

C-N-F-H

CH₂FCN

130-5147-1V

1960

(J, A, P)

Van der Kelen G.P.,
De Bierre P.J.

Bull. Soc. chim. Belg., 1960,
69, N^o 7-8, 379-386

CHF₂CN

BP-5147 - IV

1960

(Y, A, P,
D(C-C))

Van der Kelen C.P.,
De Bievre P. J.

"Bull. Soc. chim Belg."
1960, 69, N^o 7-8, 379-386

FCH_2CN

мв

1961

9580. Микроволновый спектр фторацетонитрила.
Job B. E., Sheridan J. Microwave spectrum of fluoroacetonitrile. «Nature» (Engl.), 1961, 192, № 4798, 160—161 (англ.).—В диапазоне 9—38 кМгц измерены частоты переходов в FCH_2CN , соответствующих A -компоненте дипольного момента молекулы: R -ветвь $J = 0 \rightarrow 1$; $1 \rightarrow 1$; $2 \rightarrow 3$ и $3 \rightarrow 4$; Q -ветвь $J_{1,j} \rightarrow J_{1,j-1}$, $J = 6, 9, 10, 11$ и 12 , и соответствующих B -компоненте дипольного момента $J_{0,j} \rightarrow J_{1,j-1}$, $J = 1-5$. Найденные величины вращательных констант равны (в Мгц): A $36577,47 \pm 0,10$; B $4781,29 \pm 0,02$; C $4339,75 \pm 0,02$; D_j $0,0033 \pm 0,0007$; D_{jk} $-0,068 \pm 0,003$; δ_j $0,00056 \pm 0,00001$.

Т. Бирштейн

РЖХ 1962
9580

11961

FCH_2CN

м. в.

4 В197. Микроволновый спектр фторацетонитрила. Job B. E., Sheridan J. Microwave spectrum of fluoroacetonitrile. «Nature» (Engl.), 1961, 192, № 4798, 160—161 (англ.)

В области 9—38 ГГц изучен микроволн. спектр молекулы фторацетонитрила FCH_2CN . Измерены вращательные константы и константы центробежного уширения. Произведена оценка параметров структуры из предположения, что группа $-\text{CH}_2\text{CN}$ имеет структуру, близкую к таковой для метилцианида: $r_{\text{CF}}=1,38 \text{ \AA}$, $\angle \text{FCC}=111^\circ$.

РЖФ 1962

4В197.

15 Б114. Микроволновый спектр и дипольный момент монофторацетонитрила. Graybeal Jack D., Roe Donald W. Microwave spectrum and dipole moment of monofluoroacetonitrile. «J. Chem. Phys.», 1962, 37, № 10, 2503 (англ.)

Монофторацетонитрил CH_2FCN обычного изотопного состава исследовался в интервале частот 25—37 кМгц на спектрографе со штарковской модуляцией. Наблюдалось 11 линий, частоты которых близки к расчетным. Из полученных данных определены инерционные константы молекулы A, B, C , оценены константы центробежного возмущения D_J и D_{JK} и найдены компоненты дипольного момента $\mu_a = 2,61 \pm 0,05 D$ и $\mu_b = 2,23 \pm 0,05 D$. При использовании полученных значений μ_a и μ_b расстояния $\text{C} - \text{F}$ 1,39 $\text{\AA}$ и угла CCF в 112° был вычислен полный дипольный момент, оказавшийся равным 3,43 D . Направление его составляет 21° с направлением связей CCN . Сделано предположение о знаке момента.

Б. Романов

1962

11-1250-11
Bp-7850-11

CH_2FCN

мв спектр

X-1963-15

1962

C₂NCH₂FCN

Microwave spectrum and dipole moment of monofluoroacetonitrile. Jack D. Graybeal and Donald W. Roe (West Virginia Univ., Morgantown). *J. Chem. Phys.* 37, 2503(1962). Observed and calcd. transitions were tabulated. The reciprocal moments were calcd. to be $A = 36,578.4$, $B = 4,780.8$, and $C = 4,339.2$ Mc. By using the symmetric top approxn., the centrifugal distortion consts. were estd. to be $D_J = 0.005$ and $D_{JK} = -0.07$ Mc. The dipole moment components were calcd. to be $\mu_a = 2.61$ D and $\mu_b = 2.23$ D. The C-F distance and C-C-F angle were estd. to be 1.39 Å. and 112°. Henry Leidheiser, Jr.

Bp-7850-17

C.A. 1963.58.5

4061a

1965

CF_3NF_2 (v.), CH_3NF_3 Li 264

Chien J. C. W.,

J. Chem. Phys., 1965, 42(9), 3218-21.

Electronic spectra of methyl difluoramine and perfluoromethyl difluoramine.

10

+ 2

● Ch, 1965, 63, w1, 156 a

1965

B90-M 775-1V

Calculation of vibration spectrum of difluoromethylamine (CH_3NF_2). E. N. Moskvitina and Yu. Ya. Kuzyakov. *Zh. Prikl. Spektroskopii, Akad. Nauk Belorussk. SSR* 2(5), 467-9 (1965)(Russ). By using the symmetry plane, passing through 1 C-H and the C-N bond and dividing the F-N-F angle into 2 equal parts, and C-N, C-H, and N-F bond lengths = 1.46, 1.09, and 1.37 Å., resp., the vibration spectrum of CH_3NF_2 was calcd. The calcd. spectrum agreed with exptl. values. A table of calcd. force consts. is given. BMJR

 CH_3NF_2
 Cnuypp.
 CNF_2H_3
 C.A. 1966.64.1
 162 ef

1965



Спектр

$C_6H_7N_1F_1$

ф. 1366. 17

1 Д258. Спектр поглощения паров м-фторанилина в ближней ультрафиолетовой области. Singh N. L., Verma P. K. Near ultraviolet absorption spectrum of *m*-fluoroaniline vapour. «Indian J. Pure and Appl. Phys.», 1965, 3, № 5, 176—177 (англ.)

Сфотографирован спектр поглощения паров м-фторанилина, при длине поглощающего слоя 20—150 см и плотности пара, соответствующей т-ре 0—30° С. Спектр содержит около 200 полос с красным оттенением в области 2950—2618 Å. Наиболее интенсивная полоса системы при 2888,26 Å принята за 0—0 полосу. Для интерпретации спектра предполагается существование трех колебательных уровней (132,421 и 513 см⁻¹) в основном электронном состоянии и семи (191, 289, 492, 971, 1006, 1157, 1204 см⁻¹) в возбужденном состоянии.

С. С.

CH_3NF_2 (газообр.)

CD_3NF_2

vi

м.ч.

1966

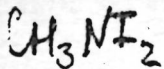
5 Д251. ИК-спектры метилдифторамина. Atalla Rajai H., Craig Alan D., Gailey Joseph A. Infrared spectrum of methyldifluoramine. «J. Chem. Phys.», 1966, 45, № 2, 423—427 (англ.)

Исследованы ИК-спектры ($4000-250 \text{ см}^{-1}$) газообразных CH_3NF_2 и CD_3NF_2 и твердого CH_3NF_2 . Обсуждено отнесение полос в предположении о симметрии молекул C_s . Для антисим. вал. кол. групп CH_3 наблюдается снятие вырождения, однако расщепление компонент меньше, чем обычно для молекул с симметрией C_s . Для расщепленных компонент наблюдается вращательное взаимодействие. Приведены спектры и таблицы частот. Дано отнесение полос в спектрах к классам симметрии и характеристич. колебаниям связей и групп. Библ. 21.
Э. Броун

ф. 1967. 52

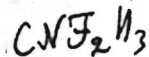
✓

1966



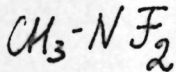
13 Б227. Инфракрасный спектр метилдифторамина.
Atalla Rajai H., Craig Alan D., Gailey Joseph A. Infrared spectrum of methyldifluoramine.
 «J. Chem. Phys.», 1966, 45, № 7, 423—427 (англ.)

ИК-спектр



Исследованы ИК-спектры ($4000—250\text{ см}^{-1}$) газообразных CH_3NF_2 и CD_3NF_2 и твердого CH_3NF_2 . Обсуждено отнесение полос в предположении о симметрии C_s молекул. Для антисимм. вал. кол. групп CH_3 наблюдается снятие вырождения, однако расщепление компонент меньше, чем обычно в случае молекул с симметрией C_s . Для расщепленных компонент наблюдается вращательное взаимодействие. Приведены спектры и таблицы частот. Дано отнесение полос в спектрах к классам симметрии и характеристич. колебаниям связей и групп. Э. Броун

X. 1967. 13



1967

u. n.

V_0

ε_{pyr}

48320c Microwave spectrum of methyl difluoramine: structure, conformation, dipole moment, barrier to internal rotation, and quadrupole coupling constants of the molecule. Louis Pierce, Robert G. Hayes, and James F. Beecher (Univ. of Notre Dame, Notre Dame, Indiana). *J. Chem. Phys.* 46(11), 4352-61 (1967)(Eng). The microwave spectra of the common and three isotopic species of Me difluoramine have been investigated from 8 to 27 Gc./sec. From an analysis of the rotational consts. the following structural parameters are:

CN	1.449 Å.	CH	1.091 Å.
NF	1.413 Å.	∠NCH.	110°22'
∠FNF	100°59'	∠NCH.	106°14'
∠CNF	104°38'	∠H.CH.	111°45'
		∠H.CH.	110°15'

The conformation of the Me group is such that the in-plane CH bond (CH₂) is staggered with respect to the NF bonds. The Me group is nearly sym. and the NCH angles indicate the Me group

C. A. 1967. 67, 10

and its symmetry axis to be tilted away from the CN bond axis and towards the unshared electron pair by about 2.8° . Quadrupole hyperfine structure was resolved and analyzed for each of the four species. The quadrupole coupling consts. of the common species are: $\chi_{AA} = 6.45$, $\chi_{BB} = 0.46$, $\chi_{CC} = -6.91$ Mc./sec. A crude est. of χ_{BC} (2.8 ± 0.6 Mc./sec.) is obtained by comparing data for the common and sym. monodeutero species. The rotation of principal axes in going from one species to the other is $2^\circ 11'$. A similar comparison of Stark effect data for the same two species makes it possible to det. uniquely the orientation of the dipole moment. The dipole moment is 2.57 ± 0.03 D. and it lies at an angle of $12^\circ 54'$ with respect to the CN bond. No tunnel-effect splittings were resolved in the ground-vibrational state; however, such splittings were found in the first-excited torsional state and they yield the threefold sym. part of the barrier to internal rotation as $V_3 = 4170$ cal./mole. By using parameters based on reasonable notions of bonding in CH_3NF_2 , the Townes and Dailey theory of quadrupole coupling (D. and T., CA 49: 5047d) is found to account satisfactorily, though approx., for the observed coupling consts. Similar results are obtained for CD_3ND_2 and HNF_2 . The relation of Me group "tilt" to the problem of barriers to internal rotation is discussed. RCJQ

М. 2423

1967

CH_3NF_2

CNF_2H_3

М. 4299

Uo

X. 1968. 4

4 Б242. Микроволновый спектр метилдифторамина. Структура, конформация, дипольный момент, барьер внутреннего вращения и постоянные квадрупольного взаимодействия. Pierce Louis, Hayes Robert G., Beecher James F. Microwave spectrum of methyl difluoramine: structure, conformation, dipole moment, barrier to internal rotation, and quadrupole coupling constants of the molecule. «J. Chem. Phys.», 1967, 46, № 11, 4352—4361 (англ.)

В области 8—27 Гц исследованы микроволновые спектры обычного образца и трех изотопич. комбинаций дифторамина. Из анализа вращательных постоянных определены структурные параметры. Для всех образцов разрешена и анализируется квадрупольная

сверхтонкая структура. Установлены следующие постоянные квадрупольного взаимодействия (в МГц): $\chi_{AA} = -6,45$; $\chi_{BB} = 0,46$; $\chi_{CC} = -6,91$, а также дана грубая оценка $\chi_{BC} = 2,8 \pm 0,6$. Дипольный момент равен $2,57 \pm 0,03$ D и составляет угол $12^\circ 54'$ со связью CN. Расщепления, связанные с туннельным эффектом, не разрешены в основном колебательном состоянии; однако такие расщепления обнаружены в первом возбужденном крутильном состоянии. Вычислен барьер внутреннего вращения $V_3 = 4170$ кал/моль. И. Б.

1968

 CH_3NF_2

спектр,

 ν_i

сил. пост.

ф. 1969. 32

3 Д166. Колебательный спектр метилдифторамина.
Шляпочников В. А., Якутин В. И., Дубов С. С.
«Оптика и спектроскопия», 1968, 24, № 4, 624

На основе поляризационных измерений в спектрах комб. рас., исследования изотопозамещенных молекул и расчетных данных предложена интерпретация основных частот колебаний $\text{C}-\text{NF}_2$ -группы в молекуле CH_3NF_2 . Вычислены силовые постоянные.

И. П. Яковлев

1968

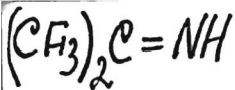
 CH_3NF_2

Смелу

22 Б202. Колебательный спектр метилдифторамина.
Шляпочников В. А., Якутин В. И., Ду-
бов С. С. «Оптика и спектроскопия», 1968, 24, № 4,
624

Ранее (РЖХим, 1965, 17В36; 1966, 4Б157) дан анализ
колебательного спектра метилдифторамина. На основе
поляризационных измерений в спектрах КР некоторых
орг. дифтораминосоединений, изотопозамещения и рас-
четных данных предлагается иная интерпретация основ-
ных частот группы $\text{C}-\text{NF}_2$ в CH_3NF_2 . Приведена
таблица данных. М. Е. П.

X. 1968. 22



$\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$

ИК-спектр,
Раман-
спектр



Raman
studies

Kiviat H. S.

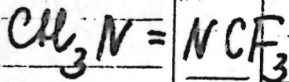
1969

(Univ. of Pittsburgh, Pitt-
sburgh, Pa.). 1968, 77pp.

Avail. Univ. Microfilms,
Ann Arbor, Mich. Order
No 69-12,832. From Diss.
Abstr. 'Int. B, 1969, 30,
2, 593.



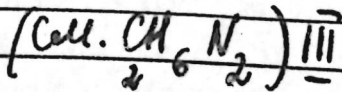
"Infrared and
spectroscopic
studies of..."



Chang C.H. u gp. 1970

J. Amer. Chem. Soc.,
92 (18), 5313.

стр-ра



CH₃CN. HF

1970

6.5.77

~~80621~~ Analysis of infrared-spectrum fine structure of the gaseous hydrogen fluoride-acetonitrile complex. Couzi, Michel; Pham Van Huong (Lab. Spectrosc. Infrarouge, Fac. Sci. Bordeaux, Talence, Fr.). *C. R. Acad. Sci., Ser. B* 1970, 270(13), 832-5 (Fr). Anal. of the fine structure in the ir spectra of gaseous complexes MeCN...HF and CD₃CN...HF suggests that the complexes are linear. Coriolis coupling consts. of the δ (FH) libration were 0.56 and 0.28, resp. The min. lifetime of the complex is 7.4×10^{-12} and 8.8×10^{-12} sec, resp. FBJF

1.1

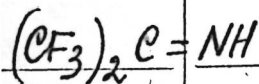
UK -
череп

(+1) f mn



C.A. 1970. 72.2³





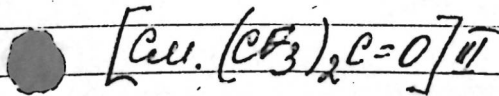
Hilderbrandt R. L. u gp

J. Phys. Chem., 1970,

молек.

спир. ра

44, 27, 1586



CH_3NF_2

V_1

Москвитина Э.Н. 1981
Кузяков Ю.А.

В сб. "Колебатель. спектры
в неорг. химии"
М., "Наука", 101-115

(CH_3NF_2) III
уточнение

1971

HCN-HF, CH₃CN-HF

DCN-DF

21

Сил. п.

7 Б490. Водородная связь в газовой фазе: инфракрасные спектры комплексов фтористого водорода с цианистым водородом и цианистым метилом. Thomas R. K. Hydrogen bonding in the gas phase: the infrared spectra of complexes of hydrogen fluoride with hydrogen cyanide and methyl cyanide. «Proc. Roy. Soc. London», 1971, A325, № 1560, 133—149 (англ.)

Измерены ИК-спектры комплексов HCN-HF (I), DCN-DF (II), CH₃CN-HF (III) и трёх дейтероаналогов последнего в интервале 200—4000 см⁻¹. В спектрах Н-комплексов наблюдаются две полосы, одна из которых (ν_1) отвечает вал. кол. HF в Н-комплексе и другая (ν_5) — деф. колебанию самой Н-связи. При высоком разрешении обе полосы обнаруживают тонкую враща-

+2

X. 1972. Y



тельную структуру, для которой выполнен детальный анализ. Частоты ν_1 для I—III найдены соотв. 3710, 2720, 3627 см^{-1} и частоты ν_5 555, 416, 620 см^{-1} . Из точной зависимости тонкой структуры и изотопич. эффекта рассчитаны частоты вал. кол. собственно межмолек. Н-связи 155 см^{-1} для I, 168 см^{-1} для III, а также частоты низкочастотных деф. кол. Н-комплексов 70 см^{-1} для I, 62 см^{-1} для II и 40 см^{-1} для III. Исходя из частот указанных деф. кол. определены силовые коэф. изгиба Н-связи. Измерены постоянные ангармоничности и рассмотрено влияние ангармоничности на ширины полос, относящихся к водородной связи.

Б. В. Рассадин

C-H-N-F

1971

(122170z) Centrifugal distortion constants of difluorodiazirine.
Venkateswarlu, K.; Warriar, M. K. Rudra (Postgrad. Dep.
Phys., P. S. G. Arts Coll., Coimbatore, India). *Indian J.
Pure Appl. Phys.* 1971, 9(7), 485-6 (Eng). The centrifugal
distortion consts. of difluorodiazirine have been calcd. making use
of the relations given by D. Kivelson and E. B. Wilson, Jr.
(1953) and by Cyvin and coworkers (1968).

C. A. 1971. 75, 20

$\text{CH}_2\text{F}-\text{CN}$; $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CN}$; $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CN}$; $\text{CH}_2\text{I}-\text{CN}$
XIV 3996 (vi, chem. n.)

Crowder C. A.

1972

Force constants and normal vibrations of
the haloacetonitriles.

"Mol. Phys.", 1972, 23, N 4, 707-715

10

(англ.)

0877 ГМК

657 6536 7 0

ВИНИТИ

1972

C-H-N-F

 $\text{CH}_2(\text{NF}_2)-$ $-\text{CH}(\text{NF}_2)-\text{CH}_3$

12 Б110. Бисдифтораминоалканы. Масс-спектрометрическое разложение изомерных пропанов. Hertzberg Martin, White George, Olfky R. S., Sællfeld F. E. Bisdifluoraminoalkanes: the mass spectral decomposition of isomeric propanes. «J. Phys. Chem.», 1972, 76, № 1, 60—64 (англ.)

Получены масс-спектры (МС) высокого разрешения и с помощью время-пролетного масс-спектрометра определены потенциалы появления (ПП) основных ионов соединений $\text{CH}_2(\text{NF}_2)-\text{CH}(\text{NF}_2)-\text{CH}_3$ (I), $\text{CH}_2(\text{NF}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{NF}_2)$ (II) и $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NF}_2)_2-\text{CH}_3$ (III). В МС I и III основным является ион $(\text{CH}_2\text{NF})^+$, образующийся в результате расщепления 1,2-связи C—C с одновременным переходом атома к остающейся части

X.1972.-12

молекулы. ПП этого иона $11,5 \pm 0,2$ и $11,9 \pm 0,2$ эв. соотв. Основные пути распада III связаны с образованием углеводородных ионов. В МС III, полученном при низких напряжениях ионизирующих электронов, основным является перегруппировочный ион $(C_2H_6)^+$, имеющий ПП $13,1 \pm 0,2$ эв и получающийся вследствие образования комплексного иона, расщепления связей С—С и последующего образования связи между 1 и 3 атомами С. Для основных ионов в МС III с помощью квадрупольного масс-спектрометра определена зависимость их относит. интенсивности от величины энергии ионизирующих электронов. На основании измеренных ПП рассчитаны энергии диссоциации связей. МС получены при энергии ионизирующих электронов 70 и 12—15 эв.

В. С. Смоляков

1972

HF-HCN

2 Д147. Водородная связь и строение димера HF—HCN. Johansson Allan, Kollman Peter, Rottenberg Steven. Hydrogen bonding and structure of the HF—HCN dimer. «Chem. Phys. Lett.», 1972, 16, № 1, 123—127 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО исследовано электронное строение связанной водородной связью (ВС) системы HF—HCN с HF — донором (I) и акцептором (II), протона. Использован базис из гауссовых функций — по 10 s-типа и 5 p-типа для атомов C, N и F и по 5 s-типа для атомов H, сгруппированный в 3, 1, 1 соответственно. Предварительный расчет энергетич. характеристик, дипольных моментов и равновесной геометрии HF и HCN обнаружил удовлетворительное согласие с опытными данными. Показано, что более стабильной является конфигурация I, для которой наиболее выгодной найдена линейная геометрия с длиной ВС 3,05 Å, энергией связи 5,48 ккал/моль и дипольным мо-

Смркен.

Рисер-1973-2

ментом 5,58 ед. Дебая. Полученные результаты сопоставлены с данными других авторов для систем с ВС, образованных из H_2O , HF и NH_3 и подробно обсуждены. Также оценены силовые постоянные для ВС I и II. Отмечено, что энергетика и направленность ВС определяются в основном электростатич. взаимодействиями, а для больших расстояний значительную роль начинают играть эффекты переноса заряда.

В. Л. Лебедев

CF CH NH
3 2 2

Примеч.
написан;

и. в. Суханов

92544a Microwave spectrum and intramolecular hydrogen bonding in trifluoroethylamine. Warren, Ira D.; Wilson, E.

179

Bright (Dep. Chem., Harvard Univ., Cambridge, Mass.). *J. Chem. Phys.* 1972, 56(5), 2137-41 (Eng). The microwave spectra of 3 isotopic species $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NHD}$, and $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{ND}_2$ were investigated to obtain some information about a proposed intramol. H bond. The only stable rotamer obsd. is the trans, in which the 2 amino protons are believed to be facing 2 F atoms. In this form there are 2 potential H bonds. The NH bond length is $1.01 \pm 0.02 \text{ \AA}$, the CNH angle is $110^\circ \pm 2^\circ$, the CCN angle is $113^\circ 50' \pm 1^\circ$, and the HNH angle is $110^\circ 30' \pm 1^\circ$. The dipole-moment components are $\mu_a = 1.13 \pm 0.03 \text{ D}$, $\mu_b = 0.28 \pm 0.03 \text{ D}$, and $\mu_c = 0.0 \pm 0.05 \text{ D}$; these are consistent with bond moment calcns. The H...F distance is $2.65 \pm 0.02 \text{ \AA}$, which is $0.10 \text{ \AA}$ greater than the sum of the van der Waals radii for the 2 atoms. This seems to rule out any covalent character in the proposed H bond. Indeed, the NH and CF bonds are nearly parallel, which suggests that the stabilization of the trans form may be due to a dipole-dipole interaction.

C.A. 1972. 72. 16

1972

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

16 Б285. Микроволновый спектр и внутримолекулярная водородная связь трифторэтиламина. Waggen I. a D., Wilson E. Bright. Microwave spectrum and intramolecular hydrogen bonding in trifluoroethylamine. «J. Chem. Phys.», 1972, 56, № 5, 2137—2141 (англ.)

 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NHD}$

Исследованы МВ-спектры поглощения молекул $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NHD}$ и $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{ND}_2$. Идентифицированы (по эффекту Штарка и методами микроволново-микроволнового и микроволнового-радиочастотного двойного резонанса) линии R-ветви вращательных переходов с изменением μ_a -компоненты дипольного момента в основном колебательном состоянии транс-изомера (линии, соотв-щие гош-изомерам, не обнаружены). Определены вращательные постоянные всех изотопозамещенных, из к-рых по ур-ниям Крайчмана вычислены наиболее вероятные значения структурных параметров трифторэтиламина: NH 1,01 Å, CNH 110°, CCN 113°50', HNH 110°30', $\text{H}\cdots\text{F}$ = 2,65 Å. Для пяти переходов основной молекулы

 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{ND}_2$

M. N.

мол. спектр

р-н

X. 1972.

16

измерены компоненты дипольного момента $\mu_a = 1,13$, $\mu_b = 0,28$, $\mu_c = 0$ D, из к-рых вычислен полный дипольный момент $\mu_t = 1,16 \pm 0,05$ D. Принадлежность обнаруженного спектра к транс-изомеру подтверждена также результатами расчета дипольного момента в зависимости от двугранного угла между плоскостью C—N и плоскостью, содержащей центральный атом C, атом N и неподеленную пару электронов N, согласно к-рым дипольные моменты гош-изомеров должны быть значительно выше 1,16 D. Большая стабильность транс-изомера трифторэтиламина по сравнению с этиламином объясняется диполь-дипольным взаимодействием параллельных связей CF и NH.

М. Р. Алиев

C_6H_4
 $\cdot NH_2F$

структ.

14 Б272. Определение структуры аминогруппы в м-фторанилине методом микроволновой спектроскопии. Cazzoli G., Damiani D., Lister D. G. Structure of the amine group in m-fluoroaniline by microwave spectroscopy. «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1973, Part 2, 69, № 1, 119—125 (англ.)

Исследованы вращательные спектры молекул м-фторанилина- NH_2 , $-ND_2$ и $-NHD$ (цис и транс) в основном колебательном состоянии. Идентифицированы линии этих молекул в диапазоне 25—35 Гц и определены их вращательные постоянные. Из вращательных постоянных молекул с NH_2 и NHD получены значения углов HNH $115,0^\circ$ и φ $36,2^\circ$ (φ — угол между биссектрисой угла HNH и связью CN), а из вращательных постоянных молекул с ND_2 и NHD получены значения HNH $117,5^\circ$ φ $42,0^\circ$ (длина связи H принята равной $1,0 \text{ \AA}$).

М. Р. Алиев

1973

Х. 1973 № 14



1972 18 N 6 (1184-

J. Chem Eng Data

1972 N 17 N 3

17 N 3 N

18 N 1

18 N 1

18 N 1

HCN-HF

* 3-3918

1973

6 Д157. Расчет некоторых колебательных свойств комплекса HCN с HF методом молекулярных орбиталей. Curtiss L. A., Pople J. A. Molecular orbital calculation of some vibrational properties of the complex between HCN and HF. «J. Mol. Spectrosc.», 1973, 48, № 3, 413—426 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в миним. базисе орбиталей слэтеровского типа, каждая из которых представлена группой 4 гауссовых ф-ций (ГФ) в случае внутренних АО и 2 группами — из 3 и 1 ГФ — в случае валентных АО, исследовано электронное строение связанного водородной связью (ВС) комплекса HCN—HF (I). Рассчитана равновесная геометрия и показано, что I полностью линейен с HF-донором протона. На основе полученных результатов рассчитаны силовые постоянные и колебательные частоты для I и

Электр.
строение

ф. 1974 № 6

составляющих его молекул. Обнаружено, что, хотя метод приводит к не очень хорошим результатам для силовых полей индивидуальных молекул, межмолекулярная часть поверхности потенц. энергии для I передается хорошо и, в частности, правильно передаются закономерности изменения частот колебаний при образовании ВС. Анализ перераспределения электронной плотности при колебаниях показал, что большое увеличение интенсивности полосы валентного колебания $\text{H}-\text{F}$ обусловлено поляризац. эффектами и эффектами переноса заряда.

В. Л. Лебедев.

HF-HCN

1973

6 Д128. Молекулярно-орбитальная теория водородной связи. Ч. V. Водородная связь, образованная неподеленной парой и π электронами в HF—HCN. Del Bene Janet E., Marchese Francis T. Molecular orbital theory of the hydrogen bond. V. Hydrogen bonding through the lone pair and the π system in HF—HCN: «J. Chem. Phys.», 1973, 58, № 3, 926—929 (англ.)

Методом ЛКАО рассчитана водородная связь и влияние π электронов на нее в димерах HF—HCN. Рассмотрены три различные структуры π -димеров. Показано, что стабильная структура линейна и хорошо описывается моделью гибридизации для водородной связи, в то время как π -димеры неравновесны. Приведены энергии и межмолекулярные расстояния водородной связи. Стабильность линейной структуры иллюстрируется контурной диаграммой. Библ. 22. Ч. III РЖФиз, 1973, 2Д131.

Б. С. Рябов.

E ;
геометр
структ.

ф. 1973. № 6

FH--NCH

1973

102198y Molecular orbital theory of the hydrogen bond. V.
Hydrogen bonding through the lone pair and the pi system in
hydrogen fluoride-hydrogen cyanide. Del Bene, Janet E.;

Marchese, Francis T. (Dep. Chem., Youngstown State Univ.,
Youngstown, Ohio). *J. Chem. Phys.* 1973, 58(3), 926-9 (Eng).
Ab initio LCAO SCF calcns. with a minimal STO-3G (Slater type
orbital-3 Gaussian) basis set were performed on the dimers
HF-HCN with HCN as the proton acceptor mol. The equil.
dimer has a linear FH...NCH structure which is well described
by the general hybridization model for the H bond. H bond
formation through the π electron system of HCN was also in-
vestigated. The π dimers do not correspond to equil. structures
on the intermol. HF-HCN potential surface.

confused

ref. see

papers

C. A. 1973, 78 N16

31218.7265
Ch, Ph, TE

FD... $NCCN_3$ (comp.)
41197

1973

1465

Iascombe J., Iassegues J.C., Huong P.V.

A new explanation of the infrared
and raman ν (XH) band shape of hydrogen-
bonded complexes.

"J. Phys. Chem.", 1973, 77, N 23, 2779-2782
(англ.) 1026 БИК

1005 1007

1 0 1 9

ВИНИТИ

CH₃CN - HF

1975

и. в. спектр

Смесь
паров.

18009h Hydrogen bonding in gaseous mixtures. Microwave spectroscopic detection of simple complexes. Bevan, John W.; Legon, Anthony C.; Millen, D. James; Rogers, Stephen C. (Christopher Ingold Lab., Univ. Coll., London, Engl.). J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, (4), 130-1 (Eng). Microwave spectra of the H-bonded complexes MeCN...HF and H₂O...HF were detd. for gaseous mixts. The spectra of MeCN-HF and CD₃CN-HF were partially assigned and the N-F bond distance (r) was calcd. as 2.741 Å.

C.A. 1975. 83 N2

512 15.736 1
Ch, E₁x-C, TC

$FNH_2CH_3^+$ 41197

$FNH(CH_3)^+$

(A.P)

1975

*4-10622

$FN(CH_3)_3^+$

Dillard John G., Troester John H.

Positive ion-molecule reactions in
mixtures of amines and SF₆.

"J. Phys. Chem.", 1975, 79, N 23, 2455-2458
(англ.)

494 495

502

0510 пик

ВИНИТИ

HCN - HF

1975

Gordon Mark S.

спектр
строения

" J. Amer Chem Soc " 1975,
97, N6, 1326-1333 (англ)

(см (HF)₂; III)

60119.7530

TC, EK-C, Ch,
Ph, NGU

40771

Резюме

$N(CH_3)_3-F_2$ и др.

1975

3761

Lucchese Robert R., Schaefer Henry F., III.

Charge-transfer complexes. NH_3-F_2 , NH_3-Cl_2 ,

NH_3-ClF , $N(CH_3)_3-F_2$, $N(CH_3)_3-Cl_2$ and

$N(CH_3)_3-ClF$. "J. Amer. Chem. Soc.", 1975,

97, N 25, 7205-7210

03/16/75

513 517

38

ВИНИТИ

50314.6705

Ph, Ex-C, Ch, TC

96615

 $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CF}_3$

1975

* 4-8318

Sieiro C., Gonzalez-Diaz P., Smeyers Y.G.
CNDO/2 conformational calculation for
conjugated and non-conjugated molecular
systems. "J. Mol. Struct.", 1975, 24,
N 2, 345-355
(англ.)

0324 пик

297 299 2 1 6

ВИНИТИ

1976

CH_3NF_2
 CH_3NCl_2
 CH_3NBr_2
 CH_3NI_2

фотоэл.
 спектр

15 Б118. Фотоэлектронные спектры соединений элементов V группы. III. Соединения типа MeEHal_2 и Me_2EHal . Elbel Susanne, Dieck Heindirk to m. Photoelektronenspektren von Verbindungen der V. Hauptgruppe. III. Methylhalogenverbindungen MeEHal_2 und Me_2EHal . «Z. Naturforsch.», 1976, 316, № 2, 178—189 (нем., рез. англ.)

Изучены фотоэлектронные спектры соединений MeEHal_2 и Me_2EHal , где $\text{E}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Hal}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Me}=\text{CH}_3$. Спектры интерпретированы на основе сопоставления со спектрами EHal_3 , Me_3E и общих соображений о степени взаимодействия различных орбиталей при понижении симметрии молекул. Для проверки интерпретации привлекались спектры др. родственных соединений, а также результаты расчетов МО в рамках расширенного метода Хюккеля с частичным учетом спин-орбитального взаимодействия. Проанализирована корреляция потенциалов ионизации неподеленной пары в соединениях $\text{R}_n\text{EHal}_{3-n}$ с различными молек. свойствами.

В. И. Нефедов

1976 N15



HCN...HF

1976

1 Д460. Увеличение дипольного момента при образовании комплекса с водородной связью. Иллюстрация и изменение величины эффекта для HCN...HF методом микроволновой спектроскопии. Legon A. C., Mil-len D. J., Rogers S. C. Dipole moment enhancement on formation of a hydrogen-bonded complex. Demonstration and measurement of the effect for HCN...HF by microwave spectroscopy. «Chem. Phys. Lett.», 1976, 41, № 1, 137—138 (англ.)

(м.п.)

В микроволн. спектре газовой смеси HCN и HF при $t = 210^\circ \text{K}$ и полном давлении $\approx 0,1$ мм обнаружены линии трех вращательных переходов $J+1 \leftarrow J = 2 \leftarrow 1$, $4 \leftarrow 3$ и $5 \leftarrow 4$ молекулярного комплекса HCN...HF. Определены значения вращательной постоянной $B_0 = 35,91,11$ Мгц и центробежной постоянной $D_J = 5,2$ кгц. По эффекту Штарка на линиях $2 \leftarrow 1$ и $4 \leftarrow 3$ найдено значение $5,59$ ед. Дебая для дипольного момента комплекса, которое на $0,78$ ед. Дебая выше аддитивной векторной суммы дипольных моментов молекул HCN и HF (конфигурация комплекса HCN...HF считается линейной).

М. Р. Алиев

Ф 1977 N 1

НСМ... HF

μ , м.к.

Q. 1977 N 1

1976

1 Б264. Возрастание дипольного момента при образовании комплексов с водородной связью. Демонстрация и измерение эффекта для HCN...HF методом микроволновой спектроскопии. Legon A. C., Mil-len D. J., Rogers S. C. Dipole moment enhancement on formation of a hydrogen-bonded complex. Demonstration and measurement of the effect for HCN...HF by microwave spectroscopy. «Chem. Phys. Lett.», 1976, 41, № 1, 137—138 (англ.)

Измерены в областях 12,4—18 и 26,5—40 ГГц МВ-спектры Н-комплекса HCN...HF (общее давление газ. смеси около 1 мм; т-ра $\approx 210^\circ\text{K}$). В спектрах идентифицированы полосы вращательных переходов Н-комплекса линейной структуры HCN...HF $2 \leftarrow 1$ 14364,3 МГц, $4 \leftarrow 3$ 28727,7; $5 \leftarrow 4$ 35908,3 ($B_0 = 3591,11 \pm 0,02$ МГц, $D_J = 5,2 \pm 0,7$ КГц). Определены электрич. дипольный момент димера путем измерения смещений M_J -компонент двух вращательных переходов как функции силы приложенного электрич. поля. Среднее значение μ_0 найдено равным $5,59 \pm 0,02 D$, что соответствует возрастанию дипольного момента на $0,78 D$ по сравнению с векторной суммой дипольных моментов для мономеров HF и HCN.

Б. В. Рассадин

70218.3709

Ph, Ex-C, TC, Ch

$$\text{F}_3\text{C}-\text{H} \cdots \text{CH}_3\text{CN}$$

1976

4-16839

Remko M., Polcin J. CNDO/2 calculations of a hydrogen bond formed by fluoroforn and chloroform with some strong proton acceptors. "Z. Phys. Chem." (BRD), 1976, 102, N 5-6, 161-168

(англ., рез. нем.)

0812

773 775

304

ВИНИТИ

HCN...HF

расчет
Э. дин.
мессета

Оттиск 6398

1978

1 Б321. Электрический дипольный момент гетеродимера HCN...HF, связанного водородной связью. Исследование условий, приводящих к неадекватности теорий возмущения второго и четвертого порядков эффекта Штарка для линейных молекул. Legon A. C., Millen D. J., Rogers S. C. The electric dipole moment of the hydrogen-bonded heterodimer HCN...HF. An investigation of the conditions leading to inadequacy of the second- and fourth-order perturbation theories of the Stark effect for linear molecules. «J. Mol. Spectrosc.», 1978, 70, № 2, 209—215 (англ.)

Обнаружены сильные отклонения между эксперим. кривыми зависимости сдвига $\Delta\nu$ от электр. поля E^2 для штарковских переходов $M_J=0$, $J=2 \leftarrow 1$ в линейной молекуле HCN...HF и теор. кривыми рассчитанными в приближении 2-го и даже 4-го порядка возмущений. Для выяснения наблюдаемого расхождения построена и при-

2.1978, NL

ведена к диагональному виду соотв-щая матрица энер-
гии и рассчитаны оптим. электрич. дипольные моменты
для переходов $J+1 \leftarrow J(M_J) : 2 \leftarrow 1(0)$, $\mu = 5,627D; 2 \leftarrow 1(1)$,
5,601; $4 \leftarrow 3(3)$, 5,608. Обсуждены факторы, вызывающие
такие отклонения для общего случая линейных молекул,
и определены условия, при к-рых приближение возму-
щений 2-го порядка является неадекватным. Построены
графики, демонстрирующие отклонения для приближе-
ния 2-го порядка для всех компонент M_J переходов
вплоть до $J=5 \leftarrow 4$, в координатах % отклонения —
 $\mu E/V$, к-рые могут быть использованы для соотв-щих
оценок в случае любой линейной молекулы. Резюме

HCN... HF

D_0 , D_e

Х. 1978, N 18

18 Б219. Метод для определения энергий диссоциации D_0 и D_e димеров с водородной связью из интенсивностей вращательных переходов и его приложение к системе HCN...HF. Legon A. C., Millen D. J., Mjoberg P. J., Rogers S. C. A method for the determination of the dissociation energies D_0 and D_e for hydrogen-bonded dimers from the intensities of rotational transitions and its application to HCN...HF. «Chem. Phys. Lett.», 1978, 55, № 1, 157—159 (англ.)

Предложен метод для определения энергии диссоциации D_0 димеров с н-связью из данных по абс. интенсивностям вращательных переходов при фиксированной т-ре. При доступности данных об основных частотах колебательных мод димера возможен расчет энергии диссоциации D_e . Метод применен к частному случаю димеров HCN...HF. Измерения абс. интенсивностей вращательных переходов выполнены на МВ-спектрометре со штарковской модуляцией при различных т-рах в диапазоне от 167 до 192 К. Определено усредненное значение энергии диссоциации $D_0 = 18,45 \pm 1,1$ кдж/моль. При использовании ИК-данных для основных частот колебательных мод димера в гармонич. приближении вычислена энергия диссоциации $D_e = 25,6 \pm 1,6$ кдж/моль. Ранее полученное теор. значение $D_e = 38,5$ кдж/моль

1978
Х. 1978, N 18
См. также

приблизительно на 50% превышает полученное эксперим. значение, что связано с неточностью исходных данных для теор. расчета.

С. Н. Мурзин



HCN...HF

Amuch 6317

1978

D_0 ; D_e

88: 200111r A method for the determination of the dissociation energies D_0 and D_e for hydrogen-bonded dimers from the intensities of rotational transitions and its application to hydrogen cyanide...hydrogen fluoride. Legon, A. C.; Millen, D. J.; Mjoberg, P. J.; Rogers, S. C. (Christopher Ingold Lab., Univ. Coll. London, London, Engl.). *Chem. Phys. Lett.* 1978, 55(1), 157-9 (Eng). A method is described for detn. of the dissociation energy D_0 for H bonded dimers B...H-A using only measurements of rotational transition intensities at a single temp. Application in the particular case HCN-HF gives $D_0 = 18.5 \pm 1.1$ kJ mol⁻¹. By taking account of the vibrational modes of HCN...HF in the harmonic oscillator approxn., D_e is estd. as 25.6 ± 1.6 kJ mol⁻¹.

C.A. 1978, 88, N26

оттиск 6536 1978

$\text{HCN} \dots \text{HF}$

$\text{CH}_3\text{CN} \dots \text{HF}$

и. в. спектр

и. к. спектр

кв. мех.

расчет

M

Millen D. J.

J. Mol. Struct.,

1978, 45, 1-22

Microwave spectrosc.,



молекула.

реакция

и.и. конф. 5.

номер 6756

1978

Moffat J.B.

J. Phys. Chem. 1978,
82 (9), 1083-87

A comparative Theoretical Study of some
Diastereomeres.

FHCN⁻

1979

8 Б207. Исследование ионных пар $M + \text{FHCN}^-$ методом матричной инфракрасной спектроскопии. Ault B. S. Matrix isolation infrared studies of the $M + \text{FHCN}^-$ ion pair. «J. Phys. Chem.», 1979, 83, № 20, 2634—2638 (англ.)

(2)

X. 1980 № 8

В тв. Аг-матрицах в результате р-ций одновременной конденсации молек. пучков солей (CsF , KF , NaCN , KCN , CsCN) и HCN , H^{13}CN и DCN получены ионные пары, содержащие анион FHCN^- , и измерены их ИК-спектры. Проведена аналогия между водорододигалогенидными анионами HX_2^- и изученными анионами, в к-рых цианидный анион является псевдогалогенидом. Обнаруженная в ИК-спектре полоса 1800 см^{-1} отнесена к вал. кол. CN , что соответствует аниону с асимметричной H -связью. Полоса деф. кол. 1100 см^{-1} расщеплена на две компоненты. Полоса вал кол. фрагмента CN^- аниона FHCN^- 2500 см^{-1} расположена выше обычной области колебаний CN . Попытки получения др. галогенцианидных анионов оказались безуспешными. О. Г. Гаркуша

молек. вращательных и колебательно-вращательных. постоянных (все величины в Мгц; ротатор относится к типу симметрич. волчка): для I $B_0=1853,37$, $10^3 D_J=0,82$, $10^3 D_{JK}=67$, $\alpha_\sigma=7,61$, $\alpha_\beta=-12,65$; II соотв. 1808,99; 1,0; 65; 7,63; $-11,90$; III 1686,21; 1,0; 50; 19,75; $-10,78$; IV 1844,64; 1,0; 66; 7,18; $-12,29$; V 1853,20; 1,0; 66; 9,54; $-11,79$; VI 1832,42; 1,0; 62; 20,84; $-11,94$. Частоты вал. кол. ν_σ и деф. кол. ν_σ Н-связи N...HF оценены 181 ± 20 и 45 ± 15 см $^{-1}$. Расстояния r_0 (N...F) в ряду I—VI составляют 2,759; 2,764; 2,768; 2,755; 2,756; 2,753А, из к-рых следует, что замена Н на D практически слабо влияет на r_0 . Определен силовой коэф. растяжения Н-связи $f_\sigma=22,5 \pm 0,2$ н/м, а также силовые коэф. угловой деформации Н-связи f_θ , f_ϕ , $f_{\theta\phi}$. Ч. I см. пред. реферат.

Б. В. Рассадин

$\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{HF}$

DMMLCK 12425

1980

(crisp)

92: 188613d Spectroscopic investigations of hydrogen bonding interactions in the gas phase. II. The determination of the geometry and potential constants of the hydrogen-bonded heterodimer $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{HF}$ from its microwave rotational spectrum. Bevan, J. W.; Legon, A. C.; Millen, D. J.; Rogers, S. C. (Dep. Chem., Univ. Coll. London, London, Engl. WC1H 0AJ). *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 1980, 370(1741), 239-55 (Eng). The microwave rotational spectrum of the H-bonded heterodimer $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{HF}$ was identified and shown to be characteristic of a sym. top. Several rotational transitions for a variety of isotopic species were analyzed in detail. Parameters of the mol. potential function of $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{HF}$ were evaluated. The r_0 is a well detd. quantity and is unaffected when D replaces H in the H bond. The important angle bending force consts. $f_{\phi}, f_{\phi\phi}$ and $f_{\phi\psi}$ assoc. with the H bond were detd. with the aid of the centrifugal distortion const. D_{JK} , a method of soln. not possible for $\text{HCN} \cdots \text{HF}$. The result that the angle bending force const. at the H atom (f_{ϕ}) is significantly greater than that for angle bending at the N atom (f_{ϕ}) is interpreted in terms of repulsion between the N and F atoms.

129-XIV-9334

CA 1980 22 N22

$\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{HF}$

ОТТИСК 12423 1980

9 Д466. Спектроскопические исследования водородной связи в газовой фазе. Ч. II. Определение геометрии и силовых постоянных гетеродимера с водородной связью $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{HF}$ из микроволнового вращательного спектра. Spectroscopic investigations of hydrogen bonding interactions in the gas phase. II. The determination of the geometry and potential constants of the hydrogen-bonded heterodimer $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{HF}$ from its microwave rotational spectrum. Bevan J. W., Le-gon A. C., Millen D. J., Rogers S. C. «Proc. Roy. Soc. London», 1980, A370, № 1741, 239—255 (англ.)

м.в. вращательный спектр

Исследован микроволновый вращательный спектр шести изотопных модификаций комплекса с водородной связью $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{HF}$. При низком разрешении (полное давл. $\sim 0,9$ мм рт. ст.) спектр комплекса подобен спектру молекулы типа симметричного волчка с вращательной постоянной $\sim 1,8$ Гц. При понижении т-ры (до 210°K) и давл. (до $0,12$ мм рт. ст.) и соответствующем улучшении разрешения в области вра-

139-111-161

Ф 1980 № 9

щательного перехода $J=8 \leftarrow 7$ удается разрешить прогрессии линий, связанных с переходами в возбужденных колебательных состояниях ν_B (дважды вырожденное деформационное колебание комплекса) и ν_σ (валентное). В спектрах высокого разрешения (давл. 0,05 мм рт. ст.) удалось наблюдать эффекты центробежного искажения. По спектроскопич. данным для всех изотопных модификаций определены: вращательная постоянная комплекса, постоянные колебательно-вращательного взаимодействия и центробежного искажения, частоты ν_B и ν_σ , равновесное расстояние $N \dots F$ и силовые постоянные комплекса. Отмечается, что силовая постоянная деформация угла $LNHF$ значительно больше, чем угла $LCNH$, что объясняется наличием сил отталкивания между атомами азота и хлора. Ч. I. см. РЖФиз, реф. 9Д465. В. М. Шрайбер

1980

$(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{N} \cdots \text{HF}$ 9 Д467. Спектроскопические исследования водород-
 ной связи в газовой фазе. Ч. III. Идентификация
 гетеродимера с водородной связью $(\text{CH}_3)_3\text{CCN} \cdots \text{HF}$
 и определение его геометрии методами микроволновой
 и инфракрасной спектроскопии. Spectroscopic investi-
 gations of hydrogen bonding interactions in the gas
 phase. III. The identification of the hydrogen-bonded
 heterodimer $(\text{CH}_3)_3\text{CCN} \cdots \text{HF}$ and the determination of
 its geometry by microwave and infrared spectroscopy.
 Georgiou A. S., Legon A. C., Millen D. J.
 «Proc. Roy. Soc. London», 1980, A370, № 1741, 257—
 268 (англ.)

м.в; ч.к.
 спектр

Исследованы микроволновый и ИК-спектры смесей
 паров HF и $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$. В ИК-спектре обнаружена по-
 лоса 3610 см^{-1} колебания νHF в комплексе $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$
 $\text{CN} \cdots \text{HF}$ (I). В микроволн. спектре (область 28—
 35 ГГц) отождествлены линии, соответствующие вра-
 щательным переходам между уровнями с $J=15, 16$,

ФР 1980 №9

17, 18, 19, 20, и прогрессии, соответствующие переходам в возбужденных колебательных состояниях ν_σ (валентное колебание комплекса) и ν_β (деформационное). Расстояние между линиями соответствует вращательной постоянной, вычисленной в предположении, что комплекс является симметричным волчком с линейным фрагментом $\text{C} \cdots \text{CN} \cdots \text{HF}$. Вычислено расстояние $\text{N} \cdots \text{F}(r_0)$, силовые постоянные колебаний ν_σ и ν_β и постоянные их взаимодействия с вращением. Проводится сравнение I с ранее изученными комплексами HF с HCN и CH_3CN . Отмечается, что водородная связь в комплексах $\text{RCN} \cdots \text{HF}$ усиливается в ряду $\text{R} = \text{H}$, CH_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, о чем свидетельствует увеличение сдвига полосы ν_{HF} и расстояния r_0 . Замена же H на D не вызывает заметного изменения r_0 . Библ. 14.

В. М. Шрайбер



Оттиск 10200

1980



24 Б195. Колебательные спектры и конформации 2,2,2-трифторэтиламина и 2,2,2-трифторэтанола. Kalsinsky V. F., Anjaria H. V. Vibrational spectra and conformations of 2,2,2-trifluoroethylamine and 2,2,2-trifluoroethanol. «J. Phys. Chem.», 1980, 84, № 15, 1940—1944 (англ.)

и.к. спектры

$\nu_i; \nu(\text{CF}_2)$

Δ (+1)

X.1980

№ 24

Измерены ИК-спектры (газ, кристалл) и спектры КР (газ, жидкость, кристалл) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ (I), $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (II), $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OD}$ (III). В спектре КР газа I наблюдается удвоение линий в области частот сим. вал. кол. NH_2 (3382 и 3372 cm^{-1}) и вал. кол. $\text{C}-\text{C}$ (836 и 822 cm^{-1}), что связано с наличием в газ. фазе смеси транс- и гош-конформеров. Интенсивные компоненты дублетов 3372 и 836 cm^{-1} отнесены к транс-конформеру I, 3382 и 822 cm^{-1} — к гош-конформеру I. Измерена относит. интенсивность этих пар линий в спектре КР I в интервале т-р от 23 до 61° и из этих данных вычислена величина $\Delta H = 2,9$ ккал/моль. Исследована область крутильных кол. NH_2 -групп в I. ρ -ветви, наблюдаемые в ИК-спектре I, с частотами 269, 258 и 244 cm^{-1} отнесе-

(+1)



ΔH

ны соотв. к переходам $1 \leftarrow 0$, $2 \leftarrow 1$, $3 \leftarrow 2$ крутильного кол. NH_2 в транс-конформере I. Частота крутильного кол. CF_3 найдена при 107 см^{-1} , тогда как частоты 218, 212, 206 см^{-1} отнесены к переходам $2 \leftarrow 0$, $3 \leftarrow 1$, $4 \leftarrow 2$ соотв. Из этих данных вычислен барьер внутреннего вращения CF_3 -группы, равный $3,85 \pm 0,06$ ккал/моль. Измерен МВ-спектр I и показано, что преобладающей конформацией является транс-конформер. Для II также существует смесь транс- и гош-конформеров, однако на основании спектральных данных гош-форма более стабильна. Q-ветви 282 см^{-1} в ИК-спектре II и 199 см^{-1} в ИК-спектре III отнесены к переходу $1 \leftarrow 0$ крутильных кол. OH и OD соотв. К крутильному кол. CF_3 отнесена линия КР 106 см^{-1} и вычислен барьер внутреннего вращения CF_2 -группы в II, равный $3,72 \pm 0,15$ ккал/моль.

С. Букалов

HCN...HF

Вращат.
спектры

Ф 1980 N 9

О.М.Мискич 2424

1980

9 Д465. Спектроскопические исследования водородной связи в газовой фазе. Ч. I. Определение геометрии, энергии диссоциации, силовых постоянных и электрического дипольного момента гетеродимера с водородной связью HCN...HF из микроволнового вращательного спектра. Spectroscopic investigations of hydrogen bonding interactions in the gas phase. I. The determination of the geometry, dissociation energy, potential constants and electric dipole moment of the hydrogen-bonded heterodimer HCN...HF from its microwave rotational spectrum. Legon A. C., Millen D. J., Rogers S. C. «Proc. Roy. Soc. London», 1980, A370, № 1741, 213—237 (англ.)

В области 12,4—18,0 и 26,5—40,0 Гц подробно исследованы вращательные спектры комплекса с водородной связью HCN...HF и его изотопных модификаций $H^{12}C^{15}N...H^{19}F$, $H^{12}C^{41}N...H^{19}F$, $D^{12}C^{14}N...D^{19}F$ в газовой фазе. Спектры регистрировались при t -рах от -70 до $-30^{\circ}C$. Описана эксперим. аппаратура, пригодная для работы с агрессивными газами, методи-

XIV-9280

ка измерения и контроля т-ры и давления. Зарегистрированные группы вращательных линий отнесены к переходам типа $J=2\leftarrow 1$, $4\leftarrow 3$, $5\leftarrow 4$ в основном колебательном состоянии комплекса, а также в возбужденных состояниях колебаний ν_{σ} (валентное колебание водородной связи) и ν_{β} (дважды вырожденное деформационное колебание). Наличие l -удвоения свидетельствует о линейном строении комплекса. Определены значения частот ν_{σ} и ν_{β} и вычислены все основные параметры комплекса — равновесное расстояние N...F, вращательная постоянная, силовые постоянные всех колебаний, энергия диссоциации, константы колебательно-вращательного взаимодействия и центробежного растяжения. По величине наблюдаемого штарк-эффекта определен электрический дипольный момент комплекса и вычислено приращение дипольного момента при комплексообразовании. Отмечается, что расстояние N...F практически не изменяется при замене H на D в водородном мостике. Библиография 23.

В. М. Шрайбер

HCN...HF O.M. Muck 12424 1980

V92: 171964w Spectroscopic investigations of hydrogen bonding interactions in the gas phase. I. The determination of the geometry, dissociation energy, potential constants and electric dipole moment of the hydrogen-bonded heterodimer HCN...HF from its microwave rotational spectrum. Legon, A. C.; Millen, D. J.; Rogers, S. C. (Dep. Chem., Univ. Coll. London, London, Engl. WC1H 0AJ). *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 1980, 370(1741), 213-37 (Eng). The microwave rotational spectrum of the H-bonded, linear heterodimer HCN...HF was identified and a no. of spectroscopic consts. were measured in a detailed anal. The spectroscopic consts were used in a variety of ways to evaluate parameters characterizing the potential energy function of the isolated dimer. An investigation of the Stark effect of 2 rotational transitions of HCN...HF led to an accurate value of the elec. dipole moment of the dimer and hence to the enhancement on dimer formation.

снп ргет.

Do -

XIV-9220

CA 1980 92 N20

1980

отмечен 12424

HCN...HF

молекулы,
геометрия
потенциальной
энергии
и диссоциации

15 B215. Спектроскопическое исследование взаимодействий водородных связей в газовой фазе. I. Определение геометрии, энергии диссоциации, постоянных потенциальной энергии и электрического дипольного момента гетеродимера с водородной связью HCN...HF из его микроволнового вращательного спектра. Legon A. C., Millen D. J., Rogers S. C. Spectroscopic investigations of hydrogen bonding interactions in the gas phase. I. The determination of the geometry, dissociation energy, potential constants and electric dipole moment of the hydrogen-bonded heterodimer HCN...HF from its microwave rotational spectrum. «Proc. Roy. Soc. London», 1980, A370, № 1741, 213—237 (англ.)

Измерены МВ-спектры линейных гетеродимеров HCN...HF, выполнен их детальный анализ и определены важнейшие молек. постоянные изотопных изомеров $\text{HC}^{12}\text{N}^{14}\dots\text{HF}^{19}$ (I), $\text{HC}^{13}\text{N}^{14}\dots\text{HF}^{19}$ (II), $\text{HC}^{12}\text{N}^{15}\dots\text{HF}^{19}$ (III), $\text{DC}^{12}\text{N}^{14}\dots\text{DF}^{19}$ (IV). Для I $B_0 = 3591,11$, $10^3 D_v = 5,2$, $\alpha_\sigma = 61,79$; $\alpha_\beta = -31,25$, $q_\beta = 12,91$ (вез-

XIV-9220

X 1980 N 15

де в МГц); для II соотв. 3496,13; ?; 58,73; —30,82; 12,28; III 3573,65; 7,9; 63,73; —29,93; 13,07; IV 3351,87; 5,5; 59,55; —28,14; 12,01. Частоты вал. кол. ν_σ и деф. кол. ν_β Н-комплекса найдены равными, соотв., 197 и 91 см⁻¹. Расстояния r_0 (N...F) для I—IV составляют 2,796; 2,793; 2,792 и 2,792 Å. Энергия диссоциации Н-комплекса равна $D_e = 26,1 \pm 1,6$ КДж/моль и значение силового коэф. вдоль координаты диссоциации $f_\sigma = 20$ н/м. Сравнение полученных эксперим. данных с известными данными расчета этого димера методом *ab initio* указывает на хорошее совпадение для ν_σ и f_σ , но расчетное значение D_e оказывается существенно завышенным. Определены также силовые коэф. f_θ , f_ϕ и $f_{\theta\phi}$, характеризующие угловые деформации димера. Электрич. дипольный момент димера $\mu = 5,612$ D и его приращении при Н-комплексобразовании $\Delta\mu = 0,8$ несколько ниже соотв-щих значений, предсказываемых расчетом. Б. В. Рассадин

$\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{HF}$

вытисн 10355 1980

сил. пост,
геометрич

3 Д105. Определение силового поля деформации валентных углов для гетеродимера с водородной связью $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{HF}$ с использованием постоянной центробежного искажения D_{JK} . The angle deformation force field for the hydrogenbonded heterodimer $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{HF}$ determined with the aid of the centrifugal distortion constant D_{JK} . Legon A. C., Millen D. J., Rogers S. C. «J. Mol. Struct.», 1980, 67, 29—34 (англ.)

Выведены ф-лы для частных производных компонентов тензора инерции по внутренним колебательным координатам для молекул типа $\text{XY}_3\text{WZ}\cdots\text{AB}$ с симметрией C_{3v} . По литературным данным для частот колебаний и постоянной центробежного искажения D_{JK} вычислены значения силовых постоянных, характеризующих деформацию валентных углов линейного каркаса $\text{CCN}\cdots\text{HF}$ в гетеродимере $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{HF}$.

М. Р. Алиев

ф. 1981 № 3

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

7 Д455. Микроволновый спектр, конформационное равновесие, внутримолекулярная водородная связь, дипольный момент, постоянные квадрупольной связи ядра ^{14}N и постоянные центробежного искажения 2-фторэтиламина. Microwave spectrum, conformational equilibrium, intramolecular hydrogen bonding, dipole moments, ^{14}N nuclear quadrupole coupling constants and centrifugal distortion constants of 2-fluoroethylamine. Marstokk K. - M., Møllendal Harald. «Acta chem. scand.», 1980, A34, № 1, 15—29 (англ.)

м.п.

В диапазоне 18—30 Гц исследован микроволн. спектр молекулы $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{NH}_2$ (I). Идентифицированы линии ряда вращательных переходов с $J \leq 48$ двух гошконформеров I в основном и четырех низколежащих возбужденных колебательных состояний. Определены значения вращательных постоянных, постоянных квадратичного и секстичного центробежного искажения, дипольного момента и постоянных квадрупольной связи ядра N. Показано, что один из гошконформеров I стабильнее другого на 0,1 ккал/моль, но оба конформера имеют внутримолекулярную Н-связь. М. Р. Алиев

Ф. 1980. N7

1980

9189
9460
99 - XIV - 95
оттиски

F—H...NCH отклик 13135 1981

5 Б98. Силовые постоянные связей и производные

дипольного момента водородно-связанных комплексов F—H...NCH. Предварительные результаты в приближении ССП. Bouteiller Y., Allavena M., Leclercq J. M. Stretching force constants and derivatives of the dipole moment of the F—H...NCH hydrogen-bonded complex. Preliminary results at the SCF level. «Chem. Phys. Lett.», 1981, 84, № 1, 91—93 (англ.)

Сил. А., М. П.

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах 6-31ГФ (Б1) и (10s6p) (Б2) проведены расчеты силовых постоянных, относящихся к протонному мостику в системе F—H...NCH и пр-ных электрич. дипольного момента вплоть до третьего порядка. Определены нормальные колебания FH и FH...N, $\omega_{FH}=3994$ (Б1) и 3976 (Б2) см^{-1} , $\omega_{FH...N}=185$ (Б1) и 183 (Б2) см^{-1} , эксперимент — 3710 и 155 (или 197) см^{-1} . И. Абронин

Х. 1982, 19, №5.

FH...NCH

O M M U C K

1981

13135

96: 11767p Stretching force constants and derivatives of the dipole moment of the F-H...NCH hydrogen-bonded complex. Preliminary results at the SCF level. Bouteiller, Y.; Allavena, M.; Leclercq, J. M. (Lab. Phys. Theor. Liquides, Univ. Pierre et Marie Curie, 75230 Paris, 05 Fr.). *Chem. Phys. Lett.* 1981, 84(1), 91-3 (Eng). Quadratic, cubic and quartic force consts. assocd. with the proton bridge of F-H...NCH, and deriva. of the elec. dipole moment were calcd. at the SCF level. The 6-31 split-valence and (10s6p) Dunning basis sets were used to investigate the related 2-dimensional surfaces. The r_{FH} and the r_{FCH} models were reconstructed.

CHN-NOCH,

Di.,

Kb. selx.

pacum

C.A. 1982, 96, N2.

$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3$

1981

' 96: 13259y Inversion and torsion of the HNCH_3 group in the microwave spectrum of N-methyl-p-fluoroaniline. Cervellati, R.; Dal Borgo, A.; Lister, D. G.; Scappini, F. (Ist. Spettrosc. Mol., CNR, 1-40126 Bologna, Italy). *J. Mol. Struct.* 1981, 77(1-2), 75-80 (Eng). A reinvestigation of the microwave spectrum of $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NHMe}$ shows this mol. to have low lying excited vibrational states assocd. with the inversion and torsion of the HNMe group similar to PhNHMe . The exptl. data indicate a greater tendency towards a planar configuration at the N atom and a lower barrier to inversion compared to $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

MB спектр

C.A. 1982, 96, N2

FN ... CN⁻ Оттиск 13026 1981

8 Б952. Квантовохимическое исследование взаимодействия между фтористым водородом и цианидом. DeKock Roger L., Caswell Debra S. Quantum-chemical studies of the interaction between hydrogen fluoride and cyanide. «J. Phys. Chem.», 1981, 85, № 18, 2639—2642. (англ.)

Электрон. структура и геометрия иона $\text{FH} \dots \text{CN}^-$ с сильной водородной связью исследовались с помощью полуэмпирич. метода MNDO и неэмпирич. методов молек. орбиталей. Расчеты показали, что образование линейного иона как в р-ции HF с CN^- , так и в р-ции F^- с HCN не требует преодоления потенциального барьера. Отмечается, что полученные результаты не позволяют однозначно определить, какой из изомеров $\text{HF} \dots \text{CN}^-$ или $\text{FH} \dots \text{NC}^-$ наблюдался в экспериментах с матричной изоляцией. А. И. Маергойз

Электрон.
структура,
геометрия

X. 1982, 19, № 8

FH...CN⁻

Ommuck 13026

1981

теоретическая
структура,
полупериод

95: 103714b Quantum-chemical studies of the interaction between hydrogen fluoride and cyanide. DeKock, Roger L.; Caswell, Debra S. (Dep. Chem., Calvin Coll., Grand Rapids, MI 49506 USA). *J. Phys. Chem.* 1981, 85(18), 2639-42 (Eng). The electronic structure and the geometry were studied of the strong H-bonded ion FH...CN⁻ (I) by using the semiempirical MNDO and ab initio MO methods. The calcns. indicate the linear ion to form without a potential energy barrier by reaction of either HF with CN⁻ or F⁻ with HCN. At the 4-31G basis set level, the H-F bond length is increased by 0.07 Å whereas the C-N bond length remains unchanged upon formation of I. The H bond strength is calcd. to be (MNDO) 17 kcal/mol, (STO-3G) 27 kcal/mol, (4-31G) 36 kcal/mol, and (6-31G**) 28 kcal/mol. These results are typical in that MNDO underestimates whereas 4-31G overestimates H bond energies. The 4-31G optimized H...C bond distance is 1.64 Å. The calcd. geometry for I by the MNDO method is very close to that obtained at the 4-31G ab initio level. However, for the FH...NC⁻ isomer (II), the MNDO results indicate a much longer and weaker bond than do the 4-31G ab initio results. The II isomer is only 1.1 kcal/mol less stable than I at the 4-31G level. Hence, the results presented here cannot definitively pinpoint which of the two isomers was obsd. recently in a matrix isolation study.

C.A. 1981,
95, N12.

C-H-F-N

1981

(соедин.)

12 Д132. Стабильность фторвинилидена и дифторвинилидена. The stability of fluorovinylidene and difluorovinylidene. Frisch Michael J., Krishnan Raghavachari, Pople J. A., Von R. Schleyer Paul. «Chem. Phys. Lett.», 1981, 81, № 3, 421—423 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО исследована поверхность потенц. энергии перегруппировки фтора (I) и дифторвинилидена (II) в соответствующие ацетилены (Ia и IIa). Использован базис гауссовых ф-ций ОСТ-3-21ГФ, а найденные стационарные точки рассчитаны в базисе ОСТ-6-31ГФ** (с включением поляризационных ф-ций для всех атомов) в четвертом порядке теории возмущений Меллера — Плессета с учетом одно-, двух- и четырехкратных возбуждений. В базисе ОСТ-3-21ГФ с использованием аналитич.

кв. мех.
расч

ф. 1981, 18, № 12.

хартри-фоковских силовых постоянных рассчитаны энергии нулевых колебаний. Обнаружено, что I и II на 42,6 и 25,3 ккал/моль менее выгодны, чем Ia и IIa соответственно; переходные состояния (структуры с мостиковыми атомами Н и F соответственно) менее выгодны, чем Ia и IIa на 41,4 и 61,6 ккал/моль. Для I переходное состояние с мостиковым атомом F существенно менее выгодно. Сделан вывод, что I не должен быть стабильным и без барьера перегруппировывается в Ia. Большой барьер перегруппировки при миграции атома F объяснен антиароматическим 4 π -характером переходного состояния с мостиковым атомом F. В. Л. Л.



HCN...HF

1981

19 Б90. Водородные связи в HCN...HF, HCN...HCl, CH₃CN...HF и CH₃CN...HCl; изучение в рамках неэмпирического ССП метода МО. Hinchliffe Alan. Hydrogen bonding in HCN...HF, HCN...HCl, CH₃CN...HF and CH₃CN...HCl; an ab initio SCF—MO study. «Adv. Mol. Relax. and Interact. Process», 1981, 19, № 4, 227—237 (англ.).

В рамках неэмпирич. самосогласованного метода МО на расширенном базисе орбиталей гауссовского типа проведен расчет комплексов HCN...HF (I), HCN...HCl (II), CH₃CN...HF (III) и CH₃CN...HCl (IV). (Для HF, HCl, HCN и CH₃CN было использовано соотв. 43, 53, 78 и 129 примитивных, сгруппированных в 26, 31, 46 и 76 базисных ф-ций). Геометрия HF, HCl, HCN, I и II оптимизировалась; для III и IV оптимизировались только длины связей Н—Х и N...Н. Угол N...Н—Х в соответствии с данными МВ спектроскопии полагался равным 180°. Рассчитанные геометрия, энергия, электронная структура и дипольные моменты комплексов и изолированных молекул. Вычисленные энергии диссо-

Кв. мех.
расчет,
геометрия,
и, то

(+3) N

ис 1981 N 19

циации комплексов хорошо согласуются с экспериментальными. Геометрия HCN в комплексе практически не изменяется; длина связи H—X несколько возрастает (на 0,005—0,01 Å). Межмолек. расстояния составляют 1,972 (I), 2,2253 (II), 1,899 (III) и 2,104 (IV) Å; энергии диссоциации — 27,5 (I), 15,7 (II), 32,4 (III) и 18,85 (IV) кДж/моль. Образование комплексов сопровождается значит. перераспределением зарядов внутри мономеров, однако межмолек. перенос заряда не превышает 0,01ē. Вычисленные величины дипольных моментов несколько завышены по сравнению с экспериментальными.

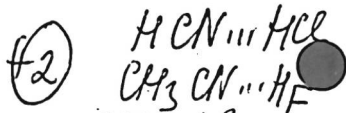
Н. А. Аникин

HCN-HF

1981

95: 13162r Hydrogen bonding in hydrogen cyanide...hydrogen fluoride, hydrogen cyanide...hydrogen chloride, acetonitrile=...hydrogen fluoride and acetonitrile...hydrogen chloride an ab initio SCF-MO study. Hinchliffe, Alan (Chem. Dep., Univ. Manchester Inst. Sci. Technol., Manchester, Engl. M60 1QD). *Adv. Mol. Relaxation Interact. Processes* 1981, 19(4), 227-37 (Eng). For the H-bonded complexes HCN...HF, HCN...HCl, MeCN...HF, and MeCN...HCl, the optimized geometries, orbital energies, total energies, H-bond dissocn. energies, Mulliken electron populations, and dipole moments were obtained in ab-initio SCF-MO calcs. with large-scale GTO basis sets. The results agree with exptl. data where available.

reomemp,
cmrpkcm.
kl. llex.
pacrm



C. A. 1981, 95, N2.

$\text{HCN} \cdots \text{HF}$

Коммюна 12147 / 1981.

кв. мех.
расчет,
равнов.
геометрич.,
водородн. связь
ван дер Ваальс.
массы.

Novza P., et al.

Chem. Phys. Lett.,

1981, 82 (3), 473-77.

(coll. $(\text{HF})_2$; III)

$NCCN \dots HF$

Оттиск 11915

1981

М. А.

З Б432. Вращательный спектр, константы ядерного квадрупольного взаимодействия ^{14}N и константы ядерного спин-спинового взаимодействия $H-^{19}F$ в димере дициан — фтористый водород. Legon A. C., Soper P. D., Flygare W. H. The rotational spectrum, ^{14}N -nuclear quadrupole coupling constants, and $H, ^{19}F$ nuclear spin-nuclear spin coupling constant of the cyanogen — hydrogen fluoride dimer. «J. Chem. Phys.», 1981, 74, № 9, 4936—4943 (англ.)

Исследованы МВ-спектры четырех изотопомеров линейного димера $NCCN \dots HF$. Определены вращательные константы в основном колебательном состоянии, константы центробежного искажения, константы ядерного квадрупольного взаимодействия $^{14}N \chi(1)$ и $\chi(2)$, а также КССВ $H-^{19}F$. Показано, что разность $\chi(1) - \chi(2)$, равная нулю в свободном $NCCN$, становится отличной от нуля в димере за счет искажения электрич.

Х. 1982, 19, N3.

поля. Эти эффекты частично объяснены в рамках модели Таунса—Дэйли на основе допущения о переносе $\sim 0,02 e$ от атома $N_{(1)}$ к $N_{(2)}$ при формировании димера. Этот вывод согласуется с анализом результатов расчета электрич. дипольного момента в исследованной системе.

А. М. Евдокимов

NCCN—HF

Оттиск 11915 1981

2 Д593. Вращательный спектр, постоянные квадрупольной связи ядра и постоянная спин-спиновой взаимодействия ядер H и ^{19}F для димера NCCN—HF. The rotational spectrum, ^{14}N -nuclear quadrupole coupling constants, and H, ^{19}F nuclear spin-nuclear spin coupling constant of the cyanogen-hydrogen fluoride dimer. Le-gon A. C., Soper P. D., Flygare W. H. «J. Chem. Phys.», 1981, 74, № 9, 4936—4943 (англ.)

На микроволновом импульсном фурье-спектрометре, снабженном импульсной сверхзвуковой молекулярной струей, исследован микроволн. вращательный спектр димера NCCN—HF (I) вблизи 5 и 7 ГГц. Идентифицирована сверхтонкая структура линий вращательных переходов с $J \leq 3$ четырех изотопич. разновидностей I (с ^{14}N и ^{15}N в разных положениях) в основном колебательном состоянии. Определены значения вращательной и кватичной центробежной постоянных, постоянных квадрупольной связи ядер азота ($\chi_1 = -4,56$ МГц,

кометр,
м.л., структура

ф. 1982, 18, №2.

$\chi_2 = -4,28$ МГц для $^{14}\text{N}_1$ и $^{14}\text{N}_2$) и постоянной спин-спинового взаимодействия ядер Н и F. Простые модельные расчеты показывают, что образование димера I приводит к зарядовой асимметрии между атомами азота величиной $\sim -0,02$ e. М. Р. Алиев

NCCN...HF CMMUCK 11915 1981

195: 15360c The rotational spectrum, nitrogen-14 nuclear quadrupole coupling constants, and proton fluorine-19 nuclear spin-nuclear spin coupling constant of the cyanogen-hydrogen fluoride dimer. Legon, A. C.; Soper, P. D.; Flygare, W. H. (Noyes Chem. Lab., Univ. Illinois, Urbana, IL 61801 USA). *J. Chem. Phys.* 1981, 74(9), 4936-43 (Eng).
The microwave rotational spectra of 4 isotopic species ($^{14}\text{NCC}^{14}\text{N}\dots\text{HF}$, $^{15}\text{NCC}^{14}\text{N}\dots\text{HF}$, $^{14}\text{NCC}^{15}\text{N}\dots\text{HF}$, $^{15}\text{NCC}^{15}\text{N}\dots\text{HF}$) of a linear dimer NCCN...HF formed between C_2N_2 and HF was obsd. and analyzed to give vibrational ground state rotational consts., centrifugal distortion consts., the ^{14}N -nuclear quadrupole coupling consts. $\chi(1)$ and $\chi(2)$, and the H, ^{19}F nuclear spin-nuclear spin coupling consts. $\chi(1)-\chi(2)$, Which is necessarily zero in free C_2N_2 arises from elec. charges rather than zero-point vibrational changes that accompany dimer formation. The part of this quantity assigned to polarization of C_2N_2 by HF is interpreted on the basis of the Townes-Dailey model in terms of a transfer of $\sim 0.02e$ from N(1) to N(2) when HF approaches the latter atom along the mol. symmetry axis to form the dimer.

(yf cmmuck)

C.A. 1981, 95, N2.

FCHCN

Common 12765 1981.

Leroy G., Peeters D.

kv. mex.
jaaret,
geomorfus

J. Mol. Street,
1981, 85, 133-152

1981

 $(CF_3)_2NOH$

22 Б1343. Применение спектроскопии электронного парамагнитного резонанса в кинетических исследованиях. 37. Реакция бис(трифторметил)нитроксида с толуолом. Квантовомеханическое туннелирование при межмолекулярном отрыве атома водорода. Malatesta V., Ingold K. U. Kinetic applications of electron paramagnetic resonance spectroscopy. 37. The reaction of bis(trifluoromethyl) nitroxide with toluene. Evidence for quantum mechanical tunneling in an intermolecular hydrogen atom abstraction. «J. Amer. Chem. Soc.», 1981, 103, № 11, 3094—3098 (англ.)

Методом кинетич. спектроскопии ЭПР в широком интервале т-р определены истинные бимолек. константы скорости отрыва атома водорода от толуола и отрыва дейтерия от толуола- d_8 под действием фотохимически генерируемого бис(трифторметил)нитроксида в хлорфторуглеводородах в кач-ве р-рителей. Найдено, что предэкспоненциальный фактор необычайно низок:

прежности
свежи

X.1981.22,19AB

$A_H \approx A_D = 10^4$ л/моль·сек, а разница в энергиях активации необычайно велика: $E_D - E_H = 1,6$ ккал/моль. Полученные данные могут быть объяснены квантовомех. туннелированием в ходе р-ции. Определены кинетич. изотопные эффекты при различных т-рах, величины к-рых не так велики, как бывает обычно при туннелировании. Однако относительно небольшой кинетич. изотопный эффект, по мнению авторов, можно считать характерным для описанной системы и при др. процессах межмолек. переноса атома водорода в р-ре. В ходе термодим. исследований с использованием равновесной техники ЭПР определена прочность связи $O-H$ в $(CF_3)_2NOH$, равная 82,6 ккал/моль. Сообщ. 36 см. «J. Amer. Chem. Soc.», 981, 103, 609. Е. Ю. Ф.

$\text{CHF}_3 \cdot \text{NH}_3$

1981

Paulson S. L., Barnes A. J.

vi;

J. Mol. Struct.; 1982,
80, 157-158.

($\text{cm} \cdot \text{CHCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; III)

$\text{CH}_3\text{CN}-\text{HF}$

1981

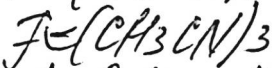
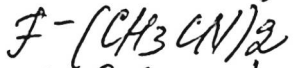
7 Д375. Проявления квадрупольной связи ядра ^{14}N и взаимодействия спинов ядер H и ^{19}F в микроволновом вращательном спектре димера ацетонитрила с фтористым водородом. ^{14}N nuclear quadrupole coupling and $\text{H}, ^{19}\text{F}$ nuclear spin—nuclear spin coupling in the microwave rotational spectrum of the acetonitrile—hydrogen fluoride dimer. Soper P. D., Legon A. C., Read W. G., Flygare W. H. «J. Phys. Chem.», 1981, 85, № 23, 3440—3443 (англ.)

М. П.

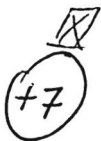
На микроволновом фурье-спектрометре вблизи 11 и 4 ГГц измерен микроволн. спектр димера $\text{CH}_3\text{CN}-\text{HF}$, получаемого при сверхзвуковом расширении молекулярного пучка. Идентифицирована ядерная сверхтонкая структура линий вращательных переходов с $F=1-0$ и $3-2$ в основном колебательном состоянии. Спектр характерен для симметричного волчка с симметрией C_{3v} . Определены значения вращательных постоянных, постоянных кватерного центробежного искажения, постоянных квадрупольной связи ядра азота и спин-спинового взаимодействия ядер H и F . М. Р. Алиев

Ф. 1982, 18, № 7

1981



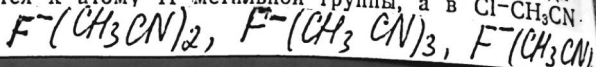
геометр., струк.

 ΔE 

X. 1982, 19, N 7.

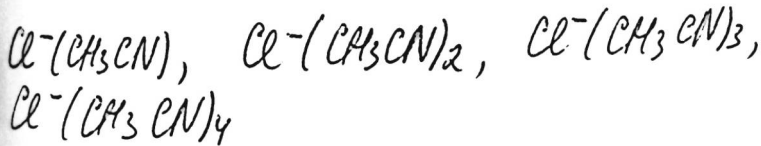
7 Б98. Теоретическое исследование структуры и стабильности кластеров $X^-(CH_3CN)_n$ ($X=F$ и Cl , $n=1, 2, 3, 4$). Yamabe S., Hirao K. Theoretical study on the structure and stability of $X^-(CH_3CN)_n$ ($X=F$ and Cl , $n=1, 2, 3, 4$) clusters. «Chem. Phys. Lett.», 1981, 84, № 3, 598—603 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО в двухэкспонентном базисе сгруппированных гауссовых функций (ГФ) 4—31 ГФ с включением в базис диффузных p -ГФ на атомах F и Cl рассчитано электронное строение и относит. стабильность кластеров $X^-(CH_3CN)_n$ с $X=F$ и Cl и $n=1-4$. Для $F-CH_3CN$ и $Cl-CH_3CN$ проводилась полная оптимизация геометрич. параметров. Для кластеров с $n \geq 2$ геометрич. параметры оптимизировались лишь частично, т. к. структурные изменения в ацетонитриле при реакции $X^- + CH_3CN \rightarrow X-CH_3CN$ малы. Из данных расчетов следует, что в $F-CH_3CN$ ион F^- присоединяется к атому H метильной группы, а в $Cl-CH_3CN$.



ион Cl^- находится на оси C_{3v} , являющейся осью симметрии для 3 атомов Н метильной группы. Показано, что с ростом n наиболее стабильным конфигурациям кластеров соответствуют высокосимм. структуры. Вычисленные энергии стабилизации $\Delta E_{n-1,n}$ хорошо согласуются с эксперим. значениями $\Delta H^\circ_{n-1,n}$.

И. А. Тополь



1982

HF + CN

7 B116. Исправление ошибки к статье: «Квантово-химическое исследование взаимодействия между фтористым водородом и цианидом». Quantum-chemical studies of the interaction between hydrogen fluoride and cyanide. DeKock Roger L., Caswell Debra S. «J. Phys. Chem.», 1982, 86, № 20, 4088 (англ.)

x. 1983, 19, N 7

NCCN...HF

ommu
13850

1982

neopen -
racem

/96: 223620k AB initio SCF MO study of the hydrogen-bonded dimers of cyanogen with hydrogen fluoride and hydrogen chloride. Hinchliffe, Alan (Dep. Chem., Univ. Manchester Inst. Sci. Technol., Manchester, UK M60 1QD). *Chem. Phys. Lett.* 1982, 87(5), 417-19 (Eng). Large-scale Gaussian-orbital SCF-MO calcns. are presented for the H-bonded complexes NCCN...HF and NCCN...HCl. Calcd. equil. geometries, H-bond dissocn. energies, and selected one-electron properties are given to supplement the available exptl. data. Changes of electron distribution on complex formation are discussed in terms of Mulliken population indexes.

IX
(H)

©. A. 1982, 96, N26.

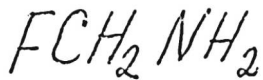
NCCN...HF отклик 13850 1982

геометрия,
структура

17 Б97. Расчет неэмпирическим методом ССП МО водородно-связанных димеров между дицианом и молекулами HF и HCl. Hinchliffe Alan. Ab initio SCF MO study of the hydrogen-bonded dimers of cyanogen with HF and HCl. «Chem. Phys. Lett.», 1982, 87, № 5, 417—419 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП и МО ЛКАО в расширенном базисе ГФ, включающем поляризац. ф-ции, проведены расчеты Н-связанных комплексов NCCN...HF (I) и NCCN...HCl (II). Использована эксперим. геометрия NCCN, расстояния Н—HCl и HF найдены путем оптимизации энергии. Вычисленные равновесные расстояния между тяжелыми атомами в I и II и энергии диссоциации равны, соотв. 2,13 и 2,30 А и 15,49 и 8,03 кДж/моль. В терминах маллиkenовских заселенностей проанализирована реорганизация электронной плотности при образовании димеров. Э. Герман

Х. 1982, 19, N 17 NCCN...HCl



1982

Kost D., Raban M.

расчёт
геометрии,
структуры

J. Amer. Chem. Soc.,
1982, 104, N 11, 2960-
-2967.

(сер. CH_3NH_2 ; III)

$\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ отт. 14458 1982

12 Д570. Микроволновый спектр, конформационное равновесие, внутримолекулярная водородная связь, дипольный момент, постоянные квадрупольной связи ядра ^{14}N и постоянные центробежной связи 2,2-дифторэтиламина. Microwave spectrum, conformational equilibria, intramolecular hydrogen bonding, dipole moments, ^{14}N nuclear quadrupole coupling constants and centrifugal distortion constants of 2,2-difluoroethylamine. Marstokk K.-M., Møllendal Harald. «Acta chem. scand.», 1982, A36, № 6, 517—533 (англ.)

И.П., геометр.
структур

В диапазоне 17,9—28,5 ГГц исследован микроволн. спектр молекулы $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (I). Идентифицированы линии более 30 вращательных переходов для каждого из трех конформеров I с различными внутримолекулярными водородными связями в основном и нижних возбужденных состояниях крутильного колебания вокруг связи C—C. Определены значения вра-

р. 1982, 18, №12

щательных постоянных, постоянных квартичного центро-
бежного искажения, дипольного момента и постоян-
ных квадрупольной связи ядра азота для трех ис-
следуемых конформеров I. На основании измеренной
интенсивности $\frac{1}{2}$ линий показано, что конформер I с
двумя водородными связями стабильнее остальных
двух конформеров, содержащих только одну Н-связь,
на 1,0 и 1,5 кДж/моль.

М. Р. Алиев.

$\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{HF}$

1982

23 Б261. микроволновое спектроскопическое исследование димеров с водородными связями и направленный характер водородных связей. Millen Douglas James. Microwave spectroscopic investigations of hydrogen-bonded dimers and the directional character of hydrogen bonds. «Croat. chem. acta», 1982, 55, № 1—2, 133—145 (англ.; рез. словен.)

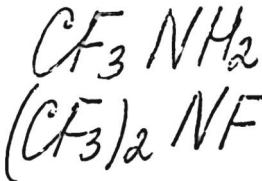
геометрич.
структура,
потенц. ф-ция

Обзор. На примере Н-связанных димеров $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{HF}$, $(\text{CH}_2)_2\text{O} \cdots \text{HF}$, $(\text{CH}_2)_3\text{O} \cdots \text{HF}$ и $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$ в газ. фазе рассмотрено применение метода МВ-спектроскопии для определения геометрич. параметров Н-связей и потенциальной ф-ции деф. кол. Н-связей. Сравнение геометрич. параметров Н-связей в газ. и крист. состояниях показывает, что геометрия Н-связей димеров в газ. фазе согласуется с пространственной направленностью неподеленных электронных пар; в тв. состоянии направленность Н-связей, как правило, не совпадает с направленностью неподеленных пар вследствие сильного влияния окружения. Библ. 18. Б. В. Рассадин

☑ (+)

X. 1982, 19, N 23

1982



молекул.
структура,
колебат.
спектры

х. 1982, 19, № 18

18 Б223. Колебательные спектры и анализ нормальных колебаний CF_3 -содержащих соединений. 37. Молекулярная структура, колебательные спектры и анализ нормальных колебаний перфторметиламинов CF_3NF_2 и $(\text{CF}_3)_2\text{NF}$. Oberthammer H., Güntter H., Bütger H., Heyder F., Pawelke G. Vibrational spectra and normal coordinate analysis of CF_3 compounds. 37. Molecular structure, vibrational spectra, and normal coordinate analysis of the perfluoromethylamines CF_3NF_2 and $(\text{CF}_3)_2\text{NF}$. «J. Phys. Chem.», 1982, 86, № 5, 664—670 (англ.)

Методами МВ-спектроскопии и газовой электронографии определена геометрич. структура CF_3NF_2 (I); для $(\text{CF}_3)_2\text{NF}$ (II) определение структуры основано только на электронографич. данных. Измерены ИК- (4000—80 см^{-1}) и КР-спектры I и II в газ. и жидк. состояниях. Предложены отнесения колебаний I и II (симметрия C_s) на основе данных о контурах ИК-полос в газе и степени деполяризации линий КР. Прове-

ден расчет частот и форм норм. кол. I и II и вычислены силовые постоянные в валентно-силовом поле. Показано, что в изученной серии соединений длины связей N—F и геометрия групп CF₃ не зависят от числа групп CF₃ в молекуле. Замечено, что при замещении группы CF₃ на F связи N—C ослабляются, что объясняют различием полярных вкладов в связь N—C; эта модель, однако, не рассматривает изменение ковалентных вкладов в связь N—C при изменении гибридизации, к-рые могут быть весьма существенными.

Е. Разумова

HCN... HF

Ommuck 14774

1982

meopem-
paerem

Pettitt B.A., Boyd R.J.
et al.,

Chem. Phys. Lett.,
1982, ● 89, N6, 478-
482

HCN...HF 07.11.14962 1982
CH₃CN...HF

4 Б266. Лазерная инфракрасная спектроскопия систем с водородными связями в газовой фазе. Gas-phase infrared laser spectroscopy of bound hydrogen-bonded systems. Wang Fa-Mei, Iqbal Khalid, Kraft Hans-Georg, Luckstead Mark, Eue William C., Bevan John W. «Can. J. Chem.», 1982, 60, № 15, 1969—1971 (англ.; рез. фр.)

Vi;
С использованием многомодового ИК-лазера с перестраиваемой частотой на центрах окрашивания кристалла KCl:Li в области 3448—4167 см⁻¹ измерены широкополосные спектры колебания $\nu_6 + \nu_1 - \nu_6$ Н-комплексов HCN...HF и CH₃CN...HF в газ. фазе. Лазерные спектры выявляют более тонкие детали спектральной картины по сравнению с классич. спектроскопией. Табулированы частоты полос основной серии и подсерии HCN...HF для $n=0-12$ и основной серии CH₃CN...HF для $n=0-7$. Б. В. Рассадин

X. 1983, 19, № 4

HCN ... HF *стм. 14962* 1982

CH₃CN ... HF

2 Д442. ИК-лазерная спектроскопия связанных систем с водородной связью в газовой фазе. Gas-phase infrared laser spectroscopy of bound hydrogen-bonded systems. Wang Fa-Mei, Iqbal Khalid, Kraft Hans-Georg, Luckstead Mark, Eue William C., Bevan John W. «Can. J. Chem.», 1982, 60, № 15, 1969—1971 (англ.)

Исследованы спектры ИК-поглощения (3800—3700 см⁻¹) молекулярных комплексов HCN...HF (I) и CH₃CN...HF (II) в газовой фазе при *т-ре* 300 К и давл. 50 мм рт. ст. на фоне излучения лазера на центрах окраски KCl:Li мощностью 70 мВт при накачке излучением Кг⁺-лазера ($\lambda = 647,1$ нм). Идентифицированы ИК-полосы семи подуровней колебания $h\nu_6 + \nu_1 - n\nu_6$ I и II ($n = 1-7$). Проведено сопоставление электронно-оптич. параметров ИК-полосы данного колебания в лазерных спектрах ИК-поглощения и ИК-акустич. спектра этих молекул. Отмечено, что регистрация ИК-полос на фоне лазерного излучения может быть выполнена

Vi;

ор. 1983, 18, №2

с погрешностью $\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$. Показано, что совершенствование лазера на центрах окраски путем введения внутрирезонаторного эталона уменьшит спектральную ширину перестраиваемого по частоте лазера до $\leq 7 \text{ МГц}$, вследствие чего возможно применение такого лазера для анализа ИК-полос газообразных комплексов с водородной связью и доплеровской шириной уровней.

И. В. А.

HCN-MF

1983

102: 69529w High resolution infrared laser spectroscopy of hydrogen-bonded vibrations. Bevan, John W. (Chem. Dep., Texas A and M Univ., College Station, TX 77843 USA). *Proc. Int. Conf. Lasers* 1982 (Pub. 1983), 536-42 (Eng). A mode-hop IR color center laser spectrometer was utilized to investigate bound hydrogen-bonded complexes in gas-phase equil. mixts. Anal. of the rotation-vibration structure in the ν_{H} + $\nu_1 - \nu_{\text{H}}$ vibrations of $^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N} - ^1\text{H}^{19}\text{F}$ and $^{16}\text{O}^{12}\text{C} - ^1\text{H}^{19}\text{F}$ is reported. Band origin frequencies, ν_0 ; excited state rotational consts., B' ; rotation-vibration interaction consts., α_1 and anharmonicity coupling consts. χ_{16} was detd.: $^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N} - ^1\text{H}^{19}\text{F}$, 3716.20 (1), 0.12242 (18), -69.3 (9), 4.00 (2) and $^{16}\text{O}^{12}\text{C} - ^1\text{H}^{19}\text{F}$, 3844.029 (4), 0.104196 (14), -61.4 (5), 5.46 (2). Excited state lifetimes of assigned transitions are 2×10^{-10} s and $\geq 3.1 \times 10^{-10}$ s for the complexes, resp.

(Lk, Pi)

c.A. 1985, 102, N 8

MF-MCN

over. 18668

1983

Buckingham A.D.,
Fowler P.W.,

cup-pe

J. Chem. Phys., 1983,
79, N 12, 6426 - 29.

HCN-HF

1983

199: 153165v Investigations involving near infrared rovibrational spectra observed in gas-phase linear hydrogen-bonded complexes. Gallegos, A. M.; Rogers, B.; McMillan, K.; Shoja-Chaghervand, P.; Rodgers, A. S.; Bevan, J. W. (Chem. Dep., Texas A and M Univ., College Station, TX 77843 USA). *Spectrosc. Int. J.* 1983, 2(2), 62-8 (Eng). The ν_1 excited state lifetimes were calcd. for the linear H-bonded complexes HCN-HF and OC-HF in the thermal (ν_{TH}) and RRKM (Marcus, R. A., 1952) (τ_E) limits. The detd. values are compared with those exptl. measured from the rovibrational fine structure of the ν_1 band. A stretching force field calcn. in harmonic approxn. yields the following force for OC-HF: $f_{11} = 1903 \pm 2 \text{ Nm}^{-1}$, $f_s = 835 \pm 10 \text{ Nm}^{-1}$, $f_e = 10.76 \pm 0.13 \text{ Nm}^{-1}$.

(cml. NDCM)

④ DC-HF

C.A. 1983, 99, N 14

HCN... HF | Oct. 19331 | 1983

Huber H.,

теор.
расчет
комплек-
сов

J. Mol. Struct., 1983,
103, Suppl.: „Theochem”,
N 12, 245-257.

HCN·HF 0m 19331 1983

Huber Hanspeter, Hobza
Pavel., et al.

Электрон. $J.$ Mol. Struct., 1983,
свойства 103, Suppl. Theochem,
12, 245-257.

(см. $H_2O \cdot HF$; III).

CH_2FCN

1983

Kasten W., Dreizler
H., et al.

Z. Naturforsch.,
1983, A38, N 9,
1015-1021.

(ср. CF_3CN ; III)

и. п.,
геометр.,
структ.

CHF_2CN

1983

Kasten W., Dreizler H.,
et al.

ст. н.,
геодиамп,
спрыкм.

Z. Naturforsch.,
1983, A38, N9, 1015-
- 1021.

●
(см. CF_3CN ; III)

CD₂ FCN

1983

Kasten W., Dreizler H.,
et al.

М.Н.,
во время,
смыкн.

Z. Naturforsch.,
1983, A38, N9, 1015-
-1021.

●
(с.с. CF₃CN; III)

CHDFCN

1983

Kasten W, Dreizler H.,
et al.

д.п.,
во время;
открыт.

Z. Naturforsch.,
1983, A38, N9, 1015-1021.

( $\text{C}_2\text{F}_3\text{CN}$; III)

HCN... HF

1983

1 Л189. Предварительный колебательно-вращательный анализ колебания $\nu_6 + \nu_1 - \nu_6$ HCN...HF. Preliminary rovibrational analysis of the $\nu_6 + \nu_1 - \nu_6$ vibration in HCN...HF. Kyrö E., Warren R., McMillan K., Eliades M., Danzeiser D., Shoja-Chaghervand P., Lieb S. G., Bevan J. W. «J. Chem. Phys.», 1983, 78, № 10, 5881—5885 (англ.)

М.П.

С помощью лазерного спектрометра получен спектр комплексов с водородной связью HCN...HF в спектральной области 3690—3730 см^{-1} . Измерения велись при $t = 213 \text{ К}$ и давлениях исследуемого газа 0,5 мм рт. ст. Приведена таблица частот зарегистрированных линий, отнесенных к полосам $\nu_6 + \nu_1 - \nu_6$ комплекса при $n = 0$ и $n = 1$. С привлечением литературных данных о параметрах комплекса в нижних колебат. состояниях, определены значения вращательных постоянных в верхних колебат. состояниях и частоты колебат. переходов.

ср. 1984, 18, №1

для $n=0$ и $n=1$: $B'=0,12206$ (5) см^{-1} , $\nu_0=$
 $=3716,20(2)$ см^{-1} и $B'=0,12326(1)$ см^{-1} , $\nu_0=$
 $=3720,21(1)$ см^{-1} , а также постоянная колебательно-
 вращательного взаимодействия $\alpha_1=(-68,3\pm 1)$ Мгц и
 константа ангармоничности $x_{16}=(4,01\pm 0,03)$ см^{-1} .
 Библ. 17. Н. Ф.



[Um. 18975]

1983

$\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{HF}$

$\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{HCl}$

Miller D. F.,

$V_3, V_6,$
 UK, Yb
cncmp

J. Mol. Struct. 1984, 113:
Mol. Spectrosc. and Mol.
Struct. 1983. Proc. 16
Eur. Congr., Sofia,
12-16 Sept. 1983, Pt A, 227-237

HCN...HF

10m. 18975

1983

Miller D.J.,

J. Mol. Struct. 1984, 113:

Mol. Spectrosc. and Mol.
Struct. 1983. Proc. 16 Eur.

$\nu_3, \nu_8,$
 ν_{12}, ν_{16}
cm⁻¹

Congr., Sofia, 12-16 Sept.,
1983, Pt ● A, 227-237.

HCN-HF

u gp.

(om. 20 180)

1984

Andrews L.,

UK chempr

J. Phys. Chem., 1984,
88, N14, 2940-49.

HCN-HF

1984

Benzel Mark A.,
Dykstra Clifford E.

природа
взаимо-
действий

J. Chem. Phys., 1984,
80, N 7, 3510-3511.

(см. NN-HF;)

CH_2FCN

от. 20203

1984

5 Б1234. Миллиметровый спектр и анализ центробежного искажения фторацетонитрила в основном состоянии. Millimeterwave spectrum and centrifugal distortion analysis of fluoroacetonitrile in the ground state. Guarnieri A., Tolkmitt G. «Z. Naturforsch.», 1984, A39, № 9, 853—857 (англ.)

На МВ-спектрометре с использованием двух методов регистрации, видео-наблюдения и с модуляцией источника, измерен в области частот 50—150 ГГц с точностью около 10 кГц вращательный спектр фторацетонитрила, CH_2FCN , в основном колебательном состоянии. Образец приготовлен в результате хим. р-ции между фторацетамидом и фосфорпентоксидом. При этом фторацетамид получен из этилфторацетата и аммиака. Анализ МВ-спектра с учетом ранее полученных МВ-данных («Z. Naturforsch.», 1983, 38a, 1015) выполнен для двух редукций гамильтониана с тремя вращательными постоянными, пятью квартичными и семью секстичными постоянными центробежного искажения. Вращательные

М.П., геометр.
структура

X. 1985, 19, N 5

постоянные в s -редукции гамильтониана Уотсона равны (МГц): $A=36578,6695(98)$, $B=4781,28483(90)$, $C=4339,72474(91)$. Вычислена корреляционная матрица для молекулярных постоянных. Наиболее сильные корреляционные связи существуют между постоянными D_K и H_K 0,992, R_6 и H_6 0,977, H_6 и H_{10} 0,923, R_6 и H_{10} 0,912. Корреляция между вращательной постоянной A и центробежной постоянной D_K составляет 0,753.

С. Н. Мурзин



CH₂FCN

(Om. 20203)

1984

/ 101: 180272a Millimeterwave spectrum and centrifugal distortion analysis of fluoroacetonitrile in the ground state. Guarnieri, Antonio; Tolkmitt, Gerhard (Inst. Phys. Chem., Univ. Kiel, D-2300 Kiel, Fed. Rep. Ger.). *Z. Naturforsch., A: Phys., Phys. Chem., Kosmophys.* 1984, 39A(9), 853-7 (Eng). The millimeter-wave spectrum of CH₂FCN in the ground state was investigated in the region between 50 and 150 GHz. The transitions were fit to a Hamiltonian by using 3 rotational consts., 5 quartic and 7 sextic centrifugal distortion consts. in the sym. top redn. and in the s. redn. Further Watson's determinable consts. were calcd.

(see creep)

c. A. 1984, 101, N20

HCN... HF [Omn. 19526] 1984

Mobza P., Sauer J.,

теор.
практич.

Theor. Chim. Acta,
1984, 65, N4, 279-
-290.

FHCN⁻

1984

Larson J. W., McLachon
T. B.

Impruvis Inorg. Chem. 1984, 23
gyceoisuals. (14), 2029-33.

●
($\text{C}_{\text{H}} \cdot \text{XHY}^-$; III)

HCN... HF

1984

Legon A.C., Willoughby
L.C.

et al.

Chem. Phys. Lett.,
1984, 109, N5, 592-608.

(see Ar... HF; III)

№ (CH₃)₃-1

№ 111 HF

1984

16 Б1102. Влияние метилирования на Н-связанные системы амин... HF. Квантово-химическое и статистико-термодинамическое исследование. The methylation effect in amine... HF hydrogen-bonded systems. Quantum chemical and statistical thermodynamic study. Szczepniak M. M., Hobza P., Latajka Z., Ratajczak H, Skowronek K. «J. Phys. Chem.», 1984, 88, № 24, 5923—5927 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе 4—31 ГФ с учетом суперпозиционной ошибки базисного набора проведены расчеты Н-комплексов H_n(CH₃)_{3-n}-N...HF (I), где $n=0-3$. Оптимизированы все межатом. геометрич. параметры и расстояние Н—F. Геометрич. параметры группы CH₃ взяты из лит-ры. Система I при $n=3$ исследована также в базисах 6—311 ГФ** и 6-31 ГФ*, дополненном диффузными d-функциями на атомах N и F и двумя p-функциями на центральном атоме Н, с учетом энергии корреляции по теории возмущения 2- и 3-го порядков Меллера — Плессета. Вычисленные значения частоты колебаний I ($n=3$) сопоставлены с данными ИК-спектров.

Э. Д. Герман

геометрия,
структура,
v_i

Х. 1985, 19, N 16

F_2HCN

1985

11 Б4055. Газофазные реакции. 53. Пиролиз F_2HCN_2 . Gas-phase reactions. 53. Pyrolysis of F_2HCN_2 . Bock Hans, Dammel Ralph. «Inorg. Chem.», 1985, 24, № 25, 4427—4429 (англ.)

При пиролизе дифторметилазида в т-рном интервале 720—940 К образуется смесь N_2 , FCN и HF. Для изученной р-ции произведены квантовохим. расчеты с оптимизацией полной геометрии по методу ПДП. Дифторметанимин, возможность образования к-рого следует из расчетов, экспериментально в продуктах р-ции не обнаружен. Продукты проанализированы спектроскопич. и масс-спектрометрич. методами. По-видимому, промежут. продуктом р-ции является нитрен F_2HCN . Пиролиз дифторметилазида может быть использован как метод получения чистого FCN. Дано сопоставление механизма изученной р-ции с механизмами пиролиза $NCCH_2N_3$ и $Cl(CH_2)_2N_3$.

Н. В. Чуканов

расчет геометр.
структуры,
состав продукт.
реакции (+3)

X. 1986, 19, 211

N_2 , FCN, HF

[Cm. 22342]

1985

$\text{HCC}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}-\text{F}$ Boyd R. J.,

$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}-\text{F}$ Choi S. C.

$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{HF}$ Chem. Phys. Lett.,
1985, 120, N1, 80-85.

Структура,
масса-
расчет

$H-C \equiv N \dots H-F$ Am. 22 342 !

1985

$HO-C \equiv N \dots H-F$ Boyd R.F., Choi S.C.,
 $NC-C \equiv N \dots H-F$

спектры,
микро-
радиом

Chem. Phys. Lett., 1985,
120, N1, 80-85.

$F-C \equiv N \cdots H-F$ [DM. 22342]

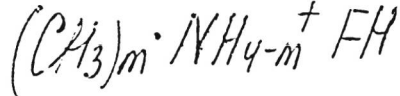
1985

Boyd R. J., Choi S. C.,

Chem. Phys. Lett.,

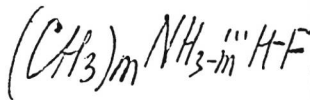
1985, 120, N1, 80-85.

ссылка,
присл.
присл.



1985

$$m = 0-3$$



5.Б1085. Однопротонные и многопротонные водородные связи между ионами аммония и фтороводородом. One-proton and multiproton hydrogen bonds between ammonium ions and hydrogen fluoride. Flakus Henryk T., Boyd Russell J. «Can. J. Chem.», 1985, 63, № 7, 1562—1567 (англ.; рез. фр.)

Неэмпирическим методом ССП в базисе 4—31ГФ проведены расчеты Н-связанных комплексов $(\text{CH}_3)_m \cdot \text{NH}_{4-m}^+ \cdots \text{FH}$ (I) и $(\text{CH}_3)_m \text{NH}_{3-m} \cdots \text{H-F}$ (II) ($m = 0-3$) с одним, двумя и тремя Н-связанными протонами. Найдено, что комплексы I с одним Н-связанным протоном стабильнее «изогнутых» комплексов с 2 и 3 Н-связями на 1—2 ккал/моль. Расстояние N...F в одно-связанных комплексах I возрастает с увеличением числа

расчет
структур

(*)

х. 1986, 19, № 5

CH_3 -групп. Отношение расстояний $\text{N} \dots \text{F}$ в I и II непрерывно уменьшается от 0,98 до 0,93 с увеличением числа CH_3 -групп. Показано различие в форме потенциалов вдоль координаты Н-связанного протона комплексов I и II. Обсуждено влияние на результаты расчетов размера базиса, суперпозиционной ошибки базисного набора и эффектов корреляции. Э. Д. Герман.

CF_3NH_2

DM. 22083 1985

2 Д168. Неэмпирические квантовомеханические расчеты трифторметиламина. Ab initio quantum-mechanical calculations on trifluoromethylamine. Heaton M. M., Mills D. «Int. J. Quantum Chem.», 1985, 28, № 2, 163—180 (англ.)

Приводятся результаты стандартного расчета по программе ПОЛИАТОМ (полные энергии, оптимальная геометрия, теплоты атомизации, потенциалы ионизации по теореме Купманса, вириальные соотношения, распределение заряда, в том числе графическое, анализ заселенностей и т. п.) для молекул трифторметиламина, метиламина, метанола, трифторметанола и др. Цель расчета — определение влияния фторирования, которое, как показано, уменьшает устойчивость соединений, упрочняет, укорачивает и увеличивает полярность связи CN. Замещение NH_2 -группы фрагментом OH мало изменяет электронное строение соединения.

М. М. М.

(+3)

расчет М.М.,

У, АН

ср. 1986, 18, №2

CH_3NH_2 , CH_3OH ,
 CF_3OH

HCN...HF

1985

103: 203012y Spectroscopic investigations of hydrogen bonding interactions in the gas phase. X. Properties of the hydrogen-bonded heterodimer HCN...HF determined from hyperfine coupling and centrifugal distortion effects in its ground-state rotational spectrum. Legon, A. C.; Millen, D. J.; Willoughby, L. C. (Dep. Chem., Univ. Exeter, Exeter, UK EX4 4QD). *Proc. R. Soc. London*, A 1985, 401(1821), 327-47 (Eng). The rotational spectra of 6 isotopic species of HCN...HF in their vibrational ground states were obsd. by pulsed-nozzle, Fourier-transform, microwave spectroscopy and were analyzed to yield the rotational consts. B_0 , centrifugal distortion consts. D_J , and various hyperfine coupling consts. $\chi_1(D)$, $\chi_3(^{14}N)$ and $D_{4.5}$. The B_0 values lead to conclusions about the dimer geometry, the D_J values allow the H bond stretching force const. k , to be detd., and the hyperfine coupling consts. provide information about the internal dynamics of the subunits. An anal. of the D nuclear quadrupole coupling and H,F nuclear spin-nuclear spin coupling consts. demonstrates that the H-F bond lengthens by 0.14 Å when the heterodimer HCN...HF is formed.

C.A. 1985, 103, N24

$\text{CF}_3\text{N}=\text{CHF}$ [Am. 23138]

1985

$\text{CF}_3\text{N}=\text{CHCl}$

$\text{CF}_3\text{N}=\text{CHBr}$

Lentz D., Oberhammer H.,

структура,
электроно-
вый иссл.

Jorg. Chem., 1985,
24, N26, 4665-4670.

CH₃CN,,,,, HF (DM-23264) 1985

Miller D. J.

суд. пост.
бал. ко-
лебам.

Can. J. Chem., 1985,
63, N 7, 1477-1479.

CH₃CN-HF
CH₃CN-DF

[Om. 22501]

1985

UK creep
to
manuse

Schröder L., Schröder A.,
et al.,

J. Chem. Soc. Faraday
Trans., 1985, Pt 2, 89,
N9, ● 1407-1425.

$\text{HCN} \dots \text{HF}$
 $\text{CH}_3\text{CN} \dots \text{HF}$
и др.

1985

8 Б1060. Определение кубических силовых постоянных колебательно-вращательного взаимодействия для комплексов с водородной связью. Щепкин Д. Н. «Оптика и спектроскопия», 1985, 59, № 5, 1025—1028. Рассмотрены особенности колебательно-вращательных взаимодействий для комплексов с Н-связью. Показано, что основной вклад в эти постоянные дает ангармоничность колебаний. Получены простые ф-лы для определения кубич. постоянных ангармоничности, определены эти постоянные для комплексов $\text{HCN} \dots \text{HF}$, $\text{CH}_3\text{CN} \dots \text{HF}$, $\text{CD}_3\text{CN} \dots \text{HF}$, $\text{CH}_3\text{CN} \dots \text{DF}$, $\text{CH}_3\text{CN} \dots \text{HCl}$ и $\text{OC} \dots \text{HF}$. Из резюме.

сил. пост.

X. 1986, 19, № 8

$\text{CF}_3\text{COOH} \cdot \text{N}_2$

1985

/ 103: 168983s Theoretical and infrared matrix isolation studies of the trifluoroacetic acid-nitrogen system. Wierzejewska-Hnat, M.; Latajka, Z.; Mielke, Z.; Ratajczak, H. (Inst. Chem., Wroclaw Univ., 50-383 Wroclaw, Pol.). *J. Mol. Struct.* 1985, 129(3-4), 229-35 (Eng). SCF calcns. at the ab initio RHF level were performed for the $\text{CF}_3\text{COOH} \cdot \text{N}_2$ system. The results demonstrate that 3 codimers, in which the N_2 mol. is attached collinearly to the O-H bond, to the C-C bond (interacting with 3 F atoms) and perpendicular to 1 of the C-F bonds, are almost equally stable. The IR spectra of CF_3COOH codeposited with N_2 dopant in Ar matrixes are also presented. The straightforward identification of the bands assignable to $\text{CF}_3\text{COOH} \cdot \text{N}_2$ codimer supports the structure with the N mol. bonded to OH group but gives no evidence for the existence of the other 2 codimers.

лік члэкмп
& літмлізе;
чмрххххх

C.A. 1985, 103, N20

CF₃COOH-N₂

1985

1 Л229. Теоретическое-изучение и ИК-спектры матрично-изолированной системы CF₃COOH-N₂. Theoretical and infrared matrix isolation studies of the CF₃COOH-N₂ system. Wierzejewska-Hnat M., Latajka Z., Mielke Z., Ratajczak H. «J. Mol. Struct.», 1985, 129, № 3-4, 229-235 (англ.)

Исследованы ИК-спектры (4000-400 см⁻¹) комплексов трифторуксусной кислоты и молекул азота, изолированных в твердой аргоновой матрице при t-ре 20 К. Методом ППДП/2 рассчитаны параметры самосогласованного поля этих комплексов. Отмечено, что молекулы N₂ в комплексах могут быть присоединены коллинеарно к связи О-Н кислоты, к связям С-С или перпендикулярно к одной из связей С-Ф молекулы кислоты. Проведен колебат. анализ спектров изолированных димеров комплексов. Установлено, что наиболее стабильными являются комплексы со связью между молекулами N₂ и гидроксильными группами молекул кислот, причем конция комплексов с другой структурой пренебрежимо мала.

И. В. А.

Di;

с/р 1986, 18, N1

~~И.И.И.~~

HCN...HF DM 30056 1985

8 Б1388. Исследование вращательной структуры колебательной полосы ν_3 HCN...HF, измеренной на ИК-фурье-спектрометре. Róvibrational analysis of ν_3 HCN...HF using Fourier transform infrared spectroscopy. Wofford B. A., Bevan J. W., Olson W. B., Lafferty W. J. «J. Chem. Phys.», 1985, 83, № 12, 6188—6192 (англ.) Место хранения ГПНТБ СССР

В области $2130-2105 \text{ см}^{-1}$ на ИК-фурье-спектрометре Bomem DA3-002 с разрешением $0,004 \text{ см}^{-1}$ измерены спектры газ. HCN...HF при 235 К и давл. 4,9 Торр. Наблюдались P- и R-ветви параллельной ν_3 полосы линейной молекулы. Эксперим. частоты хорошо совпали с вычисл. неэмпирич. методом ЛКАО-ССП. Спектральные константы (см^{-1}) $\nu_3=2120,953$, $\alpha_3=5,06 \cdot 10^{-4}$, $B'=0,119283$, $D_I'=2,30 \cdot 10^{-7}$, время жизни амплитуды возбужденного состояния $5,6 \cdot 10^{-10} \text{ с}$, колебат. предиссоциация $2020, 935 \text{ см}^{-1}$, $B'=0,119789$, $D_I''=0,2357 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Н. Л. Арюткина

М.П.

Х. 1987, 19, № 8.

HCN... HF

Om 30056

1985

104: 42258m Rovibrational analysis of ν_3 hydrogen cyanide...
hydrogen fluoride using Fourier transform infrared spectroscopy.
Wofford, B. A.; Bevan, J. W.; Olson, W. B.; Lafferty, W. J. (Chem.
Dep., Texas A and M Univ., College Station, TX 77843 USA). *J.*
Chem. Phys. 1985, 83(12), 6188-92 (Eng). The gas phase
rovibrational spectrum of the ν_3 band arising from the C:N stretching
vibration in the H-bonded heterodimer HCN—HF was obsd. at
0.004 cm^{-1} instrumental resolu. using a Fourier transform IR
spectrophotometer. Anal. of the spectrum gave the following mol.
parameters (in cm^{-1}): $\nu_3 = 2120.935(12)$, $\alpha_3 = +5.06(19) \times 10^{-4}$, $B' =$
0.119 283(19), $D'J = 2.30(7) \times 10^{-7}$. Excited state amplitude lifetimes
of obsd. transitions are $5.6(4) \times 10^{-10}$ s.

($\nu_3, \alpha_3, B', D'J$)

C.A-1986, 104, N 6

$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots (\text{HF})_2$ (Om. 24 6 31)

1986

$(\text{CH}_3)_2\text{HN} \cdots \text{HF}$ Andrews L., Davis S. R.,
 $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{HF}$ Johnson G. L.,

интерпретация

и манускриптов

J. Phys. Chem., 1986, 90,
N 18, 4273-4282.

(Om. 24895a")

1986

HCN...HF

Bevan J.W.,

Feasibility of Determining the
re; re Structure and Anharmonic
Potential Surface for the Hydro-
gen Bond HCN...HF

Eleventh Austin ● Symposium on
Molecular Structure, Austin, 1986.

$(\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{HF})_2$ OM 25/17 1986

105: 160995t Internal dynamics of subunits and bending force constants in weakly bound dimers. Cope, P.; Millen, D. J.; Legon, A. C. (Dep. Chem., Univ. Coll., London, UK WC1H 0AJ). *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 1986, 82(8), 1189-96 (Eng). Two models for the bending motions of weakly bound dimers which use different coordinate systems are considered and interrelated. The 1st approach uses std. internal coordinates and the 2nd uses a model based on the oscillation of each monomer subunit about its center of mass. The interrelationship of the 2 treatments allows information from vibration-rotation spectroscopy and amplitudes, obtained from high resolu. investigations of hyperfine structure in dimer spectra, to be combined in the evaluation of bending force consts. and in the understanding of internal dynamics of dimers. The procedures are applied to the MeCN...HF dimer, for which both types of spectroscopic information are available, and are extended to related dimers.

(curr. no cm)

c. A. 1986, 105, N18

$(\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{HF})_2$

OM 2576

1986

3 Л122. Изучение внутренней динамики и определение удлинения связи HF в гетеродимере $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{HF}$ с водородной связью по ядерной сверхтонкой структуре вращательного спектра. Internal dynamics and HF bond lengthening in the hydrogen-bonded heterodimer $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{HF}$ determined from nuclear hyperfine structure in its rotational spectrum. Cope P., Millen D. J., Willoughby L. C., Legon A. C. «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1986, Pt 2, 82, № 8, 1197—1206 (англ.)

(М.П.)

На МВ-фурье-спектрометре в сочетании со сверхзвуковой молекулярной струей исследованы МВ-спектры димеров $\text{CH}_3^{15}\text{N} \cdots \text{HF}$ и $\text{CH}_3\text{C}^{15}\text{N} \cdots \text{DF}$, образованных посредством водородной связи. В диапазоне 7÷34 ГГц идентифицированы линии вращательных переходов с $J \leq 9$ ($K=0$ или 1) этих димеров, а также ядерная СТС линий переходов $J=2-1$ с $K=0$ и 1, в основном колебательном состоянии. Определены значения вращательной (B_0) и центробежных (D_J , D_{JK}) постоянных,

ф. 1987, 18, №3

постоянной квадрупольной связи ядра дейтерия и спин-спинового взаимодействия ядер H(D) и F. Показано, что димер $\text{CH}_3\text{CN} \cdots \text{HF}$ имеет форму квазисимметричного волчка с расстоянием $R=4,02 \text{ \AA}$ между центрами тяжести мономеров CH_3CN и HF и углом 17° между линиями HF и R .

М. Р. Алиев



CF_3-NH_3

Вращательный
спектр, структура

X. 1986, 19, N 22

1986
22 Б1371. Вращательный спектр и структура $\text{CF}_3\text{H}-\text{NH}_3$. Rotational spectrum and structure of $\text{CF}_3\text{H}-\text{NH}_3$. Fraser G. T., Lovas F. J., Suenram R. D., Nelson D. D., Klempereger W. «J. Chem. Phys.», 1986, 84, № 11, 5983—5988 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР.

На фурье-микроволновом спектрометре с импульсным соплом в области частот 7—12 ГГц с разрешением ~4 кГц измерен вращат. спектр слабосвязанного комплекса $\text{CF}_3\text{H}-\text{NH}_3$ в основном и 1-м возбужденном состоянии внутреннего вращения группы NH_3 . Предварительные измерения проведены методом эл. резонанса в молек. пучке с разрешением ~3 МГц. Анализ спектров выполнен с учетом квартичного и секстичного центробежного искажения и ^{14}N -ядерного квадрупольного взаимодействия. Определены вращат. постоянная $B = 1996,903$ (2) МГц, постоянная квадрупольного взаимодействия $eQq = -3,186$ (8) МГц. Полученные данные отнесены к комплексу с длиной Н-связи $r(\text{N}-\text{H}) = 2,314$ (5) Å и углом между C_3 -осью NH_3 и линией $\text{N}-\text{C}$ 22,57 (10)°.

С. Н. Мурзин

$\text{CF}_3\text{H}-\text{NH}_3$

1986

У 12 Л178. Вращательный спектр и структура $\text{CF}_3\text{H}-\text{NH}_3$. Rotational spectrum and structure of $\text{CF}_3\text{H}-\text{NH}_3$. Fraser G. T., Lovas F. J., Suenram R. D., Nelson D. D., Jr. Klemperer W. «J. Chem. Phys.», 1986, 84, № 11, 5983—5988 (англ.) Место хранения ГПНТБ СССР

(М.Н.)
В условиях импульсного молекулярного пучка методом микроволн. фурье-спектроскопии исследован вращательный спектр слабосвязанного комплекса $\text{CF}_3\text{H}-\text{NH}_3$. Для основного и первого возбужденного состояний по крутильной моде группы NH_3 с разрешением ~ 4 кГц измерены частоты ~ 50 компонентов сверхтонкой структуры переходов $J=2 \leftarrow 1$ и $J=3 \leftarrow 2$ в крутильно-вращательном спектре комплекса. Представлен анализ наблюдаемой сверхтонкой структуры, обусловленной взаимодействием электрич. квадрупольного момента ядер N с электрич. полем комплекса. Определены молекулярные постоянные комплекса, рассчитан ряд структурных параметров и силовая постоянная водородной связи. Библ. 28.

В. К.

сп. 1986, 18, N 12.

CF₃H · NH₃

[Om. 24680]

1986

105: 14491j Rotational spectrum and structure of trifluoromethane-ammonia. Fraser, G. T.; Lovas, F. J.; Suenram, R. D.; Nelson, D. D., Jr.; Klemperer, W. (Mol. Spectrosc. Div., Natl. Bur. Stand., Gaithersburg, MD 20899 USA). *J. Chem. Phys.* 1986, 84(11), 5983-8 (Eng). The rotational spectrum of CF₃H-NH₃ was obtained by using a pulsed nozzle Fourier transform microwave spectrometer. A sym. top spectrum was obsd. that is consistent with free internal rotation of the NH₃ subunit against the CF₃H subunit. Rotational transitions were measured for both the ground and 1st excited internal rotor state of the complex. The spectroscopic consts. which were obtained include: $B_0 = 1996.903(2)$ MHz $D_J = 3.46(12)$ kHz, and $eQq^N = 3.186(8)$ MHz. From the quadrupole coupling const. of the N nucleus, eQq^N , the bending amplitude of the NH₃ unit is 22.57(10)%. The H bond length is 2.314(5) Å and the weak bond stretching force const. is 0.066(2) mdyne/Å. The bond length and stretching force const. for CF₃H-NH₃ are similar in value to those detd. for HCCH-NH₃ (2.33 Å and 0.070 mdyne Å, resp.).

(fraser-
clem, 1)

C.A. 1986, 105, N2

HCN · CHF₃

OM 23765

1986

104: 118927b The rotational spectrum, geometry, and intermolecular force constant of the heterodimer of hydrogen cyanide and fluoroform. Goodwin, Elizabeth J.; Legon, A. C. (Dep. Chem., Univ. Exeter, Exeter, UK EX4 4QD). *J. Chem. Phys.* 1986, 84(4), 1988-95 (Eng). The ground-state rotational spectra of 6 isotopic species of an intermol. complex formed by HCN and CHF₃ were measured using the pulsed-nozzle, Fourier-transform microwave technique. The rotational const. B_0 , the centrifugal distortion consts. D_J , D_{JK} , H_J , H_{JK} , and H_{KJ} , and, where appropriate, the nuclear quadrupole coupling consts. $\chi(^{14}\text{N})$ and $\chi(\text{D})$ were detd. for each of the species $\text{HC}^{14}\text{N} \cdots \text{HCF}_3$, $\text{DC}^{14}\text{N} \cdots \text{HCF}_3$, $\text{HC}^{14}\text{N} \cdots \text{DCF}_3$, $\text{HC}^{15}\text{N} \cdots \text{HCF}_3$, $\text{HC}^{15}\text{N} \cdots \text{DCF}_3$, and $\text{DC}^{15}\text{N} \cdots \text{HCF}_3$. For $\text{HC}^{14}\text{N} \cdots \text{HCF}_3$ the values are: $B_0 = 1151.2991(4)$ MHz, $D_J = 1.91(1)$ kHz, $D_{JK} = 282.75(6)$ kHz, $H_J = -0.1(1)$ Hz, $H_{JK} = 44.3(5)$ Hz, $H_{KJ} = 53(5)$ Hz, and $\chi(^{14}\text{N}) = 3.948(8)$ MHz. The form of the spectra and magnitudes of the rotational consts. allow the conclusion that the geometry of the complex is of C_{3v} symmetry with the nuclei in the order $\text{HCN} \cdots \text{HCF}_3$ and lead to $r(\text{N} \cdots \text{C}) = 3.489(2)$ Å for HCF_3 species, but 3.483(1) Å for DCF_3 species. The intermol. stretching force const. detd. from D_J is $K_s = 3.52$ N-m⁻¹.

структура,
геометрия,
расчет.

C.A. 1986, 104, N 14.

HCN ... HCF₃ от 23765 1986

19 Б1358. Вращательный спектр, геометрия и межмолекулярная силовая постоянная гетеродимера цианистого водорода и фтороформа. The rotational spectrum, geometry, and intermolecular force constant of the heterodimer of hydrogen cyanide and fluoroform. Goodwin E. J., Legon A. C. «J. Chem. Phys.», 1986, 84, № 4, 1988—1995 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

геометрия,
структура

На микроволновом (МВ) фурье-спектрометре с импульсным соплом в области частот 9—17 ГГц с точностью 1 кГц измерены вращат. спектры шести изотопич. образцов гетеродимера HCN...HCF₃ в основном колебат. состоянии. Анализ МВ-спектров выполнен с учетом центробежного искажения и ¹⁴N- и D-ядерных квадрупольных взаимодействий. Для нормального изотопич. образца определены вращат. постоянная $B_0 =$

X. 1986, 19, N 19

$\kappa = 1151, 2991(4)$ МГц, постоянные центробежного искажения и квадрупольная постоянная $\lambda(^{14}\text{N}) = -3,948(8)$ МГц. Структура гетеродимера с последовательностью ядер $\text{HCN} \dots \text{HCF}_3$ и межъядерным расстоянием $r(\text{N} \dots \text{C}) = 3,489(2)$ Å соответствует C_{3v} -симметрии. Из кватричного центробежного искажения определена силовая, постоянная межмолек. взаимодействия.

С. Н. Мурзин

HCCCN... HF

10m. 24357

1986

HCCCN... HCl

HCCCN... HBr

12 Б1126. Неэмпирический расчет методом ССП МО Н-связанных комплексов, образованных цианацетиленом и HF, HCl, HBr. An ab initio SCF-MO study of the hydrogen-bonded complexes formed between cyanoacetylene HCCCN and HF(HCl)HBr. Hinshliffe Alan. «J. Mol. Struct. Theochem», 1986, 135, 1-6 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в расширенном базисе ГФ проведены расчеты линейных Н-комплексов HCCCN...HX (I), где X=F, Cl, Br, и HF...HCCCN (II). Вычисленные энергии диссоциации I 25,61, 14,45 и 11,98 кДж/моль для X=F, Cl и Br, энергия диссоциации II 11,99 кДж/моль. Изменение электронной плотности на реагентах при комплексообразовании обсуждено на основе анализа заселенности по Малликену.

Э. Д. Герман

До;

х. 1986, 19, N 12.

HCCCN · HF

1986

104: 156255p An ab initio SCF-MO study of the hydrogen-bonded complexes formed between cyanoacetylene HCCCN and hydrogen fluoride/hydrogen chloride/hydrogen bromide. Hinchliffe, Alan (Dep. Chem., UMIST, Manchester, UK M60 1QD). *THEOCHEM* 1986, 28, 1-6 (Eng). Large-basis-set Gaussian-orbital, SCF-MO calcs. are presented for the complexes formed between HCCN and HF/HCl/HBr. Calcd. equil. geometries, energies, and one-electron properties are given to supplement the available exptl. data. Changes in electron d. on complex formation are discussed in terms of Mulliken-population-anal. indexes.

смысл. freedom.
(meop. param)

(H) $\boxtimes$

HCCCN · HCl

C. A. 1986, 104, N 18.

HCN...HF

Om. 25931

1986

(UK, 2V5)

105: 161170g Infrared spectrum of the overtone band $2\nu_5^0$ of the hydrogen bonded complex hydrogen cyanide-hydrogen fluoride. Jackson, M. W.; Wofford, B. A.; Bevan, J. W.; Olson, W. B.; Lafferty, W. J. (Chem. Dep., Texas A and M Univ., College Station, TX 77843 USA). *J. Chem. Phys.* 1986, 85(5), 2401-5 (Eng). The IR spectrum of the overtone of the intramol. bending vibration $2\nu_5^0$ of the H-bonded complex HCN...HF centered at $1437.539\ 91(24)\text{ cm}^{-1}$ was obtained with a resoln. of 0.006 cm^{-1} . Line assignments for this band as well as 2 hot bands $2\nu_5^0 + \nu_7^1 - \nu_7^1$ and $2\nu_5^0 + 2\nu_7^2$ were made, and rotational consta. for all the levels involved were detd. Despite the fact that the higher J energy levels of the obsd. lines of $2\nu_5^0$ are above the dissoen. energy of the complex, no predissociative line broadening is apparent.

C.A. 1986, 105, N18

HCN...HF от 25931 1986

Р 2 Л159. ИК-спектр оберточной полосы $2\nu_5^0$ водородно-связанного комплекса HCN...HF. Infrared spectrum of the overtone band $2\nu_5^0$ of the hydrogen bonded complex HCN...HF. Jackson M. W., Wofford B. A., Bevan J. W., Olson W. B., Lafferty W. J. «J. Chem. Phys.», 1986, 85, № 5, 2401—2405 (англ.) Место хранения ГПНТБ СССР

(М.П.)

Методом фурье-спектроскопии исследован ИК-спектр поглощения комплекса HCN...HF в газовой фазе при $t = 238$ К. Для оберточной деформационной (HCN) колебательно-вращательной полосы $2\nu_5^0$ комплекса, а также для «горячих» полос $2\nu_5^0 + \nu_7^1 - \nu_7^1$ и $2\nu_5^0 + 2\nu_7^1 - 2\nu_7^1$, с разрешением $6 \cdot 10^{-3}$ см $^{-1}$ измерены положения вращательных линий. Представлена интерпретация колебательно-вращательных переходов, определены положения начала полос и рассчитаны значения



ф. 1987, 18, №2

молекулярных постоянных комплекса в возбужденных колебательных состояниях. Отмечено отсутствие преддиссоциационного уширения линий, хотя энергии ряда уровней с большими J больше энергии диссоциации комплекса.

В. К.

HCN, ..., HF

1986

✓1 Д82. Оценка постоянных кориолисова взаимодействия для HCN...HF и их использование для оценки ν_6 . Evaluation of Coriolis coupling constants for HCN... HF and their use in the estimation of ν_6 . Kisiel Z., Legon A. C., Millen D. J., North H. M. «Chem. Phys. Lett.», 1986, 129, № 5, 489—492 (англ.)

(М.П.)

В рамках предположения о гармонич. силовом поле определены постоянные кориолисова взаимодействия для комплекса HCN...HF, содержащего водородную связь. Найденные кориолисовы постоянные совместно с вращательной постоянной и постоянной l -удвоения использованы для определения деформационной частоты водородной связи ν_6 , которая получена равной 82 см^{-1} .

Е. А. Ж:

сф. 1987, 18, №1

(HCN...HF)

1986

105: 161033q Evaluation of Coriolis coupling constants for hydrogen cyanide...hydrogen fluoride (HCN...HF) and their use in the estimation of ν_8 . Kisiel, Z.; Legon, A. C.; Millen, D. J.; North, H. M. (Inst. Phys., Pol. Acad. Sci., 02-668 Warsaw, Pol.). *Chem. Phys. Lett.* 1986, 129(5), 489-92 (Eng). Coriolis coupling consts. were detd. for a H-bonded heterodimer (HCN...HF) for the 1st time. The set of ξ_{ij} values were used in conjunction with B_0 and the l-doubling const. q_8 to est. the waveno. of the low-frequency H-bond bending mode ν_8 .

норм. Копи
омега

C. A. 1986, 105, 118

HCN-HF

OM 25968

1986

2 Л143. Спектроскопия полосы ν_2 в HCN...HF с использованием лазера на центрах окраски. Color center laser spectroscopy of ν_2 HCN...HF. Kyгō E. K., Eliades M., Gallegos A. M., Shoja-Chagervand P., Bevan J. W. «J. Chem. Phys.», 1986, 85, № 3, 1283—1287 (англ.) Место хранения ГПНТБ СССР

Получены колебательно-вращательные ИК-спектры ($3303\text{—}3321\text{ см}^{-1}$) линейных димеров типа HCN...HF в газовой фазе при t -ре $219\text{—}231\text{ К}$ и давлении $0,49\text{—}1,95\text{ мм рт. ст.}$ на фоне излучения перестраиваемого по частоте лазера на центрах окраски. Идентифицированы P - и R -компоненты полосы фундаментального валентного колебания ν_2 связи C—H и полос «горячих» переходов $\nu_2 + \nu_4 - \nu_4$ и $\nu_2 + \nu_7 - \nu_7$. Рассчитаны константы I -удвоения q_v'' и q_v' полосы $\Pi \leftarrow \Pi$, равные $12,4(8)\text{ МГц}$. Анггармонич. постоянные X_{24}° и X_{27}° составляют $-0,1656(17)$ и $+0,1310(35)$ соответственно. Определено время жизни возбужденного состояния колебания ν_2 , равное $1,3(4) \cdot 10^{-8}\text{ с}$.

И. В. А.

(м.п.)

ср. 1987, 18, №2

HCN:HF

1986

105: 142472r Doppler-limited color center laser spectroscopy of hydrogen-bonded complexes: ν_2 of hydrogen cyanide-hydrogen fluoride dimer and its hot bands. Kyro, E. K.; Eliades, M. Gallegos, A. M.; Shoja-Chaghervand, P.; Bevan, J. W. (Chem. Dep. Texas A and M Univ., College Station, TX 77843 USA). *AIP Conf. Proc.* 1986, 146(Adv. Laser Sci. - 1), 474-5 (Eng). A continuous tunable single frequency color center laser spectrometer was constructed for Doppler-limited spectroscopic anal. of H-bonded complexes. Gas phase analyses are reported for the fundamental $\nu_2 + \nu_4$, $\nu_2 + \nu_7^1$ - and $\nu_2 + \nu_7^2 - \nu_7^2$ in the linear heterodimer HCN-HF.

(12)

C.A. 1986, 105, N16

HCN...HF

1986

5 Б1333. Исследование полосы ν_2 HCN...HF с использованием лазера на центре окраски. Color center laser spectroscopy of ν_2 HCN...HF. Курё Е. К., Elia-des M., Gallegos A. M., Shoja-Chagervand P., Bevan J. W. «J. Chem. Phys.», 1986, 85, № 3, 1283—1287 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

С использованием спектрометра на основе лазера на центре окраски с разрешением, ограниченным доплеровской шириной линий, исследован ИК-спектр поглощения линейного комплекса HCN...HF в обл. 3300—3320 см^{-1} . Идентифицирована вращат. структура основной полосы ν_2 (3310,328 см^{-1}) и горячих полос $\nu_2 + \nu_4 - \nu_4$ (3310,459) и $\nu_2 + \nu_7 - \nu_7$ (3309,921 см^{-1}). Определены значения вращат. и центробежной постоянных ($B_0 = 0,119784$, $D_J^{(0)} = 2,33 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$) и постоянной удвоения ($q_7 = 12,38 \text{ МГц}$). По ширине линий оценено время жизни возбужденного состояния с $\nu_2 = 1$ ($\tau = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ с}$), к-рое не зависило от вращат. квантового числа J . Оценены частоты $\nu_7 = 79$ и $\nu_4 = 168,5 \text{ см}^{-1}$ и постоянные ангармоничности $X_{24} = -0,1656$ и $X_{27} = 0,1310 \text{ см}^{-1}$.

Е. В. Алиева

(м.п.)

Х. 1987, 19, N 5

HCN ... HF

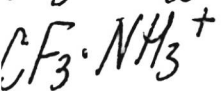
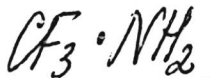
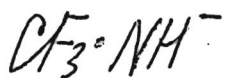
(Dm. 24334)

1986

104: 232984t Gas-phase spectroscopy and the properties of hydrogen-bonded dimers. HCN...HF as the spectroscopic prototype. Legon, A. C.; Millen, D. J. (Dep. Chem., Univ. Exeter, Exeter, UK EX4 4QD). *Chem. Rev.* 1986, 86(3), 635-57 (Eng). A review, with 149 refs., covering types of spectroscopy used in the study of H-bonded dimers, the detn. of spectroscopic quantities from obsd. spectra, and the detn. of mol. properties from spectroscopic quantities.

(снектпк,
и.п.)

C.A. 1986, 104, N 26



гелосметр,
структ.,
станд. ур. в. н.

конформация,
теор. расчет.

10M-23335

1986

Magrussom E.,

J. Amer. Chem. Soc.,
1986, 108, N1, 11-16.

2-фторофенил амид (2, К)

Om. 24318)

1986

C-N-F-H соед.н.

Smith J.A.S., Kalasinsky V.F.,

конформ-
снейн

Spectrochim. Acta, 1986,
A42, N2-3, 157-167.

HCN₁₁₁ HF (om. 24136)

1986

ab initio
pacrem. Somasundram K.,
Amos R.D., Handy N.C.,
Theor. Chim. acta,
1986, 69, N5-6,
● 491-503.

HCN—HF

от 23505

1986

16 Б1282. Колебательно-вращательный анализ полосы ν_5^1 в кластере с водородной связью, HCN—HF. Rovibrational analysis of the ν_5^1 band in the HCN—HF hydrogen bonded cluster. Wofford B. A., Bevan J. W., Olson W. B., Lafferty W. J. «Chem. Phys. Lett.», 1986, 124, № 6, 579—582 (англ.)

На ИК-фурье-спектрометре с высоким разрешением ($0,007 \text{ см}^{-1}$) измерена вращат. структура полосы ν_5^1 внутримолек. деф. кол. комплекса HCN—HF. Спектры измеряли с использованием многоходовой ячейки ($l = 64 \text{ м}$, давл. HCN и HF — соотв. 0,6 и 3 мм при 300 К) при $T = 235 \text{ К}$. Приведены положение и отнесение линий, значения вращат. постоянных. Сопоставлены значения частот колебаний $\nu(\text{H—F})$, $\nu(\text{C—H})$, $\nu(\text{C—N})$ и деф. колебания $\nu(\delta, \text{HCN})$ в комплексе и в отдельных молекулах. Направление сдвигов частот колебаний при комплексообразовании качественно согласуется с данными неэмпирич. расчетов. В. М. Ковба

Vi, M. A.

Х. 1986, 19, N 16

HCN · HF

(Im. 23505)

1986

104: 158490k Rovibrational analysis of the ν_1 band in the hydrogen cyanide—hydrogen fluoride hydrogen bonded cluster. Wofford, B. A.; Bevan, J. W.; Olson, W. B.; Lafferty, W. J. (Chem. Dep., Texas A and M Univ., College Station, TX 77843 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1986, 124(6), 579-82 (Eng). The observation and assignment of rotational structure in the ν_1 fundamental, the HCN intramol. bending vibration, of the HCN—HF H-bonded complex is reported, and the rotational consts. were derived. All intramol. vibrations in this dimer were now studied, and the frequency shifts of these vibrations upon complex formation were obtained. The results are compared with the predictions of ab initio MO calcs.

ν_5 , Franzon.
анаму

C. A. 1986, 104, N 18.

HCN ... HF

1986

8 Л232. Колебательно-вращательный анализ полосы ν_5^1 в водородно-связанных кластерах HCN—HF. Rovibrational analysis of the ν_5^1 band in the HCN—HF. hydrogen bonded cluster. Wofford B. A., Bevan J. W., Olson W. B., Lafferty W. J. «Chem. Phys. Lett.», 1986, 124, № 6, 579—582 (англ.)

При комнатной т-ре методом фурье-спектроскопии исследована вращательная структура основной полосы ν_5^1 деформационного колебания HCN водородно-связанного комплекса HCN...HF. При парциальных давл. HCN:HF=0,6 3 тор с разрешением $0,007 \text{ см}^{-1}$ и точностью $5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ измерены положения ряда линий вращательной структуры и представлена их интерпретация. С привлечением литер. данных о молекулярных постоянных комплекса в основном состоянии определены некоторые вращательные постоянные комплекса в

вращательная
структура

ср. 1986, 18, № 8

возбужденном колебательном состоянии. Наряду с положением начала полосы ν_5^1 найдены положения начала основных полос валентных HF, CH и CN колебаний, как для мономеров, так и для комплекса. Отмечено, что предсказанная в расчетах *ab initio* тенденция частотных сдвигов мономер — комплекс находится в согласии с наблюдаемыми сдвигами.

В. К.

HCN...HF

00.24684 1986

22 Б1366. Анализ вращательной структуры полосы колебания межмолекулярной водородной связи: полоса ν_6^1 димера HCN...HF. Rovibrational analysis of an intermolecular hydrogen-bonded vibration: The ν_6^1 band of HCN...HF. Wofford B. A., Jackson M. W., Bevan J. W., Olson W. B., Lafferty W. J. «J. Chem. Phys.», 1986, 84, № 11, 6115—6117 (англ.). Место хранения ГПНТБ СССР

На Фурье-спектрометре с разрешением $0,01 \text{ см}^{-1}$ вблизи 550 см^{-1} исследован ИК-спектр поглощения линейного гетеродимера HCN...HF, образуемого в многоходовой кювете (длина пути 64 м) при давл. 5 Торр HCN+5 Торр HF. Идентифицирована вращат. структура полосы ν_6^1 межмолек. изгибного колебания. Определены значения колебат. частоты ($\nu_0=550,0285 \text{ см}^{-1}$), вращат. и центробежной постоянных ($B_6=0,1176529$, $D_J^{(6)}=0,2791 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$) и постоянных l -удвоения ($q_6=0,579 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$) и колебат. зависимости B ($\alpha_6=-0,002137 \text{ см}^{-1}$). Наблюдались также линии «горячей» полосы $(\nu_6+\nu_7)^0-\nu_7^1$, к-рые не идентифицированы.

Е. В. Алиева

(М.П.)

Х. 1986, 19, 422

HCN·HF

(Om. 24684)

1986

UK crkmp

M.N.

[105: 32092] Rovibrational analysis of an intermolecular hydrogen-bonded vibration: the ν_1 band of hydrogen cyanide... hydrogen fluoride. Wofford, B. A.; Jackson, M. W.; Bevan, J. W.; Olson, W. B.; Lafferty, W. J. (Chem. Dep., Texas A and M Univ., College Station, TX 77843 USA). *J. Chem. Phys.* 1986, 84(11), 6115-18 (Eng). The IR spectrum of the intermol. bending vibration, the ν_2 band, of the heterodimer HCN---HF was obtained with 0.010 cm^{-1} resolu., and the rotational structure of this band was assigned. The spectroscopic consts. of the ν_1 state in cm^{-1} are: $\nu_0 = 550.0285(2)$; $B_0 = 0.1176522(10)$; $D_0 = 0.2791(5) \times 10^{-6}$; $q_0 = 0.579(8) \times 10^{-4}$; $a_0 = -0.002137(1)$, where the uncertainties cited are 1 std. deviation.

C.A. 1986, 105, N4

HCN...HF

(OM-26551)

1987

106: 220260g Hydrogen-bonded complexes involving hydrogen fluoride and hydrogen chloride: the effects of electron correlation and anharmonicity. Amos, R. D.; Gaw, J. F.; Handy, N. C.; Simandiras, E. D.; Somasundram, K. (Univ. Chem. Lab., Cambridge, UK CB2 1EW). *Theor. Chim. Acta* 1987, 71(1), 41-57 (Eng). Calcns. on the H-bonded complexes HCN...HF, H₂O...HF, ClCN...HCl, and (CH₃)₂O...HCl are reported. SCF harmonic values

мед. пацм,
мед. нодм.
Ді, мпухура

for the HF and HCl frequency shifts disagree with expt. by ≤ 10 cm⁻¹. Calcns. at the MP2 (harmonic) level yield improved agreement with expt., reducing discrepancies to ~ 10 cm⁻¹. All the cubic and quartic force consts. for HCN...HF at the SCF level were calcd., so that the anharmonic consts., x_{rs} can be evaluated. Although x_{11} (v_1 = H-F stretch) is large and neg., it is more than compensated by a pos. x_{16} (v_6 = N...H-F bend), so that the anharmonic correction to v_1 is small and pos. The validity of these anharmonic studies is examd.

(43) Δ

C.A. 1987, 106, N26

CH₂NF

(DM. 26066)

1987

Armstrong D.R., Walker G.T.,

спектрон-
структ.

J. Mol. Struct. (Theochem),
1987, 149, 369-389.

HCN—HF

1987

19 Б1312. Полосы ν_1 и $\nu_1-\nu_4$ инфракрасного спектра комплекса HCN—HF в газовой фазе. The gas phase infrared spectrum of ν_1 and $\nu_1-\nu_4$ HCN—HF. Bender D., Eliades M., Danzeiser D. A., Jackson M. W., Bevan J. W. «J. Chem. Phys.», 1987, 86, № 3, 1225—1234 (англ.)

С использованием одночастотного лазера на центре окраски исследован ИК-спектр поглощения линейного димера HCN—HF в равновесном газе в области 3708—3727 см^{-1} . Идентифицирована вращат. структура основной полосы ν_1 вал. кол. H—F и «горячих» полос $\nu_1+\nu_7^1-\nu_7^1$ и $\nu_1+\nu_4-\nu_4$ (ν_4 — вал. кол. межмолек. связи, ν_7 — деф. кол. комплекса). В полосах ν_1 и $\nu_1+\nu_7-\nu_7$ обнаружены возмущения, к-рые интерпретированы кориолисовым резонансом между ν_1 и $\nu_2+2\nu_4+\nu_7^1$ и между $\nu_1+\nu_7^1$ и $\nu_2+2\nu_4+2\nu_7^0$. Определены значения частот колебаний ($\nu_1=3716,2116$, $\nu_4=168,344$ см^{-1}), по-

и.п.

X. 1987, 19, N 19

стоянных ангармоничности ($X_{14}=8,0252$, $X_{17}=4,2162$,
 $X_{47}=1,000$ см⁻¹), вращат. и центробежной постоянных
 ($B_0=3591,151$ МГц, $D_0=7,127$ КГц), постоянных l -
 удвоения ($q_7=12,65$ МГц) и колебательно-вращат.
 взаимодействия ($\alpha_1=-69,175$, $\alpha_4=61,72$, $\alpha_7=$
 $=-28,211$ МГц). Наблюдаемая ширина линий полосы
 ν_1 составляет 3,1 ГГц, значительно больше доплеров-
 ской (168 МГц) и столкновит. (42 МГц) ширин, и ха-
 рактеризует процесс колебат. диссоциации возбуж-
 денного состояния $\nu_1=1$ с временем жизни $1,06 \cdot$
 10^{-10} секунд.

Е. В. Алиева

HCN... HF

1987

9 Л173. ИК-спектр ν_1 и $\nu_1-\nu_4$ HCN...HF в газовой фазе. The gas phase infrared spectrum of ν_1 and $\nu_1-\nu_4$ HCN...HF. Bender D., Eliades M., Danzeiser D. A., Jackson M. W., Bevan J. W. «J. Chem. Phys.», 1987, 86, № 3, 1225—1234 (англ.)

С помощью непрерывного перестраиваемого одномо-
дового лазера на красителях изучен ИК-спектр погло-
щения линейного комплекса HCN...HF в области основ-
ной полосы ν_1 , обусловленной Н—F-валентным колеба-
нием. Выполнен анализ колебательно-вращательной
структуры полосы ν_1 и сопутствующих горячих полос
 $\nu_1+\nu_7^1-\nu_7^1$, $\nu_1+\nu_4-\nu_4$. Выявлены возмущения в струк-
турах полос ν_1 и $\nu_1+\nu_7^1-\nu_7^1$, обусловленные взаимодей-
ствиями Корнелиса между состояниями $(v_1=1)$, $(v_1=$
 $=1, v_7=1^1)$ и $(v_2=1, v_4=2, v_7=1^1)$, $(v_2=1, v_4=2,$
 $v_7=2^0)$ соответственно. С учетом взаимодействий Ко-

М.П.

ф. 1987, 18, № 9

риолиса найдены значения молекулярных постоянных комплекса в возбужденных колебательных состояниях. Определены значения постоянных ангармоничности X_{14}° , X_{17}° , X_{47}° , рассчитана частота вал. кол. Н-связи, $\nu_4 = 168,344 \text{ см}^{-1}$. Дана оценка времени жизни комплекса в возбужденном колебательном состоянии. Библ. 24.
В. К.



HCN... HF

1987

(UK chemp,
Pi)

The gas phase infrared spectrum of the hydrogen cyanide--hydrogen fluoride (HCN--HF) band is reported. The authors are: M. J. Danzeller, D. A. Jackson, M. W. Brown, J. Chem. Phys. 1987, 86(3), 1925-34 (Eng). A tunable single frequency color center laser was used to investigate vibrational static gas phase IR spectra of the ν_1 (C-H stretching vibration) and hot bands $\nu_1 + \nu_2^1 - \nu_2^1$ and $\nu_1 + \nu_4 - \nu_4^1$ in the linear dim. HCN--HF. Obsd. perturbations in the ν_1 and $\nu_1 + \nu_2^1$ subbands results from Coriolis interactions of the excited vibrational states ν_1 and $\nu_1 + \nu_2^1$ such $\nu_2 + 3\nu_4 + \nu_2^1$ and $\nu_2 + 5\nu_4$, resp. The influence of Coriolis interactions and vibrational predissociating excited state lifetimes of $1.03(10) \times 10^{-10}$ s are considered in simulation of the obsd. band profiles. Mol. anharmonic cross term parameters assocd. with investigated vibrational states are also presented. Anharmonic cross terms K_{11}^{12} , K_{11}^{14} , K_{11}^{16} are 8.0252(73), 4.2162(53), and 1.000(49) cm⁻¹, from available data, including the anal. from the unresolved spectra of

C.A. 1987, 106, N14

and $\nu_1 - \nu_4 + \nu_7^1 - \nu_7^1$. The differences of the band origins in ν_1 and $\nu_1 - \nu_4$ give a value of $\nu_4 = 168.344(21) \text{ cm}^{-1}$ for the local spacing of the low frequency H bond stretching vibration.

HCN... HF

1987

108: 46122c Dynamical properties of simple hydrogen-bonded clusters. Bevan, J. W. (Chem. Dep., Texas A and M Univ., College Station, TX 77843 USA). NATO ASI Ser., Ser. C 1987, 212 (Struct. Dyn. Weakly Bonded Mol. Complexes), 149-69 (Eng). Observation of rovibrational substructure in a range of vibrational bands occurring in intermol. H-bonded complexes were obtained. Static gas phase IR spectroscopic anal. of fundamental, overtone, combination and hot bands in common and some isotopically, substituted species were recorded using color center laser and Fourier transform IR spectrometers. Specifically, rovibrational anal. of vibrational bands in the linear complexes $\text{HCN}-\text{HF}$, $\text{HCN}-\text{HCl}$, $\text{HCN}-\text{HCN}$ and $\text{OC}-\text{HF}$ were successfully investigated. As $\text{HCN}-\text{HF}$ has been studied in greatest detail, its anal. is emphasized. Rovibrational data for both intramol. and intermol. vibrations, the latter including low frequency far IR vibrations were evaluated. Accurately detd. complex mol. parameters, including excited state rotational consts., band origin frequencies and information on transition line profiles can provide the basic information relevant to the characterization of excited vibrational state structures, anharmonic potential energy surfaces, and where appropriate, vibrational predissocn. Effects of Coriolis interactions as contributing factors to the obsd. ν_1 and its $\nu_1 + \nu_1' - \nu_1'$ hot band profile in $\text{HCN}-\text{HF}$ are also considered. Certain analyses of corresponding bands in $\text{OC}-\text{HF}$ are also presented to further illustrate the scope of current investigations.

UK chemp,
Vi

(+3) 

C.A. 1988, 108, NG

HCN . HF

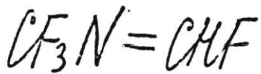
1987

108: 46124v Ab initio calculations of vibrational frequencies and infrared intensities for the hydrogen-bonded complex hydrogen cyanide-hydrogen fluoride. Botschwina, P. (Univ. Kaiserslautern, D-6750 Kaiserslautern, Fed. Rep. Ger.). NATO As. Ser., Ser. C 1987, 212(Struct. Dyn. Weakly Bonded Mol. Complexes, 181-90 (Eng). Potential and dipole moment surfaces for the stretching motions of the H bonded complex HCN—HF were computed by SCF and CEPA. The calcd. anharmonic stretching vibrational frequencies and the intramol. frequency shifts are in good agreement with recent exptl. results of J. W. Bevan et al. (1986). Vibrational anharmonicity is of great importance for the H stretching vibration. The intensity of this vibration is enhanced by a factor of 13 with respect to free HF. The theor. equil. dissociation energy is in close agreement with the exptl. value of A.C. Legon and D.J. Millen (1986).

no mem. note

Do

C.A. 1988, 108, 46



1987

5 Д55. Неэмпирическое изучение возможных изомеров и конформаций *N*-(трифлуорометил)флуорометанимина, $\text{CF}_3\text{N}=\text{CHF}$. An ab initio study of the possible isomers and conformations of *N*-(trifluoromethyl)fluoromethanimine, $\text{CF}_3\text{N}=\text{CHF}$. Clark Matthew, Thrasher Joseph S. «J. Mol. Struct. Theochem.», 1987, 153, № 1—2, 67—74 (англ.)

Неэмпирически исследованы геометрия и конформ. стабильность (КС) четырех возможных *E* и *Z*-изомеров $\text{CF}_3\text{N}=\text{CHF}$, а также энергетич. барьер изомеризации (БИ). Расчеты расщепления низших валентных уровней корректно предсказывают КС, но переоценивают БИ. Найдено, что стабильная форма соответствует *E*-конформеру в согласии с данными электронной дифракции.

В. В. Россихин

М.П.

Ф. 1988, 12, № 5

HNC·HF *Kollmüller*
FCN·HF

(OM-26087)

1987

106: 202104e Ab initio studies of hydrogen bonding in the complexes of hydrocyanic acid, methylidynophosphine, cyanogen fluoride, cyanogen chloride, and cyanogen bromide with hydrogen fluoride, hydrogen chloride, and hydrogen iodide. Hasanein, Ahmed A.; Hinchliffe, Alan (Fac. Sci., Alexandria Univ., Alexandria, Egypt). *THEOCHEM* 1987, 34(3-4), 323-30 (Eng). Large basis set Gaussian orbital SCF-MO calcns. are presented for the H-bonded complexes formed between HNC, HCP, FCN, ClCN and BrCN with HF, HCl and HBr. Calcd. equil. geometries, H-bond energies and various 1-electron properties are given to supplement available exptl. data. Changes in electron distribution on complex formation are discussed in terms of Mulliken population anal. indexes.

(+6)

~~4~~

meop. pacem

c.A. 1987, 106, N24

HNC·HF

DM-26087

1987

1 6 Д124. Неэмпирическое исследование водородных связей в комплексах HNC, HCP, FCN, ClCN и BrCN с HF, HCl и HBr. Ab initio studies of hydrogen bonding in the complexes of HNC, HCP, FCN, ClCN and BrCN with HF, HCl and HBr. Hasanein Ahmed A., Hinchliffe Alan. «J. Mol. Struct. Theochem», 1987, 149, № 3—4, 323—330 (англ.)

Методом ССП МО проведены расчеты комплексов в водородными связями, образованными между молекулами HNC HCP, FCN, ClCN, BrCN и галогеноводородами HF, HBr, HCl. В расчетах использован большой базисный набор гауссовых орбиталей. Приведены существенно дополняющие эксперим. данные равновесные межатомные расстояния, энергии водородных связей, дипольные и квадрупольные моменты, постоянные

М.П.

414

ср. 1987, 18, № 6

квадрупольной связи (ПКС) дейтрона Д в комплексе $ABC...DX$ (А, В, С, Х — атомы), диамагнитные вклады. Отмечено, что ПКС дейтрона нечувствительна к виду молекулы АВС в комплексе $ABC...HF$ и оказалась существенно меньшей, чем у свободной молекулы HF . Для свободных молекул и их комплексов рассчитана заселенность по Малликену (Dobson J. C. et al' «Chem. Soc. Rev.», 1976, 5, 79) и проанализировано влияние распределения электронов на комплексообразование. И. С. В.

HNC · HF

От 26087 1987

12 Б1074. Неэмпирический расчет водородной связи в комплексах HNC, HCP, FCN, ClCCN и BrCN с HF, HCl и HBr. *Ab initio studies of hydrogen bonding in the complexes of HNC, HCP, FCN ClCN and BrCN with HF, HCl and HBr.* Hasanein Ahmed A., Hinchliffe Alan. «J. Mol. Struct. Theochem», 1987, 149, № 3—4, 323—330 (англ.)

Нэмпирическим методом ССП проведены расчеты Н-связанных комплексов YCN...HX (I), HNC...HX (II) и HCP...HX (III) (X, Y=F, Cl и Br). Энергия связи ΔE комплексов I практически не зависит от Y и уменьшается в ряду X от F к Br. (~ 25 , ~ 15 , ~ 12 кДж/моль). Близкие значение имеют ΔE комплексов II. У комплексов III $\Delta E \sim 0,2—0,1$ кДж/моль. Обсуждены изменения распределения электронной плотности при комплексообразовании.

Э. Д. Герман

М.П.

43

Х. 1987, 19, № 12

$H_2NCN \cdots HF$

1987

20 Б1211. ИК фурье-спектры комплексов цианамидов с фтороводородом в твердом аргоне. FTIR spectra of cyanamide complexes with hydrogen fluoride in solid argon. Hunt R. D., Andrews L. «J. Phys. Chem.», 1987, 91, № 11, 2751—2755 (англ.)

Изучены ИК-спектры поглощения (обл. 400—4000 cm^{-1}) комплексов, образующихся при осаждении смесей различного состава цианамидов (I) с HF (II) на охлажденную до 12 К подложку криостата из CsJ и последующем отжиге до $T \sim 28$ К. Спектры регистрировали на фурье-спектрометре с разрешением ~ 1 cm^{-1} . Показано, что при небольшом содержании II в смесях образуются комплексы состава 1:1 типа $H_2NCN \cdots HF$, характеризующиеся понижением частоты вал. кол. II с 3919 cm^{-1} до 3458 cm^{-1} , а также частот вал. кол. связей $C \equiv N$ и $N-C$ I соотв. до 2306 и 1113 cm^{-1} , а верного колебания NH_2 -группы I — до 427 cm^{-1} . Это под-

ИК фурье-
спектры
в Аг.

Х. 1987, 19, N 20

тверждает образование связи между II и азотом нитрильной группы. В спектрах проявляются также либрац. колебания II ~ 686 и ~ 694 см^{-1} . При повышении содержания II образуются комплексы состава 1:2 типа $\text{H}_2\text{NCN}\dots(\text{HF})_2$ в виде открытых цепочек, характеризующихся 2-мя колебаниями II ~ 3643 и ~ 3090 см^{-1} .

А. В. Бобров

$H_2NCN-HF$

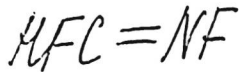
комплекс

(соединение)

1987

106: 2043185 FTIR spectra of cyanamide complexes with hydrogen fluoride in solid argon. Hunt, Rodney D.; Andrews, Lester (Chem. Dep., Univ. Virginia, Charlottesville, VA 22901 USA). *J. Phys. Chem.* 1987, 91(11), 2751-5 (Eng). Cyanamide vapor was condensed at 12 K with HF in excess Ar producing a 1:1 complex of the form $H_2NCN-HF$. The HF submol. stretching fundamental was obsd. at 3458 cm^{-1} , and the HF librational modes appeared at 694 and 686 cm^{-1} , which are very similar to the HF modes obsd. for the CH_3CN-HF complex. Several perturbed submol. modes of cyanamide in the 1:1 complex were identified; large perturbations for the C:N stretch at 2306 cm^{-1} and the N-C stretch at 1113 cm^{-1} , and a small blue shift for the NH_2 wag at 427 cm^{-1} support bonding of HF to the nitrile nitrogen. Increasing the HF concn. favored a 1:2 complex $H_2NCN-(HF)_2$ with 2 HF stretching modes appropriate for an open-chain structure.

c. A. 1987, 106, N24



M.N.

X. 1988, 19, N 7

OM 28108 1987
7 Б1291. ИК-фурье-спектры фотолитических реакций HCN с F₂ в твердом аргоне. FTIR spectra of photolytic reactions of HCN with F₂ in solid argon. Hunt R. D., Andrews L. «Inorg. Chem.», 1987, 26, № 18, 3051—3054 (англ.).

С использованием фурье-спектрометра с разрешением 1,0 см⁻¹ измерены ИК-спектры поглощения продуктов реакции HCN с F₂ в матрицах из Ar при 12 К. Установлено, что при соконденсации реагентов реакции не происходит. После облучения матриц полным светом Hg-лампы высокого давл. в течение 30 мин и последующего отжига в матрицах образуются комплексы FC≡N...HF и продукты присоединения HFC=NF. Частота либрац. кол. фрагмента HF в комплексе найдена равной 553 см⁻¹, а вал. кол. HF—3662 см⁻¹. Полосы 1647, 1205, 951 см⁻¹ отнесены к вал. кол. C=N, C—F и N—F соотв. в HFC=NF, а 1676, 3016, 1051 и 536 см⁻¹ — к радикалу HFC=N, образующемуся в результате присоединения одного атома F к HCN после отжига матрицы. Обнаружены также полосы FCN, F₂CN, (CN)F_n, (HCN)F_n. Обсуждены возможные структуры продуктов.
С. Б. Осин

DCN... DF

OM. 26501

1987

/ 106: 146296e Predissociating fundamental vibrations of deuterium cyanide...deuterium fluoride. Jackson, M. W.; Wofford, B. A.; Bevan, J. W. (Chem. Dep., Texas A and M Univ., College Station, TX 77843 USA). *J. Chem. Phys.* 1987, 86(5), 2518-24 (Eng). Gas phase rovibrational anal. of ν_1 , ν_2 , and ν_3 vibrationally predissociating fundamentals arising from D-F, D-C, and C:N stretching vibrations of DCN-DF are reported. The rotational substructure in these fundamentals and a total of 5 assocd. hot bands were assigned, thus providing precisely detd. band origin frequencies, distortion, and rotational consts. The following mol. parameters were detd. for the 3 fundamentals (in cm^{-1}): $\nu_0(\nu_1) = 2730.89(3)(2)$, $\nu_0(\nu_2) = 2638.1309(1)$, $\nu_0(\nu_3) = 1943.0046(3)$, $B_0 = 0.111\,807(1)$, $D_0 = 0.1946(4) \times 10^{-6}$, $\alpha_1 = 0.001\,449(2)$, $\alpha_2 = -0.003\,00(1)$, $\alpha_3 = -0.000\,399(1)$. The l -type doubling consts. $q_7'' = 0.378(3) \times 10^{-3}$ and $q_7' = 0.380(3) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ were detd. from the obsd. splitting in $\nu_2 + \nu_7^1 - \nu_7^1$. Anharmonic cross terms $X_{27^0} = -0.600(3)$ and $X_{37^0} = -0.61(3) \text{ cm}^{-1}$ were also evaluated. Lifetimes of the ν_1 , ν_2 , and ν_3 excited states were $5.7(6) \times 10^{-10}$, $5.2(5) \times 10^{-9}$, and $3.0(5) \times 10^{-9} \text{ s}$, resp.

(ν_i)
 B_0, q, d_i

C.A. 1987, 106, 1118

NCCN... HF

1987

01 Л158. Основная колебательная полоса ν_1 бинарного комплекса дициан — HF. The ν_1 vibrational fundamental of the cyanogen—HF binary complex. Jucks K. W., Miller R. E. «Chem. Phys. Lett.», 1987, 139, № 2, 201—206 (англ.)

Методом лазерной спектроскопии молекулярных пучков в сочетании с оптико-термич. способом регистрации спектра, опубликованном ранее (Huang Z. S. et al. «J. Chem. Phys.», 1986» 1986, 85, 3338) изучена колебательно-вращательная структура полосы ν_1 , обусловленной HF-валентным колебанием в бинарном комплексе NCCN...HF. В результате колебательно-вращательного анализа найдено положение начала полосы и значения молекулярных постоянных комплекса в основном и возбужденном колебательных состояниях. По измеренным значениям ширины колебательно-вращательных линий выполнена оценка времени жизни возбужденного колебательного состояния комплекса. В. К.

М.П.

фр. 1988, 18, №1

NCCN-HF

1987

2 Б1261. ν_1 основная полоса колебания бинарного комплекса цианоген-HF. The ν_1 vibrational fundamental of the cyanogen-HF binary complex. Jucks K. W., Miller R. E. «Chem. Phys. Lett.», 1987, 139, № 2, 201—206 (англ.)

В области 3812—3806 см^{-1} с разрешением 15 МГц в сверхзвуковом молек. потоке измерены ИК-спектры поглощения NCCN—HF (I). Наблюдалась свободная от доплеровского уширения ν_1 полоса HF вал. кол. с разрешенными P- и R ветвями, центры к-рых определены с помощью описания профилей ф-цией Лорентца. Значит. гомогенное уширение полос обусловлено конечным временем жизни возбужденного колебат. состояния (ВЖВС), полученного в результате облучения молек. потока лазерным источником излучения. Найденное из полуширины полос ВЖВС равно $\sim 0,14$ нс. Вращат. постоянные в основном и возбужденном

М. П.

X. 1988, 19, N2

состояниях равны соотв. 0,039840 и 0,040205 см^{-1} , центр ν_1 полосы — 3308,1491 см^{-1} . Возмущение нек-рых линий вызвано кориолисовым или ангармонич. взаимодействием между ν_1 и др. колебаниями. Сдвиг частот HF вал. кол. в N_2HF , ОС—HF, I по сравнению вал. кол. мономера HF равен соотв. 43,2, 117,4, 153,3 см^{-1} , что свидетельствует о наибольшем взаимодействии кол. в системе I. Н. Л. Арюткина



HCN... HF

OM 27940 1987

7 B1341. Возмущения во вращательном спектре HCN...HF связанные с резонансами Ферми между состояниями ($v_\beta=n$) и ($v_\alpha=1, v_\beta=n-2$). Fermi resonance perturbations between ($v_\beta=n$) and ($v_\alpha=1, v_\beta=n-2$) states in the rotational spectrum of HCN...HF. Legon A. C., Millen D. J., Willoughby L. C. «Chem. Phys. Lett.», 1987, 141, № 6, 493—498 (англ.)

С помощью простого графич. метода проанализированы возмущения, наблюдаемые в микроволновом спектре комплекса $\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N} \dots \text{H}^{19}\text{F}$, связанные с взаимодействием Ферми между колебат. уровнями ($v_\beta=n$) и ($v_\alpha=1, v_\beta=n-2$) (v_α — вал. кол., v_β — деф. кол. Н-связи комплекса). Рассчитанные с учетом возмущений значения вращат. постоянных B_v (в МГц): состояние ($v_\alpha=0, v_\beta^{\text{III}}=0^0$) — 3591,16; (1, 0^0) — 3517,69; (1,1¹) — 3548,46; (0,1¹) — 3622,40; (0,2^{0,2}) — 3653,55; (0,3^{1,3}) — 3685,54. Значение кубич. потенциальной константы $k_{\alpha\beta\beta}$ входящей в выражение для параметра взаимо-

М.П.

X. 1988, 19, № 7

действия Ферми $W_{ij} = \{v_\alpha^{1/2}[(v_\beta + 2)^2 - l^2]^{1/2} k_{\alpha\beta\beta} / 2\sqrt{2}$
 равно $7,4 \text{ см}^{-1}$. Положение колебат. термов исправлен-
 ных с учетом взаимодействия Ферми (в см^{-1}): $v_{\beta}^{111} —$
 $79,0 (1^1), 151,3 (2^0), 221,1 (3^1), (v_\alpha, v_\beta^{111}) — 166,8 (1, 0^0),$
 $242,0 (1, 1^1).$

В. М. Ковба



HCN ... HF от 27940 1987

4 J1204. Резонансные взаимодействия Ферми между ($v_\beta=n$) и ($v_\sigma=1, v_\beta=n-2$) состояниями во вращательном спектре HCN...HF. Fermi resonance perturbations between ($v_\beta=n$) and ($v_\sigma=1, v_\beta=n-2$) states in the rotational spectrum of HCN...HF. Legon A. C., Millen D. J., Willoughby L. C. «Chem. Phys. Lett.», 1987, 141, № 6, 493—498 (англ.)

Методом микроволн. спектроскопии с использованием штарковской модуляции изучен вращательный спектр комплекса HCN...HF в основном и некоторых возбужденных состояниях по v_σ -валентной и v_β -деформацион-

М.П.

ср. 1988, 18, № 4

ной колебательным модам водородной связи. Для каждого из состояний измерены частоты ряда вращательных переходов $J+1 \leftarrow J$. В результате колебательно-вращательного анализа, учитывающего колебательные резонансные взаимодействия между состояниями ($\nu_\beta = n$) и ($\nu_\sigma = 1, \nu_\beta = n-2$), определены молекулярные постоянные комплекса в основном и возбужденных состояниях по ν_σ - и ν_β -колебательным модам. Предложен графич. метод анализа влияния резонансных взаимодействий Ферми на положение линий вращательного спектра.

В. К.

HCN...HF

(Dm. 27940)

1987

108: 13254j Fermi resonance perturbations between ($\nu_{\beta} = n$) and ($\nu_{\alpha} = 1, \nu_{\beta} = n - 2$) states in the rotational spectrum of hydrogen cyanide...hydrogen fluoride (HCN...HF). Legon, A. C.; Millen, D. J.; Willoughby, L. C. (Dep. Chem., Univ. Exeter, Exeter, UK EX4 4QD). *Chem. Phys. Lett.* 1987, 141(6), 493-8 (Eng). A useful graphical method for the assignment and anal. of the effects of Fermi resonance in rotational spectra was devised and applied to vibrational satellites in the microwave spectrum of $H^{12}C^{14}N...H^{19}F$. The anal. leads to a value of 7.4 cm^{-1} for the cubic potential const. $k_{\alpha\beta\beta}$.

(M8 creep)

C.A. 1988, 108, N2

CH₃CN...HF
HCCCN...HF

Om. 26502 1987

106: 202101b Dissociation energies of the hydrogen-bonded dimers acetonitrile...hydrogen fluoride and 2-propynenitrile...hydrogen fluoride (RCN...HF (R = CH₃, HCC)) determined by rotational spectroscopy. Legon, A. C.; Millen, D. J.; North, Hazel M. (Dep. Chem., Univ. Exeter, Exeter, UK EX4 4QD). *J. Chem. Phys.* 1987, 86(5), 2530-5 (Eng). Measurements of abs. intensities of rotational transitions were used to det. the zero-point and equil. dissociation energies D_0 and D_e of the H-bonded dimers MeCN...HF and HCCCN...HF. For MeCN...HF reported values are $D_0 = 26.1(0.6)$ kJ mol⁻¹ and $D_e = 29.0(0.9)$ kJ mol⁻¹ while for HCCCN...HF the corresponding values are 20.4(0.7) and 23.4(0.9) kJ mol⁻¹, resp. The D_e values are used in conjunction with $D_0 = 26.1(1.6)$ kJ mol⁻¹ previously obtained for HCN...HF to investigate the suitability of the Morse and Lennard-Jones functions for describing the H-bond radial potential energy.

(Do, Rpausat
CHCNMP)

C.A. 1987, 106, N24

CH₃CN...HF

М 26502

1987

HCCCN...HF

17 Б1252. Энергии диссоциации димеров RCF...HF (R=CH₃, HCC) с водородной связью по данным вращательной спектроскопии. Dissociation energies of the hydrogen-bonded dimers RCN...HF (R=CH₃, HCC) determined by rotational spectroscopy. Legon A. C., Millen D. J., North H. M. «J. Chem. Phys.», 1987, 86, № 5, 2530—2535 (англ.)

На штарковском микроволновом (МВ) спектрометре выполнены измерения абс. интенсивностей вращат. переходов двух димеров, $J=4-3$ 14823,9 МГц для CH₃C¹⁴N...HF (I) и $J=10-9$, $V_B=2$ 24714,0 МГц для HCCSC¹⁴N...HF (II). Показано, что данные по абс. интенсивностям вращат. переходов могут быть использованы для определения нулевой и равновесной энергий диссоциации димера. Для I и II, соотв., энергии диссоциации равны $D_0=26,1(6)$ и $20,4(7)$ кДж/моль, $D_e=29,0(9)$ и $23,4(9)$ кДж/моль. Расчет на основе Пт Морзе приводит к хорошему согласию с эксперим. МВ-данными, в то время как потенциал Леннарда—Джонса требует доп. модификации. С. Н. Мурзин

М.П.

Х. 1987, 19, N 17

(om. 29 203)

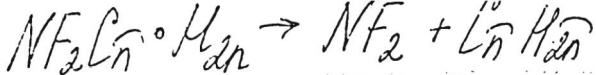
1987

HCN... HF

Legon A.C., Miller D.Z.
et al.,

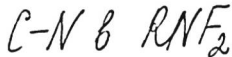
спускная,
миср. прен

Chem. Soc. Rev.,
1987, 16, N 4, 467-498



1987

3 Б4020. Кинетика и механизм реакций NF_2 с олефинами. Повторная интерпретация существующих данных и оценка энергий связей C—N в алкилдифтораминах. Kinetics and mechanism of reactions of NF_2 with olefins. Reinterpretation of existing data and estimation of C—N bond energies of alkyldifluoroamines. Sanders W. A., Lin M. Chang. «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1987, Pt2, 83, № 6, 905—915 (англ.)



Для р-ций радикалов NF_2 с олефинами предложена новая интерпретация кинетич. данных, полученных ранее (см. «J. Chem. Soc. A.» 1967, 105). В пересмотренном механизме р-ций учтен ранее не принятый во внимание принцип микроскопич. обратимости. Определены аррениусовские параметры для констант скорости, рассчитанных в соответствии с исправленным механизмом р-ций. Найденные аррениусовские зависимости от т-ры (351—428 K) для новых констант скорости р-ций хоро-

Х. 1988, 19, №3.

шо согласуются с результатами расчетов по теории
 РРКМ. Определенные из полученных авторами дан-
 ных значения энтальпии р-ций диссоциации $\text{NF}_2\text{C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow \text{NF}_2 + \text{C}_n\text{H}_{2n}$ совместно с последним термохим.
 данными по энергиям π -связи олефинов дают для энер-
 гии разрыва связи $\text{C}-\text{N}$ в RNF_2 величину
 62—69 ккал/моль.

А. М. Сахаров



HCN·HF

1987

107: 207626g Molecular dynamics in hydrogen-bonded interactions: a preliminary experimentally determined harmonic stretching force field for hydrogen cyanide—hydrogen fluoride. Wofford, B. A.; Leib, S. G.; Bevan, J. W. (Chem. Dep., Texas A and M Univ., College Station, TX 77843 USA). *J. Chem. Phys.* 1987, 87(8), 4478-86 (Eng). Observation of the $2\nu_1$ overtone band of the H-bonded complex HCN—HF permits evaluation of the anharmonicity const. $X_{11} = -116.9(1) \text{ cm}^{-1}$ and detn. of the anharmonicity cor. fundamental ω_1 . This information, and available data from previous rovibrational analyses in the common perdeuterated isotopic species of HCN—HF, offer an opportunity for calcn. of an approx. stretching harmonic force field. With assumptions $f_{12} = f_{24} = 0.0$, the remaining force consts. (in mdyn) are: $f_{11} = 8.600(20)$, $f_{22} = 6.228(9)$, $f_{33} = 19.115(40)$, $f_{44} = 0.2413(5)$, $f_{13} = 0.000(13)$, $f_{14} = 0.0343(2)$, $f_{23} = -0.211(6)$, $f_{34} = 0.000(2)$. These compare to $f_{11} = 9.658(2)$ in the HF monomer and $f_{11} = 6.244(3)$ and $f_{33} = 18.707(16)$ in the HCN monomer. These results provide the information necessary to quantitatively assess the applicability of the D.L. Cummings and I.L. Wood (1974) approxn. in this H-bonded complex and give an est. of D_r , the equil. distortion const. in the harmonic limit. Comparisons of these exptl. detd. parameters with the predictions of ab initio MO calcns. at several levels of approx are presented.

clcl. NDCM.

C.A. 1987, 107,
N 22

HCN-HF

cm 28920

1987

(D_0 , D_e)

108: 27628w Determination of dissociation energies and thermal functions of hydrogen-bond formation using high-resolution FTIR spectroscopy. Wofford, B. A.; Eliades, M. E.; Lieb, S. G.; Bevan, J. W. (Chem. Dep., Texas A and M Univ., College Station, TX 77843 USA). *J. Chem. Phys.* 1987, 87(10), 5674-80 (Eng). A technique which uses high-resoln. Fourier transform IR spectroscopy is demonstrated for evaluation of H bond dissocn. energies D_0 and D_e . Results for HCN-HF give a $D_0 = 20.77(22)$ and $D_e = 28.77(45)$ kJ/mol which are compared with previously detd. values obtained from microwave abs. intensity measurements and ab initio MO calcs. Rovibrational band information available for HCN-HF also permits evaluation of thermal functions of dimer formation.

C.A. 1988, 108, NY

HCN...HF

DM 28920

1987

13 Б1250. Определение энергий диссоциации и термодинамических функций образования водородной связи с применением ИК-фурье спектроскопии высокого разрешения. Determination of dissociation energies and thermal functions of hydrogenbond formation using high resolution FTIR spectroscopy. Wofford B. A., Eliades M. E., Lieb S. G., Bevan J. W. «J. Chem. Phys.», 1987, 87, № 10, 5674—5680 (англ.)

Do
Описан метод определения энергий диссоциации в газ. фазе с применением ИК-фурье спектрометра (разрешение $0,005 \text{ см}^{-1}$). Для комплекса HCN...HF определены из измерений при 233 и 243 К значения $D_0=20,77$ и $D_e=28,77$ кДж/моль, хорошо согласующиеся с прежними данными, полученными из микроволновых спектров и квантовохим. неэмпирич. расчетов. Для диапазона т-р 100—298 К рассчитаны термодинамич. ф-ции Н-комплекса, составляющие для 298 К: $\Delta U^0=20,1$; $\Delta H=22,6$; $\Delta G=59,4$ и $\Delta S=-0,1235$.

Б. Локшин

X. 1988, 19, N 13

$N(CH_2FCN)$ см. 28976 1987

8 Л181. Микроволновые и миллиметровые спектры монофторацетонитрила- $^{15}N(CH_2FC^{15}N)$. Вклад в молекулярную структуру. Microwave and millimeterwave spectrum of monofluoracetonitrile- $^{15}N(CH_2FC^{15}N)$. A contribution to molecular structure. Zerbe H., Guarnieri A. «Z. Naturforsch.», 1987, A42, № 11, 1275—1278 (англ.)

Изучен вращательный спектр молекулы ^{15}N -фторацетонитрила в основном колебательном состоянии в области 8—150 ГГц. Зарегистрировано 123 перехода, отвечающих вращательным квантовым числам от 1 до 17. Полученные данные обработаны с помощью эффективного вращательного гамильтониана, записанного с точностью до секстичных членов в s -редукции. Найдены значения 12 вращательных постоянных, которые использованы для уточнения r_0 -структуры молекулы. Определены 5 геометрич. параметров, остальные параметры перенесены из других молекул и фиксированы.

Е. А. Ж.

ф. 1988, 18, № 8

CH₂ FCN

(Dm 28976)

1987

108: 46106r Microwave and millimeterwave spectrum of monofluoroacetonitrile-nitrogen-15 (CH₂FC¹⁵N). A contribution to molecular structure. Zerbe, H.; Guarnieri, A. (Abt. Chem. Phys., Inst. Phys. Chem., D-2300 Kiel, Fed. Rep. Ger.). *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* 1987, 42(11), 1275-8 (Eng). The microwave and millimeter-wave spectrum of CH₂FC¹⁵N in the ground vibrational state were investigated at 8-150 GHz. The measured transitions were fitted to a Hamiltonian 3 rotational consts., 5 quartic, and 7 sextic centrifugal distortion consts. in the sym. top limit of B.P. van Eijck (1974)-V. Typke (1976) and in the s-redn. of J.K. Watson (1977). The rotational consts. were used to improve the calcd. ro-structure of CH₂FC¹⁵N.

(yb cackmp)

C.A. 1988, 108, N6