

C^o F₃ NO₂



CF₃NO₂

CBr₃NO₂

Структура

2Б38. Определение молекулярных структур CF₃NO₂ и CBr₃NO₂ электронографическим методом. Karle I. L., Karle J. Determination of the molecular structures of CF₃NO₂ and CBr₃NO₂ by electron diffraction. «J. Chem. Phys.», 1962, 36, № 8, 1969—1973 (англ.)

Электронографически сектор-микрофотометрич. методом исследованы мол. структуры CF₃NO₂ (I) и CBr₃NO₂ (II) в парах. При расшифровке электронограмм методом радиального распределения и методом последовательных приближений получены следующие результаты. В парах I присутствуют два поворотных изомера типа этана (если учитывать одно незанятое место вокруг ядра азота) с шахматной и затененной конфигурациями ядер в соотношении 2:1. Группа CNO₂ неплоская, причем угол γ между каждой из связей N—O и плоскостью, в которой расположена центральная связь C—N, составляет $9^\circ 35' \pm 1^\circ$. Для молекулы I найдены следующие значения межъядерных расстояний ($\text{\AA}$), среднеквадратичных амплитуд колебаний (в скобках, $\text{\AA}$) и валентных углов: N—O $1,21 \pm$

ближ.

1. 1963.2.

$\pm 0,01$ ($0,050 \pm 0,005$); C—N $1,56 \pm 0,02$; C—F $1,325 \pm 0,005$ ($0,050 \pm 0,005$); O—O $2,21 \pm 0,01$ ($0,067 \pm 0,007$); C—O $2,30 \pm 0,01$ ($0,067 \pm 0,007$); N—F $2,35 \pm 0,01$ ($0,067 \pm 0,007$); F—F $2,17 \pm 0,01$ ($0,057 \pm 0,007$); O—F $2,57 \pm 0,015$ ($0,084 \pm 0,01$), O—F $2,88 \pm 0,015$ ($0,084 \pm 0,01$), O—F $3,38 \pm 0,015$ ($0,084 \pm 0,01$) (шахматная конфигурация ядер, соответствующие расстояния O—F для затененной конфигурации ядер равны 2,48, 3,04 и 3,31); $\angle FCF$ 110° ; $\angle FCN$ 109° ; $\angle ONO$ 132° , $\angle CNO$ 112° . В парах II присутствует лишь один поворотный изомер с шахматной конфигурацией ядер. Группа CNO_2 также неплоская, причем угол $\gamma = 8^\circ 33' \pm 1^\circ$. Для молекулы II найдены следующие значения межъядерных расстояний (А), среднеквадратичных амплитуд колебаний (в скобках, А) и валентных углов: N—O $1,22 \pm 0,01$ ($0,050 \pm 0,005$); C—N $1,59 \pm 0,02$; C—Br $1,92 \pm 0,007$ ($0,056 \pm 0,005$); O—O $2,24 \pm 0,02$ ($0,070$); C—O $2,33 \pm 0,02$ ($0,070$), N—Br $2,86 \pm 0,01$ ($0,062 \pm 0,007$); Br—Br $3,15 \pm 0,01$ ($0,089 \pm 0,007$); O—Br $2,88 \pm 0,01$ ($0,069 \pm 0,007$); O—Br $3,31 \pm 0,015$ ($0,069 \pm 0,007$); O—Br $3,92 \pm 0,015$ ($0,069 \pm 0,007$); $\angle BrCBr$ $110^\circ 18'$; $\angle BrCN$ $108^\circ 18'$; $\angle ONO$ 134° ; $\angle CNO$ $110^\circ 40'$.

В. Спиридонов

11962

CF₃NO₂
CBr₃NO₂

/ 12 В103. Определение молекулярной структуры CF₃NO₂ и CBr₃NO₂ методом дифракции электронов. Karlé I. L. Karlé J. Determination of the molecular structures of CF₃NO₂ and CBr₃NO₂ by electron diffraction. «J. Chem. Phys.», 1962, 36, № 8, 1969—1973 (англ.)

Возможны четыре различные конформации молекулы CX₃NO₂ с заторможенным вращением, отличающиеся относит. расположением групп CX₃ и NO₂ и строением самой нитрогруппы. Для определения их строения применен метод дифракции электронов с использованием количеств. метода секторного микрофотометра. Кривые интенсивности и радиального распределения вычислены для каждой из возможных конформаций обеих молекул, включая и случай свободного вращения. Сопоставление этих кривых с экспериментальными позволило установить, что молекула бромопикрина имеет свернутую конформацию, аналогичную конформации этановых соединений, а молекула фторопикрина существует в свернутой и затменной конформациях. Составлена

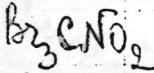
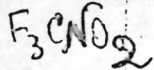
ф. 1962. 12В

см. м/об.

таблица всех найденных межатомных расстояний, средних квадратичных амплитуд колебаний и валентных углов. Длина связи C—N в бромо- и фторопикрине равна 1,59 и 1,56 Å. Углы ONO равны 134° и 132°. Строение нитрогруппы почти такое же, как и молекулы NO₂. Группа —CNO₂ неплоская. Высота потенц. барьера внутреннего вращения оценена в 3 ккал/моль.

М. Ковнер

1963



cf. yu yu

Electron-diffraction studies and excitation processes in molecules. J. Karle. *Rept. NRL (Naval Res. Lab. (U.S.)) Progr.* April, 1963, 1-12. In electron-diffraction methods, exptl. sepn. can be made of electrons undergoing elastic collisions from those involving electron energy losses and mol. excitations. The app. of Swick (CA 55, 12949e) was modified. The electrons are emitted from a hot filament and are accelerated to 40 k.e.v. in a vacuum of $\leq 10^{-4}$ mm. Hg. The sample gas is injected perpendicular to the electron beam between the focussing lens and the photographic plate, and a diffraction pattern is obtained in a fraction of a sec. The gas jet is caught in a cold trap after having crossed the electron beam. The radial distribution curve for benzene shows 3 different C-C distances and C-H distances. For unstable compds., such as F_3CNO_2 and Br_3CNO_2 , the C-N distances are $\sim 10\%$ longer than in other compds. and the CNO_2 atoms are nonplanar. Shortened chem. bonds as in Freon are correlated with chem. stability. In the

C.A. 1963. 59.3

2173 gh - 2174a

picryl halides, the potential barrier hindering rotation of the CF₃ group is much weaker for the CBr₃ group. In Cl₃CCCl₃, the barrier for rotation about the C-C bond is ~10,000 cal./mole, and in F₃CCF₃ it is ~4000 cal./mole. In Cl₃SiSiCl₃, the barrier hindering rotation about the SiSi bond is ~1000 cal./mole. The gas-collision energy losses of the electrons are only a few e.v. The limit of resolution of the app. is 0.3 v. Some results for Br₂, CCl₄, and C₆H₆ are discussed. These results were obtained by modifying an electron-diffraction app. to separate out inelastic scattering. The results are compared to theory, and equations are developed; the exptl. points fall close to the theoretical curves.

Manfred Mannheimer

1901

1953

CF₃NO₂; CBr₃NO₂ (P. L)

Maile I.L., Maile J.

Determination of the molecular structures of CF₃NO₂ and CBr₃NO₂ by electron diffraction. "J. Chem. Phys.", 1952, 36, N 8, 1969-1973 (англ.)

РХ., 1063, 2, Б33

Ю

CNF₃O₂

CF₃NO₂
C.F. Boggs

1965

Electron diffraction of trifluoronitrosomethane. M. I. Davis, J. E. Boggs, D. Coffey, Jr., (Univ. of Texas, Austin), and H. P. Hanson. *J. Phys. Chem.* 69(11), 3727-30(1965)(Eng). The mol. structure of trifluoronitrosomethane was detd. by gas-phase electron diffraction. The predominant conformation is eclipsed. The principal structure parameters are: $r(\text{C-F}) = 1.321 \pm 0.004$ A., $\angle \text{FCF} = 111.9 \pm 0.4^\circ$, $r(\text{C-N}) = 1.55 \pm 0.01$ A., $r(\text{N-O}) = 1.171 \pm 0.008$ A., $\angle \text{CNO} = 121.0 \pm 1.6^\circ$. The fact that the C-N bond is appreciably longer than the value ob-

served in amines is consistent with the results of investigations of certain other nitro and nitroso compds. It would appear that many of the structural features of this compd. are consistent with an appreciable shift of charge in the direction of the F atoms. The C-N bond direction differs from the CF₃ axis by $\sim 1^\circ$.

RCKG

C. A. 1965. 63. L3
17171h - 17172a

В 90 - М 1169 - 1У

1968

CF₃NO₂микро-
волновый
спектр
(ш)

4 Д446. Микроволновый спектр и барьер внутренне-
го вращения в трифторнитрометане. Tolles W. M.,
Handelman Eileen Tannenbaum, Gwinn
William D. Microwave spectrum and barrier to inter-
nal rotation in trifluoronitromethane. «J. Chem. Phys.»,
1965, 43, № 9, 3019—3024 (англ.)

Наблюден мироволн. спектр CF₃NO₂ для переходов
от J=1→2 до J=4→5. Дана интерпретация 35 линий и
измерен эффект Штарка для 3 линий этих переходов.
Из штарковского расщепления для перехода 4→5 опре-
делены барьер внутреннего вращения ($74,4 \pm 5$ кал/моль)
и дипольный момент ($1,44 \pm 0,03$ ед. Дебая).

CF₃NO₂

ф. 1966. 12

Microwave spectrum and barrier to internal rotation in trifluoromethane. W. M. Tolles (U.S. Naval Postgraduate School, Monterey, Calif.), Eileen Tannenbaum Handelsman, and William D. Gwinn. *J. Chem. Phys.* 43(9), 3019-24(1965)(Eng). The microwave spectrum for CF_3NO_2 was observed for the $J = 1 \rightarrow J = 2$ through the $J = 4 \rightarrow J = 5$ transitions. Some 35 lines in these transitions are assigned, and the Stark effects for 3 of these were studied quant. and interpreted. A discrepancy in the Stark effect of a $4 \rightarrow 5$ transition can be accounted for by adjusting properly the 6-fold barrier to internal rotation. The parameters used to obtain the best fit for the spectrum are the following: $B + C = 4917.4 \pm 0.4$, $B - C = 453.9 \pm 5$, $A(\text{NO}_2) = 13,205 \pm 150$, $A(\text{CF}_3) = 5700$ Mc./sec. (assumed), $V_6 = 780,000$ Mc./sec. $= 74.4 \pm 5$ cal./mole. The dipole moment obtained from the Stark-effect measurements is 1.44 ± 0.03 D.
RCJQ

1965

11-6914-11
B90-1169-11

CF_3NO_2
(u.b. exp)
 V_0

C.A. 1965. 63.13

17340a

ВФ-1169-IV

1968

CF₃NO₂

(м.п.

И.О.)

2 Б177. Микроволновый спектр и барьер внутреннего вращения в трифторнитрометане. Tolles W. M., Handel Eileen Tannenbaum, Gwinn William D. Microwave spectrum and barrier to internal rotation in trifluoronitromethane. «J. Chem. Phys.», 1965, 43, № 9, 3019—3024 (англ.)

Исследован микроволновый спектр CF₃NO₂ для всех переходов от $J=1 \rightarrow J=2$ до $J=4 \rightarrow J=5$. Дано отнесение для 35 линий, а для 3 из них исследовано штарковское расщепление. Получены след. значения вращательных постоянных (в Мгц): $B+C=4917,4 \pm 0,4$; $B-C=453,9 \pm 5$; $A(\text{NO}_2)=13\,205 \pm 150$. Определена величина барьера внутреннего вращения относительно связи CN: ν_6 74,4 кал/моль. Дипольный момент, полученный на основании измерений штарковского расщепления, равен $1,44 \pm 0,03$ D.

И. Милевская

CNF₃O₂

X. 1967. 2

1966

11-2971M-1264-12
1392-211264-12

Valence force field of CX_3YZ_2 and the vibrational spectra of CF_3NO_2 , CCl_3NO_2 , and CBF_3NO_2 . Alexander H. Castelli (Propellants Lab., Picatinny Arsenal, Dover, N.J.), Ann Palm, and Chester Alexander, Jr. *J. Chem. Phys.* 44(4), 1577-84 (1966)(Eng). Sets of valence-type potential-energy consts. for CF_3NO_2 , CCl_3NO_2 , and CBF_3NO_2 were detd. by using a min. of 98% agreement between each calcd. and observed vibrational frequency as a criterion, by imposing constraints inferred from data on other mols. and by maintaining a consistency expected from the related nature of these 3 mols. C_{2v} symmetry was used to factor the secular equations. The sensitivity of the potential energy consts. to variations in the structure of the CNO_2 framework is examd. The applicability of a relation proposed previously between the electronegativity of the CX_3 group, changes in the ONO angle, and the strengths and s-orbital character of the NO bonds is examd. An empirical relation, $\Delta\omega = 74.0 \epsilon$, is suggested by the behavior of the NO_2 symmetric deformation frequency with changes in the electronegativity of the halogen atoms.

RCJQ



CF_3NO_2
 CCl_3NO_2

CBF_3NO_2

Ref: 1002

+ 2 mols

C. A. 1966
64.8

10584 ac

1966

V_i (CF_3NO_2 , CCl_3NO_2 , CBr_3NO_2)

Castelli A., Palm A., Alexander Ch.

J.Chem.Phys. 1966, 44, N 4, 1577-1584

Valence force field of CX_3YZ_2 and the
vibrational spectra of CF_3NO_2 ,

CCl_3NO_2 and CBr_3NO_2

PX., 1966, 175126

J

F

1974

CNO₂

Фз Масс-спектрометрическое исследование процессов фотолитического разложения тетраметилметана и его галогенпроизводных.

Готанов В.К., Митин М.М.

"Химия высоких энергий" 1974, 8,
N3, 286-287.



х. 1974 N17.

(см. C(NO₂)₄; III)

50423.7307
Ch, Ex-C, TC

22009

1974

CF_3NO_2

* 4-8659

Viz1 B., Cyvin B.N., Cyvin S.J.

Mean amplitudes of vibration for
 CH_3NO_2 , CF_3NO_2 , CCl_3NO_2 , and CBr_3NO_2 .

"Acta chim.Acad.sci.hung.", 1974(1975),
83, N 3-4, 303-308

(англ., рез. рус.)

0344 пик

(см. CH_3NO_2 ; III)

330 332

ВИНИТИ

от тиски 3196

1975

 CF_3NO_2

1) 16 Б79. Внутреннее вращение в молекулах с тяжелыми волчками и низкими барьерами: расчет уровней энергии. Ogata Teruhiko. Internal rotation in low barrier, heavy-top molecules: calculation of energy levels. «J. Mol. Spectrosc.», 1975, 54, № 2, 275—284 (англ.)

Внутренн.
вращение

Разработан алгоритм расчета уровней энергии внутреннего вращения в молекулах с низкими барьерами и тяжелыми волчками, такими как CF_3NO_2 или SiF_3BF_2 . Отмечено, что трудности расчета микроволновых спектров подобных молекул (торсионных собственных значений и ф-ций, вращат. уровней и собственных ф-ций, частот переходов и их относит. интенсивностей, а также коэф. Штарка) обусловлены низкими значениями приведенного барьера (s). Между тем высота 6-кратного барьера может быть достаточно большой ($74 \pm \pm 5$ кал/моль в CF_3NO_2), однако значение s снижается

X 1975 N16

+1

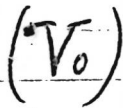
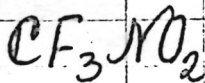
X

из-за большой массы волчка. Анализ основан на простейшем варианте метода внутренних осей, т. е. предполагалось, что ось внутреннего вращения совпадает с одной из главных осей. Показано, что для этого случая матрицу энергии удастся факторизовать с учетом торсионных и торсионно-вращат. членов взаимодействия в гамильтониане. Факторизация существенно облегчает расчет высоких J -уровней и позволяет использовать МНК при обработке данных микроволновых спектров. На основе предложенного алгоритма составлена программа для ЭВМ, позволяющая рассчитывать уровни энергии и др. параметры спектров молекул с 6-кратными барьерами вращения промежут. величины (порядка нескольких десятков кал/моль).

Емил

В. Г. Дашевский

omnuck 3196 1975



177331c Internal rotation in low barrier, heavy-top molecules. Calculation of energy levels. Ogata, Teruhiko. Dep. Phys. Chem., Univ. Bristol, Bristol, Engl.). *J. Mol. Spectrosc.* 1975, 54(2), 275-84 (Eng). A computer program was written in FORTRAN IV for calcg. the energy levels for internal rotation in a low-barrier heavy-top mol., such as CF_3NO_2 . Mols. of this type are expected to exhibit microwave spectra of intermediate barrier type because the presence of a heavy internal-top increases the reduced barrier height. The treatment is based on the simplest internal-axis method of an asym-top mol., i.e., where the internal rotation axis coincides with 1 of the principal axes. The energy matrix can be factorized into the eigenstates of the torsion and torsion-rotation interaction Hamiltonian. This factorization greatly facilitates the calcn. of high- J levels and the application of a least-squares fitting technique to obsd. microwave spectra. The output of the program gives the torsional eigenvalues and eigenfunctions, the rotational levels and eigenfunctions, transition frequencies together with relative intensities, and 1st-order Stark coeffs. This program can be applied to all ranges of barrier height, esp. for an intermediate barrier case.

C.A. 1975. 82. N26

CF₃NO₂

1976

88: 81276m Evaluation of the precision of various methods for calculating microwave spectra of molecules with internal rotation of a methyl group or its analog. Natanzon, G. A. (USSR). *Tezisy Dokl. - Simp. Mol. Spektrosk. Vys. Sverkhvys. Razresheniya*, 3rd 1976, 105-7 (Russ). Edited by Lopasov, V. P. Akad. Nauk SSSR, Sib. Ofd., Inst. Opt. Atmos.: Tomsk, USSR. The accuracy of various methods for calcg. the microwave spectra of mols. with internal rotation of the Me group or its analog was tested for PhMe, fluorotoluene, PhSiH₃, 4-methylpyridine, 5-methylpyridine, and CF₃NO₂.

M.N.

C.A., 1978, 88, N12

CF₃NO₂

1993

119: 279319e Vibration-internal rotation coupling in trifluoromethane. Tolles, W. M. (Naval Res. Lab., Washington, DC 20375-5321 USA). *J. Chem. Phys.* 1993, 99(8), 5718-22 (Eng). The barrier to internal rotation for CF₃NO₂ has previously been detd. in the early 1960s by two independent methods (1) electron diffraction; and (2) rotational microwave spectroscopy. These two methods have indicated the barrier to rotation to be 3 kcal/mol and 74 cal/mol, resp. This discrepancy has not been resolved in 25 yr. In an attempt to explain this discrepancy, a model has been developed to incorporate the effects of coupling between the internal rotation motion and the vibration of the NO₂ group. This coupling appears to be present based on symmetry considerations and based upon geometries obtained from electronic calcs. of the mol. Both electron diffraction radial distribution curves and rotational microwave spectra are simulated and compared with exptl. data. A surprising result indicates that the coupling between internal rotation and the vibrational motions may be strong, but minimally visible in the rotational spectrum. Such coupling can introduce interat. correlation which affects the appearance of diffraction expts., yet is not apparent in microwave spectra. This model is consistent with the behavior obsd. by the two methods, and is offered as the explanation for the otherwise contradictory interpretations.

(V₀, vacuum)

C. A. 1993, 119, N 26

1996

F: CF₃NO₂

P: 3

97.13B171. Динамика внутреннего вращения трифторнитрометана и родственных соединений. [Неэмпирическое исследование методом МП2].
Internal rotation dynamics of trifluoronitromethane and related compounds /

Stephenson Ernest H., Macdonald John N. // J. Mol. Struct. - 1996. - 376. -
С. 39-49. - Англ.

РМХ 1997