.2 kcal/mol, in fair agreement with the exptl. value of 12.7 kcal/mol. Despite the suggestion that a multireference wavefunction may be necessary to accurately describe the biradical nature of N₂O₄, single ref. treatments with large basis sets and high levels of electron correlation yield mol. parameters remarkably close to exptl. values.

ab initio
param
компьютер,
и, все-таки,
До

C.A. 1997, 127, N 5



1998

129: 236211c Investigation of the Equilibrium $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ by Electron Diffraction: Molecular Structures and Effective Temperature and Pressure of the Expanding Gas with Implications for Studies of Other Dimer-Monomer Equilibria. Shen, Quang; Hedberg, Kenneth (Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis, OR 97331 USA). *J. Phys. Chem. A* 1998, 102(32), 6470-6476 (Eng), American Chemical Society. Gas-phase electron-diffraction patterns are obtained from jets that are expanded into a vacuum. Knowledge of the effective temp. of the sample in the diffraction zone is essential for reliable analyses of any equil. that may exist between different species and for an understanding of the vibrational properties of the mols. Knowledge of the effective pressure is also essential for analyses of equil. in which the no. of mols. changes during reaction. The temp. and pressure dependence of the equil. $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ was studied to investigate

M. quisp.,
CMP. 129-A

C.A. 1998, 129, N 18

these matters. The diffraction expts. fall into two sets: (1) those with nozzle temps. of 104, 25, 2, -12, -25, and -35° with the sample bath temp. const. at -43° and (2) those with the nozzle temp. const. at -12° and bath temps. of -26, -36, and -43°. The amt. of N_2O_4 was found to range from 76.3 (29)% with the bulk sample at -43° and the nozzle tip at -35° to zero with the nozzle tip at 104°. Anal. of the temp. dependence of the equil. reveals that effective temp. in the diffraction zone is satisfactorily represented by the formula $T = aT_{nt}$, where T_{nt} is the nozzle-tip temp. and $a = 0.980$ ($\sigma = 0.098$). Thus, for $T_{nt} = 300$ K one has $T = 294$ K ($\sigma = 29$); however, there is evidence that the magnitude

N_2O_4 изомеры

1998

теорет.
расчет
сравнение.

129: 45507u Ab initio study on the characterization of N_2O_4 isomers. Wang, Xuefeng; Qin, Qi-Zong; Fan, Kangnian (Laser Chem. Inst., Fudan Univ., Shanghai, Peop. Rep. China 200433). *THEOCHEM* 1998, 432(1), 55-62 (Eng), Elsevier Science B.V.. Equil. geometries,

harmonic vibrational frequencies, IR intensities and dipole moments have been calcd. for a set of N_2O_4 isomers (trans- $ONONO_2$, cis- $ONONO_2$, cis-perp-trans $ONOONO$ and trans-perp-trans $ONOONO$) by ab initio method at the MP2 level with the 6-31G* and 6-311G* basis sets. The calcd. results satisfactorily reproduce the available exptl. vibrational spectral features of trans- and cis- $ONONO_2$. Calcns. at the same levels indicate that two O-O coupled isomers of $ONOONO$, namely cis-perp-trans and trans-perp-trans forms, are also true min. on the potential energy surface. Our ab initio results elucidate several trends involving relative energies, Mulliken population and bonding characteristics and suggest that two $ONOONO$ isomers are covalently bound structures, while trans- and cis- $ONONO_2$ isomers may be formed by a strong mixt. of covalent and ionic bonding with nonplanar structures.

С.А. 1998,
129, NY

F: N2O4

P: 3

1999

132:56941 Emission spectroscopy of
photodissociating N2O4 excited near 200 nm to the
.pi.nb,O.pi.NO2*/n.sigma.N-N* avoided crossing.

Parsons, B. F.; Curry, S. L.; Mueller, J. A.;
Ray, P. C.; Butler, L. J. James Franck Institute
and Department of Chemistry, The University of
Chicago Chicago, IL 60637, USA J. Chem. Phys.,
111(18), 8486-8495 (English) 1999 These expts.
and complementary electronic structure calcns. seek
to probe the early dissocn. dynamics of N2O4 excited
in the strong 186 nm UV absorption band. Laser
photons of 199.7, 203, and 205 nm are used to dissoc.
N2O4 mols. expanded in a free jet. The emission from
the dissocg. mols. is dispersed in a spectrometer and



C.A. 2000, 132

collected with an optical multichannel analyzer (OMA). The authors observe a strong progression in ν_3 , the N-N stretching mode, consistent with electronic structure calcns. and a previous observation of N-N bond fission leading to NO₂ photoproducts in this band. The authors also observe emission to combination bands in ν_4 , the torsion, and ν_5 , they attribute to vibronic coupling to a $\sigma\sigma^*$ excited state configuration. Anal. of the data allows for an assignment of the torsional frequency of N₂O₄. Around 200 nm nitric acid, nitromethane, and N₂O₄ all exhibit a similar absorption to an adiabatic surface that changes electronic character from $\pi_{nb}, \sigma_{pi}, NO_2^*$ at short O₂N-R (R = CH₃, OH, NO₂) internuclear distances to $n\sigma^*$ at extended internuclear distances. The authors compare their present emission spectra of N₂O₄ with previous emission expts. on nitromethane to understand how the character of the Franck-Condon region of the excited states in these two mols.

2000
F: N2O4

7 P: 3(32:187011 Striking anharmonic resonances in N2O4: supersonic jet fourier transform spectra at 13.3, 7.9, 5.7 and 3.2 μm . Hepp, M.; Georges, R.; Herman, M.; Flaud, J.-M.; Lafferty, W. J.

Laboratoire de Chimie Physique Moleculaire,
Universite Libre de Bruxelles Brussels 1050,
Belg. J. Mol. Struct., 517-518, 171-180 (English)
2000

The spectrum of N2O4 was obtained in the 3.2, 5.7, 7.9 and 13.3 μm regions, using a supersonic slit jet system coupled to a Fourier transform spectrometer with a spectral resolu. of 0.005 cm^{-1} . Anal. of the spectra obtained indicates that the temp. of the mol. beam is ~ 30 K In the lowest frequency spectral regions, not only were the ν_9 , ν_{11} and ν_n fundamental bands obsd., but

C.A. 2000, 132

each fundamental was accompanied by an intense combination band which appears because of a strong anharmonic resonance leading to a transfer of intensity from the fundamental band to the combination band. In the 13.3 μm region, 2 a-type bands with nearly equal intensities, are seen. Their band centers are $\nu_0(\nu_{12})=747.85495(20)$ cm^{-1} and $\nu_0(\nu_6+\nu_{10})=755.37492(20)$ cm^{-1} . The 7.9 μm region also contains 2 a-type bands whose band centers are $\nu_0(\nu_{11})=1261.08011(2)$ cm^{-1} and $\nu_0(\text{DB})=1265.03219(20)$ cm^{-1} where DB stands for dark band. The label is chosen because the assignment of the perturbing state can not be well established. In this region the combination band

has $\sim 1/3$ the intensity of the fundamental. In the 5.7 μm region, 2 b-type bands are observed with band centers $\nu_0(\nu_9)=1756.76217(20)$ cm^{-1} and $\nu_0(\nu_6+\nu_{11})=1733.15573(20)$ cm^{-1} with the combination band having about a quarter of the intensity of the fundamental band. A much weaker combination band, $\nu_{11}+\nu_9$, was observed in the 3.2 μm region: $\nu_0(\nu_{11}+\nu_9)=3125.25987(30)$ cm^{-1} .

All the bands were successfully analyzed leading to ground state combination differences which were combined with those obtained in a previous diode-laser study and fit to obtain ground state rotational constants. The upper state energy levels were fit using a Hamiltonian that explicitly takes into account the anharmonic resonances. The experimental data could be fitted to within their experimental uncertainties.

F: N2O4

P: 3

Qm. 40503

2000

132:127979 Peroxide linkage N2O4 molecule:
prediction of new ONOONO isomer Wang, Xuefeng;
Qin, Qi-Zong Laser Chemistry Institute, Fudan
University Shanghai 200433, Peop. Rep. China
Int. J. Quantum Chem., 76(1), 77-82 (English) 2000 Ab
initio and d. functional theory (DFT) have been applied
to predict the existence of the ONOONO mols. Two new
isomers, cis-perp-cis and cis-perp ONOONO, are found to
be min. on the potential energy hypersurface calcd.
level with 6-311G(d) basis set and Becke3P86 and
Becke3LYP levels with th PVDZ basis set. Vibrational
frequencies are calcd. at the optimized stru Calcns. at
both ab initio and DFT methods show that cis-perp-cis is
energetically favored in all three O-O bonded ONOONO
isomers.

C.A. 2000, 132