

CN2H

$\text{HN}_2\text{C}$

Herzberg G.

I962

1008

Internat. Sympos. Molec. Struct. and  
Spectrosc. Tokyo, 1962. S. I. S. A.,  
G3/I-G3/II.

Последние работы по спектрам сво-  
бодных радикалов.

см. SiC<sub>2</sub>

HNCN

вращат.  
излучение,  
структура

X.1963.24

24 B139. Спектр и структура свободного радикала HNCN. Herzberg G., Warsaw P. A. Spectrum and structure of the free HNCN radical. «Canad. J. Phys.», 1963, 41, № 2, 286—298 (англ.)

Исследована тонкая вращательная и изотопич. структура полосы 3440 Å спектра свободных радикалов HNCN, DNCN, HNC<sup>13</sup>N (60% C<sup>13</sup>) и, частично, DNC<sup>13</sup>N, появляющихся при фоторазложении диазо-метана. Спектр исследован на спектрометрах с диф-фракционными решетками (дисперсия до 0,10 Å/мм). Использована многоходовая кювета с эффективной длиной поглощающего слоя 32 м. Каждой молекуле соответствовала только одна простая полоса, которая в соответствии с принципом Франка—Кондона отне-сена к переходу 0—0 (изменение геометр. размеров радикала при этом переходе очень мало). В этом предположении ( $\nu_1 = \nu_2 = \dots = \nu_6 = 0$ ) вычислены вра-щательные постоянные для верхнего (первого воз-бужденного) и нижнего (основного) состояний ради-калов. Для основного состояния они равны (в см<sup>-1</sup>):  
HNCN  $A = 21,220$ ;  $B = 0,3699$ ;  $C = 0,3624$ ;  $D_K = 0,0131$ ;  
DNCN  $A = 11,795$ ;  $B = 0,3485$ ;  $C = 0,3378$ ;  $D_K = 0,0050$ ;  
HNC<sup>13</sup>N  $A = 21,229$ ;  $B = 0,369$ ,  $C = 0,362$ ;  $D_K = 0,0125$ .

1963  
283

11-1.556E-006

см.  
мод

Определены геометрич. параметры  $\text{HNCON}$ :  $\angle \text{HNC} = 116,5^\circ \pm 2,7^\circ$ ,  $r(\text{N—H}) = 1,034 \pm 0,020 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{N} \cdots \text{N}) = 2,470 \pm 0,002 \text{ \AA}$  (для основного состояния). Группа  $\text{N—C—N}$  почти линейна (положение атома углерода относительно линии  $\text{N} \cdots \text{N}$  может быть определено из этих измерений с точностью  $\pm 0,20 \text{ \AA}$ ). Исследованная полоса отнесена к электронному переходу  ${}^2A' \rightarrow {}^2A''$  с моментом перехода, перпендикулярным к плоскости молекулы.

Э. Тетерин



HNCH

Спектр

Синтеза

10 Д135. Спектр и строение свободного радикала HNCN. Herzberg G., Warsop P. A. Spectrum and structure of the free HNCN radical. «Canad. J. Phys.», 1963, 41, № 2, 286—298 (англ.)

1963

283

Фотографическим методом на спектрографе с дифракционной решеткой получен электронный спектр поглощения продуктов разложения диазометана, дейтеродиазометана и диазометана, меченного  $C^{13}$ , при импульсном освещении. Четкое изображение спектра получено после 300 вспышек с обновлением газовой смеси в кювете после каждой вспышки. В спектре найдена полоса поглощения при 3440 Å, отвечающая поглощению радикала HNCN, который имеет время жизни порядка 100 мсек. и является вторичным продуктом разложения диазометана. Исследована тонкая структура полосы при 3440 Å. Показано, что геометрия молекулы радикала HNCN в основном состоянии характеризуется параметрами:  $\angle HNC = 116'5''$ ;  $r(N \dots N) = 2,47$  Å;  $r(N-H) = 1,034$  Å; для возбужденного состояния вычислено:  $\angle HNC = 120'6''$ ;  $r(N \dots N) = 2,443$  Å;  $r(N-H) = 1,035$  Å. Обсуждена электронная конфигурация молекулы радикала и характер электронного перехода.

Д. Глебовский

Ф. 1963. 108

11-1567-10  
Всп-7957-10

HNCN

1063

283

Spectrum and structure of the free HNCN radical. G. Herzberg and P. A. Warsop (Natl. Res. Council, Ottawa). *Can. J. Phys.* 41, 286-98(1963). A widely spaced perpendicular band at 3440 Å. observed in the flash photolysis of diazomethane was ascribed to the free HNCN radical. The study of the fine structure of this band for HNCN, DNCN, and  $\text{HNC}^{13}\text{N}$  has yielded information about the geometrical structure of the mol. in both the upper and lower (ground) state. For the lower state  $r(\text{N}-\text{H}) = 1.304 \text{ Å.}$ ,  $r(\text{N} \dots \text{N}) = 2.470 \text{ Å.}$ ,  $\angle \text{HNC} = 116.5^\circ$ . The  $\text{N}-\text{C}-\text{N}$  group is very nearly linear, but the exact position of the C atom on this line could not be detd. The electronic transition is of the type  ${}^2A' \rightarrow {}^2A''$ , the transition moment being perpendicular to the plane of the mol.

CA

C.A. 1963. 58. 7

6330 d

HNCN

Hertzberg G.

1963

1009

"Discussions Far. Soc."

структ.

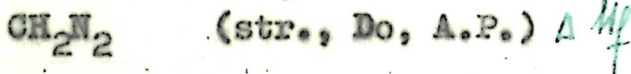
э. вожд. соот.

1963, № 35

"Determination of the Struct..

9815

1963



Paulett G.S., Ettinger R.  
J.Chem.Phys., 1963, 31, N 3,  
825-827

Mass-spectra...

J,M

HCNN, DCNN (2:)

4

XIV 807 968

Ogilvie J.P.

Can. J. Chem., 1968, 46 (14), 2472-4.

Vibrational absorption of the  
trapped diazomethyl radical

ЕСТБ Ф. Н.

10

CA, 1968, 69, 14, 55922g

HCN<sub>2</sub>

H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N

кв. мех.  
расчет

(+1) [X]

ВР-ХIV-9564  
XIV-4094

1979

10 Б39. Структура, энергетические характеристики и электронные спектры двух изоэлектронных радикалов HCN<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N. Теоретическое изучение. Slanina Zdeněk, Grabowski Zbigniew R. Structure, energy characteristics, and electronic spectra of two iso-electronic radicals, HCN<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N: A theoretical study «Collect. Czech. Chem. Commun.», 1979, 44, № 12, 3441—3451 (англ.)

Полуэмпирическими методами МО ЛКАО в валентных приближениях ППДП/2 и МЧПДП/2 исследовано геометрич. строение и относит. стабильность различных структур изоэлектронных радикалов HCN<sub>2</sub> (I) и H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N

(II). В случае I рассмотрены структуры HCNN (симметрия C<sub>2v</sub>, Ia), HNCN (C<sub>s</sub>, Ib; C<sub>∞v</sub>, Iв) и HCNN (C<sub>∞v</sub>,

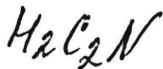
Iг), в случае II — структуры HCNCH (C<sub>2v</sub>, IIa), H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>CN (C<sub>2v</sub>, IIб), HCCNH (C<sub>∞v</sub>, IIв) и HCNCH (D<sub>∞h</sub>, IIг). Отмечая локальным минимумам энергетич. гиперпо-

а. ВР-ХIV-9564

верхностей I и II. Во всех случаях проведена полная оптимизация геометрии. Оба метода приводят к близким значениям длин связей (кроме C—H и N—H) и валентных углов. В случае Iб (имеются эксперим. данные) рассчитанные геометрич. параметры согласуются с эксперим. Оба метода указывают на наибольшую стабильность циклич. структур Ia и IIa. Для относит. стабильности остальных структур используемые методы дают разные результаты. Вычислены термодинамич. характеристики  $\Delta H_0^\circ$ ,  $\Delta H_{298}^\circ$ ,  $\Delta S_{298}^\circ$  и  $\lg K_p$  для газ. равновесия  $IIa \rightleftharpoons IIb$  (МЧПДП/2-расчет). Полуэмпирич. методами ППДП/С и ЧПДП/С рассчитаны энергии и силы осцилляторов электронных переходов в Ia, Iб и IIa, IIб и на основе полученных результатов интерпретирован эксперим. УФ-спектр поглощения II.

А. Устенко

В-9-ХIV-9564, ХIV-4094<sup>1979</sup>



5 Д164. — Строение, энергетические характеристики и электронные спектры двух изоэлектронных радикалов,  $\text{HCN}_2$  и  $\text{H}_2\text{C}_2\text{N}$ . Теоретическое исследование. Structure, energy characteristics, and electronic spectra of two iso-electronic radicals,  $\text{HCN}_2$  and  $\text{H}_2\text{C}_2\text{N}$ . A theoretical study. Slanina Zdeněk, Grabowski Zbigniew R. «Collect. Czech. Chem. Commun.», 1979, 44, № 12, 3441—3451 (англ.)

ав. мех.  
расчет  
электр. строен.

(+1) ☒

Методом ССП МО ЛКАО в валентных приближениях ППДП/2 и МЧПДП/2 с использованием метода Лонге—Хиггинса и Попла для невырожденного основного состояния и метода «половинок электронов» для дважды вырожденного состояния исследовано электронное строение изоэлектронных радикалов  $\text{HCN}_2$  (I) и  $\text{H}_2\text{C}_2\text{N}$  (II). Проведена полная оптимизация геометрии с поиском локальных минимумов. Оба метода прив. к выводу о

ф. 1970 №5

наибольшей стабильности трехчленных циклич. форм (к атомам С присоединено по одному атому Н) для I и II (всего по 4 локальных минимума для обеих систем), однако относит. энергии других стабильных форм сильно различаются. Для II структуры  $\text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{N}$  и  $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{H}$  по МЧПДП/2 менее выгодны лишь на 22 и 1,5 кдж/моль. Оценены термодинамич. характеристики изомеризации II. По методам ППДП, ЧПДП в параметризации Дель Бенне и Джаффе с учетом конфигурац. взаимодействия рассчитаны энергии и силы осцилляторов переходов, что позволило интерпретировать спектры поглощения указанных соединений. В. Л. Лебедев

Оп.  
ция.

Цианамид

1982



геометрия,  
структура

р. 1983, 18, №2

2 Д50. Неэмпирические расчеты инверсионных переходов в цианамиде. Ab initio calculations of the inversion transitions of cyanamide. Daoudi A., Pouchan C., Sauvaire H. «Chem. Phys. Lett.», 1982, 91, № 6, 477—483 (англ.)

Строение молекулы цианамид исследовано методом ССП с использованием двухэкспонентного базиса сгруппированных гауссовых ф-ций 4-31 ГФ, расширенного поляризационными 2p- и 3d-АО на амидном атоме N. Определена равновесная ядерная конфигурация молекулы (группа симметрии  $C_s$ , угол между плоскостью  $\text{H}_2\text{N}$  и осью  $\text{C}-\text{N}$   $40,2^\circ$ , угол  $\text{NCN}$   $177,8^\circ$ ). Соответствующие этой конфигурации значения вращательных постоянных и расчетный дипольный момент хорошо согласуются с данными экспериментов. Показано, что при исключении поляризационных ф-ций из базиса равновесная структура получается плоской. Исследовано сечение поверхности потенц. энергии (ПЭ) молекулы по координате инверсионного колебания. Вы-

сота барьера, разделяющего два минимума ПЭ на этом сечении, составила  $327 \text{ см}^{-1}$ . Найдено 6 нижних инверсионно-колебательных уровней энергии; при их расчете потенциал был аппроксимирован суперпозицией квадратичной и гауссовой ф-ций. Результаты использованы для отнесения ряда линий в эксперим. спектре цианамиды. А. В. Зайцевский



$\text{H}_2\text{NCN}$

1982

4 Б88. Неэмпирические расчеты инверсионных переходов цианамиды. Ab initio calculations of the inversion transitions of cyanamide. Daoudi A., Pouchan C., Sauvaitre H. «Chem. Phys. Lett.», 1982, 91, № 6, 477—483. (англ.)

геометрия,  
структура,  
 $\nu_i$ ,  $\nu_o$ ;

Выполнены неэмпирич. расчеты молекулы цианамиды  $\text{H}_2\text{NCN}$  (I) в базисе 4-31ГФ, дополненном поляризац. функциями типа 3d и 2p на атомах N и соотв. H группы  $\text{NH}_2$ . Равновесная геометрия оптимизирована полностью, геометрия переходного состояния инверсии оптимизирована в 2 вариантах: а) частичном (только для группы  $\text{NH}_2$ ) и б) полном (в предположении симметрии  $\text{C}_{2v}$ ). Расчетные геометрия и дипольный момент хорошо согласуются с экспериментом. Энергии инверсионных переходов I и  $\text{D}_2\text{NCN}$  рассчитаны путем решения одномерного ур-ния Шрёдингера с потенциалом  $V(Q) = 1/2\lambda_0 Q^2 + A \exp(-a^2 Q^2)$ , параметры к-рого определялись, с одной стороны, из данных расчета, а с другой стороны — из наиболее надежных эксперим.

X. 1983, 19, N 4

результатов. Первый подход дает величины барьера инверсии 396 и 327  $\text{см}^{-1}$  соотв., для вариантов (а) и (б), второй дает 514  $\text{см}^{-1}$ . Сопоставление рассчитанных инверсионных частот с эксперим. данными позволяет отбросить нек-рые частоты, ранее приписывавшиеся инверсионным модам, и отнести линии, наблюдаемые вблизи 50, 426 и 670  $\text{см}^{-1}$ , к переходам  $0^+ \rightarrow 0^-$ ,  $0^+ \rightarrow 1^+$  и  $0^- \rightarrow 1^-$ .

В. Я. Беспалов



$H_2NCH$

[Оммуек 14927]

1982

Энергии  
ионизации,  
относит.  
интенсив.  
(расчет и  
эксперимент).

Niesser W., Cederbaum L.S.,  
et al.,

J. Electron. Spectrosc.  
and Relat. Phenom.,  
1982, ● 28, 45-78.

HNCN

1983

7 Б1171. Электронные спектры некоторых новых свободных радикалов. Electronic spectra of some new free radicals. Mathews C. W., Ramsay D. A., Winnewisser M. «Bull. Soc. chim. belg.», 1983, 92, № 6—7: 16th Int. Symp. Free Radicals, Lauzelle—Ottignies, Sept. 12—16, 1983, 505 (англ.)

Проведен флеш-фотолиз (ФФ) смеси  $\text{CH}_2\text{N}_2 + \text{O}_3$  (озонированный  $\text{O}_2$ ). В электронных спектрах поглощения продуктов ФФ найдены три группы полос, отнесенных к радикалам HNCN, NCN и NCO. Для полос 328 и 318 нм получено высокое разрешение, изучен изотопный эффект. Дан краткий обзор лит. данных по ФФ 3-метил-4-оксиминоизоксазол-5(4H)-она и HCNO, в продуктах к-рого также обнаружены радикалы NCO и NCN.

Т. Б. Ченская

$\nu_i$ ;

(72) ~~10~~

X. 1984, 19, №

$CH^* + N_2$

1983

Tabarés F. L., González

Кометарно Ureña A.

муселенз J. Photochem., 1983,  
21, N 4, 281-289.

●  
( $CH + O_2$ ; III)

$\text{NCNH}^+$

1984

Хирота Э.

молекул.  
структ.  
(обзор)

"Kazaky, chemistry"  
(Яп.), 1984, 39, N8,  
568-570.

(с.с.  $\text{H}_3^+$ ; III)

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

1986

20 Б1117. Строение молекулы метиламина в газовой фазе. The molecular structure of methylamine in the vapour phase. Iijima Takao, Jimbo Hideyuki, Taguchi Masami. «J. Mol. Struct.», 1986, 144, № 3—4, 381—383 (англ.)

Проведен совместный анализ электронографич. и микроволновых данных для молекулы  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . Для этой цели во вращат. постоянные введены колебат. поправки, рассчитанные согласно недавно развитой теории («Bull. Chem. Soc. Jpn.», 1986, 59, 853). Получены след. геометрич. параметры (расстояния  $r_g$ , углы  $r_a$ ): C—N 1,472(3), C—H 1,112(3), N—H 1,031(3) Å, валентные углы HCN 108,4(5), HNH 106,0(6), CNH 111,5(7)°. Метильная группа отклонена на 2,97(4)° от атомов H аминной группы. В. С. Мاستрюков

геометрия,  
структура

X. 1986, 12, N 20

CHN<sub>2</sub>  
(HNCH)

om. 30490

1988

Jacox M.E.,

Ti, Vi;

J. Phys. and Chem. Ref.  
Data, 1988, 17, N2, 374.



HCNN

1990

Jackman.  
Camp

113: 200452n The electronic spectrum of HCNN free-radical.  
Sweeting, Barbara Rose (Ohio State Univ., Columbus, OH USA).  
1990. 142 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms Int., Order No.  
DA9014496. From *Diss. Abstr. Int. B* 1990, 51(1), 233.

C.A. 1990, 113, N 22.

HNCN

1993

118: 179287d Laser-induced fluorescence spectroscopy of the jet-cooled cyanoamidogen (HNCN) radical. Wu, Ming; Hall, Gregory; Sears, Trevor J. (Dep. Chem., Brookhaven Natl. Lab., Upton, NY 11973 USA). *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1993, 89(4), 615-22 (Eng). The observation of laser-induced fluorescence spectra of the jet-cooled HNCN free radical is reported. The HNCN free radical was generated by ArF laser photolysis of a mixt. of  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$  and  $\text{N}_2$  in the ratio 1:1:10 in the 1st stages of a supersonic free jet expansion. Evidence suggests that the mechanism of formation of HNCN under these conditions is  $\text{CN} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{HNCN} + \text{H}$ . The lifetime of the excited  $^2\text{A}'$  state is  $20 \pm 5$  ns. Mol. consts. were obtained by a least-squares fit of the present and previously published data to an effective rotational Hamiltonian. Approx. vibrational intervals in the ground state of the radical were measured by dispersing the laser-induced fluorescence. The dispersed fluorescence spectra show activity in a bending vibration, assigned from its parallel rotational structure to the  $\delta(\text{HN-C-N})$   $\text{a}'$  mode. This is interpreted as evidence for a Renner-Teller effect in the radical.

лазерный  
флуорес.

C.A. 1993, 118, N18

HNCN

DOI 37535

1994

120: 227620x An ab initio study of the HNCN radical. Tao, F.-M.; Klumperer, W.; McCarthy, Michael C.; Gottlieb, C. A.; Thaddeus, P. (Dep. Chem., Harvard Univ., Cambridge, MA 02138 USA). *J. Chem. Phys.* 1994, 100(5), 3691-4 (Eng). The equil. structure for the ground state of the HNCN radical is calcd. at the levels of the SCF theory (SCF), the second-order Moeller-Plesset perturbation approxn. (MP2), and the full single and double excitation coupled cluster theory including all connected triples in a noniterative manner [CCSD(T)], using various extended basis sets starting from 6-311 G(d,p). At the CCSD(T) level, the outer C-N bond is more than 0.1 Å shorter than the inner one and the N-C-N group departs from linearity by 6°. The total N-C-N length is in good agreement with the exptl. value [Herzberg and Warsop, *Can. J. Phys.* 41, 286 (1963)], however, the H-N-C angle is about 6° smaller. The N-H bond is very close to a normal N-H bond but is about 0.2 Å smaller than the exptl. est. Except of the smaller H-N-C angle, the geometrical parameters for HNCN closely parallel those for the triplet HCCN mol. The dipole moment, harmonic frequencies, elec. quadrupole, and Fermi contact coupling consta. of HNCN are also calcd. The calcd. harmonic frequencies confirm the preliminary assignments of Wu, Hall, and Sears [*J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 615 (1993)]. The quadrupole coupling consta. for the inner and outer N atoms are comparable, implying a complex pattern of hyperfine split components in the lowest rotational transitions. The present calcn. may thus serve as a useful guide for the interpretation of the rotational spectrum.

расчётная  
структура,  
дипольный  
момент, частоты

C.A. 1994,  
120, N18

HNCN

1994

122: 91809x Microwave spectrum of the HNCN radical in the  $X^2A''$  ground electronic state. Yamamoto, Satoshi; Saito, Shuji (Dept. Physics, Univ. Tokyo, Tokyo, Japan 113). *J. Chem. Phys.* 1994, 101(12), 10350-3 (Eng). The rotational spectral lines of the HNCN radical are obsd. in the millimeter-wave and submillimeter-wave regions. The radical is produced in a glow-discharge plasma of a gaseous mixt. of  $CH_4$  and  $N_2$  at the room temp. Rotational consts., centrifugal distortion consts., and spin-rotation interaction consts. with their centrifugal distortion corrections are precisely detd. from obsd. frequencies of 43 a-type R branch transitions with  $N = 12-11$  to  $N = 18-17$  and  $K_a = 0$  to  $K_a = 3$ . From the obsd. spin-rotation interaction const.,  $e_{sr}$ , the energy of the  $A^2A'$  electronic state is  $12,000\text{ cm}^{-1}$ , which is comparable to the energy of the corresponding electronic state ( $A^2A_1$ ) for the  $NH_2$  radical. A preliminary radioastronomical search for the HNCN radical is carried out toward the Galactic center without success.

(N/P crank)

C. A. 1995, 122, N8

RCNN [Am. 40 222]

2000

cmp-ra,  
koniam. Patrick E. Fleming,

racment Chem. Phys. Lett., 2000,  
321, 129-134

The ionization energy of the  
diazomethyl radical (RCNN)