

C-P-F

C 1678

2009

P(CF₃)₃, As(CF)₃, Sb(CF₃)₃ (Z_{ij}, L)¹⁹⁵⁴

Bowen H.J.M.

Trans. Faraday Soc., 1954, 50,
N 377, 463-470.

The structures of some ...

C₃PF₉

J

1960

5В233. Спектры F^{19} фторидов фосфора (V). Mahler W., Muettterties E. L. F^{19} spectra of phosphorus (V) fluorides. «J. Chem. Phys.», 1960, 33, № 2, 636 (англ.).— На частоте 56,4 Мгц получен спектр F^{19} для CF_3PF_4 , состоящий из двух пар перекрывающихся квадруплетов. Сложность спектра обусловлена тем, что фторы групп CF_3 и PF_4 оказываются неэквивалентными, а константы непрямой спин-спиновой связи (J) — большими величинами химич. сдвига. Величины $J(PF)$, $J(F_P, F_C)$ и $J(F_C)$ найдены равными 1103; 12 и 170 гц. Спектр согласуется с тригональной бипирамидальной структурой (группа CF_3 в вершине). Наличие малого химич. сдвига не находит объяснения.

Н. Померанцев

ф.1961.5

8953

1961

$(PCF_3)_5$ (mol.str.)

Spencer C.J., Lipscomb W.N.

Acta crystallogr., 1961, 14,
N 3, 250-256

The molecular and ...

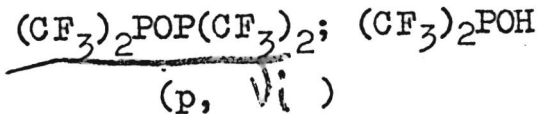
J

$C_5P_5F_{15}$



9651

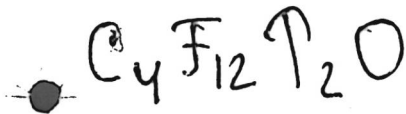
1962



Griffiths J.E., Burg A.B.
J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84,
N 18, 3442-50

Oxyden chemistry of the ...

J



(PCF₃)₄

спектр
структура

а. 1962. 25

23Б322. Молекулярная и кристаллическая структура (PCF₃)₄. Palenik Gus J., Donohue Jerry. The molecular and crystal structure of (PCF₃)₄. «Acta crystallogr.», 1962. 15, № 6, 564—569 (англ.).—Проведено рентгенографич. исследование (метод Вейсберга, λ Cu-K α) (PCF₃)₄. Параметры тетрагон. решетки: a 10,100, c 6,397 Å, $Z = 2$, ф. гр. $P4_2/nmc$. Координаты атома P найдены из (xy) - и $(0,152; 0,152, z)$ -сечений межатомной функции. Структура получена из трехмерного распределения электронной плотности и уточнена до $R = 0,08$ трехмерным методом наименьших квадратов с введением индивидуального анизотропного температурного фактора. Вычисления выполнены на электронной машине SWAC. Окончательные координаты атомов: P x 0,1475, z —0,0529; C 0,2536, 0,1859, F₍₁₎ 0,1943, 0,3706; F₍₂₎ x 0,3304, y 0,1048, z —0,1851. Расстояние P—P составляет 2,21 Å, что хорошо согласуется с ранее полученными данными для P₄, P₂J₂, P₄S₅, P₄S₃ и ряда других соединений. Межатомное расстояние P—C 1,867 Å несколько больше, чем среднее значение длин связей P—C в [(CH₃)₂·PBN₂]₃ (РЖХим, 1956, № 22, 70972), однако это различие, как считают авторы, не имеет особого значения. Длины двух свя-

1962

Вор-8570-IV

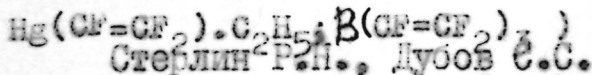
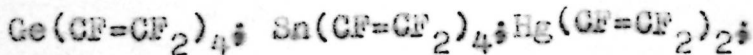
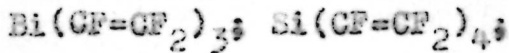
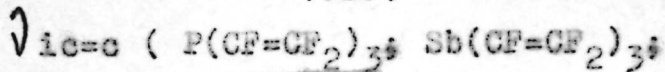
ссылка

зей С — F составляют соответственно 1,326 и 1,313 Å и также лишь незначительно отличаются друг от друга. Четырехчленное кольцо P_4 неплоское и имеет углы $84,7^\circ$.

. А. Левин

10201

1962

Стерлин² Р.Н., Дубов Е.С.

И. Всес. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева,

1962, 7, № I, 117-118

РХ., 1962, 2Ф 80

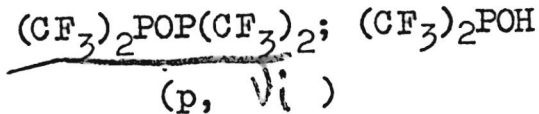
P₃C₆F₉

Есть оригинал.

10

9651

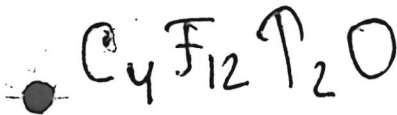
1962



Griffiths J.E., Burg A.B.
J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84,
N 18, 3442-50

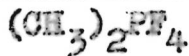
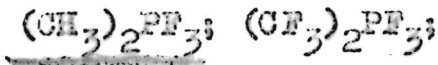
Oxyden chemistry of the ...

J



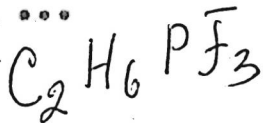
1963

9780

(str., *racem. enantiomer*)Muetterties E.L., Mahler W., Schmutz:
ler R.

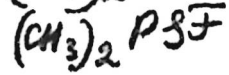
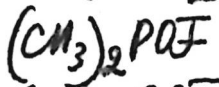
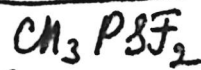
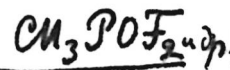
Inorgan. Chem., 1963, 2, 613-618

Stereochemistry of ...



J

P-соединения



C-P-F

1963

8 В39. Химия соединений фосфора со фтором. I. Фториды фосфоновой и фосфиновой кислот. Schmutzler R. Phosphorus-fluorine chemistry I. Fluorides of phosphonic and phosphinic acids. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1963, 25, № 4, 335—348 (англ.)
Синтезированы соединения RPOF_2 (I), RPSF_2 (II), R_2POF (III) и R_2PSF (IV), где $\text{R} = \text{CH}_3$, ClCH_2 , C_2H_5 , $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$, цикло- C_6H_{11} , C_6H_5 , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4$ и ClC_6H_4 для I; CH_3 , ClCH_2 , C_2H_5 , $n\text{-C}_4\text{H}_9$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$ для II; CH_3 и C_6H_5 для III; CH_3 и C_6H_5 для IV. CH_3POF_2 и CH_3PSF_2 получены при р-ции CH_3PCl_2 с KSO_2F . При р-ции $\text{ClCH}_2\text{PCl}_2$ с KSO_2F образуется $\text{ClCH}_2\text{PCl}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{POF}_2$ с примесью ClCH_2PF_2 . Описаны и обсуждены ИК-спектры поглощения и спектры ЯМР ряда изученных соединений. Ю. Харитонов

+3
ИКС

$\text{CPF}_2\text{H}_2\text{O}$ (1690)

2.1965.8



BP M 1323 - 11

1965

CH₃PF₄ , (CH₃)₂PF₃ (Структура, 7x-y, LX42)

Bartoll S., Hansen K.W.

Inorgan.Chem., 1965, 4, N 12, 1777-1782

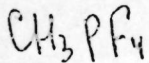
Structure and bonding in CH₃PF₄ and
(CH₃)₂PF₃. An electron diffraction study

PX., 1966, 14 52

J

ЕСТЬ ОРИГИН.

1965



Колеб.
спектры,
структура

8 Д279. Стереохимия фторофосфоранов. I. Колебательные спектры и молекулярная структура метилтетрафторофосфорана, CH_3PF_4 . Downs A. J., Schmutzler R. Stereochemistry of fluorophosphoranes. I. The vibrational spectrum and molecular structure of methyltetrafluorophosphorane, CH_3PF_4 . «Spectrochim. acta», 1965, 21, № 11, 1927—1939 (англ.)

Исследованы ИК-спектры монозамещенного фторофосфорана CH_3PF_4 (I) в газообразном и спектры комб. рас. в жидком состояниях с целью выяснения его молекулярной структуры. На основании полученных данных выбрана одна из возможных моделей молекулы I с симметрией C_{2v} и произведено отнесение измеренных колебательных спектров.

А. Макушенко

ф. 1966. 370

1965

CH₃PF₄
 CH₃PF₄
 u g p p p

Stereochemistry of fluorophosphoranes. I. The vibrational spectrum and molecular structure of methyltetrafluorophosphorane, CH₃PF₄. A. J. Downs and R. Schmutzler (Univ. Newcastle-upon-Tyne, Engl.). *Spectrochim. Acta* 21(11), 1927-39(1965)(Eng). The vapor-phase ir and liquid-state Raman spectra of the mono-substituted fluorophosphorane, CH₃PF₄, are recorded. Analysis of the spectra is complicated by the facts that (1) the CH₃PF₄ mol. is nearly a spherical top, and (2) replacement of a F atom in PF₅ by Me has comparatively little effect on the magnitudes of the principal moments of inertia of the mol., irrespective of the position of substitution. Nevertheless, on the strength of such details as the no., positions, and intensities of the vibrational bands and the infrared band contours, the mol. is established as having essentially C_{2v} symmetry, with the Me group assuming an equatorial position in a trigonal bipyramidal framework. This conclusion is completely consistent with earlier F magnetic resonance measurements and also provides further support for the view that in substituted fluorophosphoranes the F atoms show a preference for axial sites.

RCSQ

C. A. 1966. 64.1
 159 cd

$\text{CH}_3\text{F}_4\text{P}$

Hansen K. W.

1965

U.S. At. Energy Comm. IS-T-4
сир. 48

Исследование диссоциации
электронов PF_5 и PF_4CH_3

$(\text{с.ч. } \text{PF}_5) \text{ III}$

1966

Structure and bonding in CH_3PF_4 and $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$. An electron diffraction study. L. S. Bartell and Kathryn W. Hansen (Iowa State Univ., Ames). *Inorg. Chem.* 4(12), 1777-82(1965) (Eng). MePF_4 and Me_2PF_3 were distorted trigonal bipyramids with Me groups occupying equatorial positions and with axial P-F bonds longer than equatorial. The principal structural parameters observed for MePF_4 were $r_o(\text{PF})_{eq} = 1.543 \pm 0.004$ A., $r_o(\text{PF})_{ax} = 1.612 \pm 0.004$ A., $r_o(\text{PC}) = 1.780 \pm 0.005$ A., $r_o(\text{CH}) = 1.099 \pm 0.031$ A., $\angle \text{F}_{ax}\text{PC} = 91.8 \pm 0.4^\circ$, and $\angle \text{F}_{eq}\text{PC} = 122.2 \pm 0.9^\circ$. For Me_2PF_3 the parameters were $r_o(\text{PF})_{eq} = 1.553 \pm 0.006$ A., $r_o(\text{PF})_{ax} = 1.643 \pm 0.003$ A., $r_o(\text{PC}) = 1.798 \pm 0.004$ A., $r_o(\text{CH}) = 1.107 \pm 0.012$ A., $\angle \text{F}_{ax}\text{PF}_{eq} = 89.9 \pm 0.3^\circ$, and $\angle \text{F}_{eq}\text{PC} = 118.0 \pm 0.8^\circ$. Root-mean-sq. amplitudes of vibration was detd. The mols. show a striking similarity to their analogs SF_4 and ClF_3 . The stereochemistry and bonding trends agree with a bonding formulation proposed by Rundle which neglects d orbitals (CA 58, 8416a; 59, 2177d; 60, 12676e).

RCHH

CA 1966, 67, 3
2754 d

CH_3PF_4
 $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$
C. H. Hansen

CF₃PF₄

[BQP - M 1861 - IV]

[1966]

Cohen E.A.

mod.
nocu.

Diss. Abstr., 1966, B27(4)
1109

Symmetry analysis...

1966

 CH_3POF_2
= 3 - m $\text{CPF}_2\text{H}_3\text{O}$

N1690

13 Б229. Колебательные спектры фосфорорганических соединений. II. Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния CH_3POF_2 и CH_3POFCl . Durrig J. R., Mitchell B. R., DiYorio J. S., Block F. Vibrational spectra of organophosphorus compounds. II. Infrared and Raman spectra of CH_3POF_2 and CH_3POFCl . «J. Phys. Chem.», 1966, 70, № 10, 3190—3198 (англ.)

Исследованы ИК-спектры в газообразном и жидком состояниях CH_3POF_2 (I) и CH_3POFCl (II) в области 4000—250 см^{-1} . Спектры КР жидких I и II измерены в поляризованном свете. Подробно обсуждается отнесение частот колебаний I и II, при этом использованы данные по поляризации линий КР и контуры полос в ИК-спектрах. Полученные результаты (представлены в виде таб-

x. 1967. 13

X

лиц) сопоставлены с отнесением колебаний в спектрах родственных соединений таких, как CH_3POCl_2 . Колебания групп CH_3 дает в спектрах ряд характерных полос. Отмечаются некоторые затруднения в отнесении полос кол. P-O в спектрах КР, которые попадают в область сим. деф. кол. групп CH_3 . Вал. кол. P-F дают полосы в области 878—855, P-Cl 546, P-C 755 см^{-1} . Сообщ. I см. РЖХим, 1966, 4Б239.

Е. Матросов

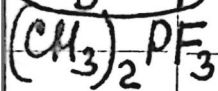
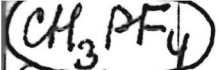
CH₃POF₂
2

1968

Vibrational spectra of organophosphorus compounds. II. Infrared and Raman spectra of CH₃POF₂ and CH₃POFCl. J. R. Durig, B. R. Mitchell, J. S. DiYorio (Univ. of South Carolina, Columbia), and F. Block. *J. Phys. Chem.* 70(10), 3190-8(1966) (Eng); cf. *CA* 63, 2536h. The ir spectra of gaseous and liquid CH₃POF₂ and CH₃POFCl have been recorded from 4000 to 250 cm.⁻¹ The Raman spectra of the liquids have been recorded and depolarization values measured. Assignment of the fundamentals based on position, depolarization values, and band contours is given. Comparison of the spectra to that of the CH₃POCl₂ mol. was made and is discussed. RCKG

17912f

18

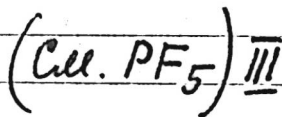


comp - pa

Gillespie R. J.

1966

Inorgan. Chem.,
5, N9, 1634



1967

 $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$

м. н.

Vi

M-2395

структура

18 Б250. Стереохимия фторфосфоранов. II. Колебательные спектры и молекулярные структуры диметилтрифторфосфорана $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ и триметилдифторфосфорана $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$. Dowds A. J., Schmutzler R. Stereochemistry of fluorophosphoranes. II. The vibrational spectra and molecular structures of dimethyltrifluorophosphorane $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ and trimethyldifluorophosphorane, $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$. «Spectrochim. acta», 1967, A 23, № 3, 681—701 (англ.)

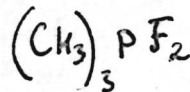
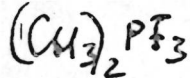
Исследованы ИК-спектры ($4000-200 \text{ см}^{-1}$) газообразных и спектры КР ($3100-50 \text{ см}^{-1}$) жидких диметилтрифторфосфорана (I) и триметилдифторфосфорана (II). Приведены метод синтеза и физ. св-ва I и II, включая данные по спектрам ЯМР на ядрах H^1 и P^{31} . Спектральные данные указывают, что I и II имеют строение тригональной бипирамиды. Для I спектры лучше согласу-

X. 1967. 18.

X

ются со структурой с симметрией C_{2v} , в к-рой атомы фтора занимают одно экваториальное, положение и 2 аксиальных. Для II лучше соответствует структура с симметрией D_{3h} . В этой молекуле все метильные группы занимают экваториальное положение, а атом фтора — аксиальное. Рассмотрены спектроскопич. и стереохим. закономерности в ряду фторфосфоранов: $PF_5CH_3PF_4$, I и II. Определены основные моменты инерции этих соединений. Колебательные спектры фторфосфоранов сохраняют ряд общих черт, связанных со структурным подобием их молекул. Так, два a_1' скелетных колебания симметричных (D_{3h}) молекул PF_5 и II могут быть идентифицированы в спектрах несимметричных (C_{2v}) молекул CH_3PF_4 и I, причем оба колебания характеризуются двумя интенсивными поляризованными линиями в спектрах КР в области $820-500\text{ см}^{-1}$. С увеличением числа метильных групп в молекулах фторфосфоранов, все частоты вал. кол. монотонно уменьшаются. Стереохим. поведение метильной группы в метилфторфосфоранах напоминает поведение свободной электронной пары в системах SF_4 , ClF_3 и ICl_2^- . Преимущественно экваториальное положение метильных групп в молекулах со структурой тригональной бипирамиды может быть объяснено на основе чисто стерич. взаимодействий, или из того, что связь P—C имеет большей S-характер, чем полярная связь P—F. Связи в молекулах фторфосфоранов удобнее рассматривать, исходя из участия $3d$ -орбит фосфора, несмотря на имеющиеся крит. замечания по этому вопросу. В кач-ве возможного приближения полагают, что экваториальная связь имеет в основном sp -характер, аксиальная — pd_{z^2} -характер. Сообщ. I см. РЖХим, 1966, 11Б129.

Е. Матросов



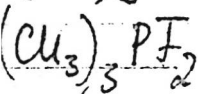
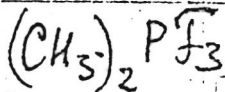
~~№~~ M-2395 1987

↓ 9 Д274. Стереохимия фторфосфоранов. II. Колебательные спектры и молекулярные структуры диметилтрифторфосфорана $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ и триметилдифторфосфорана $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$. Downs A. J., Schmutzler R. Stereochemistry of fluorophosphoranes. II. The vibrational spectra and molecular structures of dimethyltrifluorophosphorane

$(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ and trimethyldifluorophosphorane, $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$. «Spectrochim. acta», 1967, A 23, № 3, 681—701 (англ.)

Исследованы ИК-спектры ($4000-200 \text{ см}^{-1}$) газообразных и спектры комб. рас. ($3100-50 \text{ см}^{-1}$) жидких диметилтрифторфосфорана (I) и триметилдифторфосфорана (II). Показано, что I и II имеют строение тригональной бипирамиды. Для I спектры лучше согласуются со структурой с симметрией C_{2v} . Для II лучше соответствует структура с симметрией D_{3h} . Определены основные моменты инерции исследованных соединений. Ч. I см. РЖФиз, 1966, 8Д279.

ф. 1987. 98



M-2395

1984

99864g Stereochemistry of fluorophosphoranes. II. The vibrational spectra and molecular structures of dimethyltrifluorophosphorane Me_2PF_3 and trimethyldifluorophosphorane, Me_3PF_2 . A. J. Downs (Univ. Newcastle upon Tyne, Engl.) and R. Schmutzler. *Spectrochim. Acta, Part A* 23(3), 681-701 (1967)(Eng); cf. CA 64, 159c. The mol. structures of Me_2PF_3 , and Me_3PF_2 have been investigated by analyzing the vapor-state ir spectra ($200-4000\text{ cm}^{-1}$) and liquid state Raman spectra ($50-3100\text{ cm}^{-1}$). Of these two compds., Me_3PF_2 has not previously been described in any detail; a convenient mode of prepn. is indicated together with some phys. properties of the compd. (including 1H , ^{19}F , and ^{31}P N.M.R. data). Both the Me_2PF_3 and Me_3PF_2 appear to have a trigonal bipyramidal framework. The spectra of Me_2PF_3 are best interpreted in

vi

Spectroscopy

C.A. 1967. 66. 22

terms of a C_{2v} structure in which the fluorine atoms occupy one equatorial and the two axial sites, whereas the corresponding evidence for Me_3PF_2 strongly supports a sym. mol. with D_{3h} symmetry wherein the Me groups are all in equatorial positions and the F atoms in axial positions. Attention is focussed on some significant spectroscopic and stereochem. trends in the series PF_5 , $MePF_4$, Me_2PF_3 , Me_3PF_2 . 46 references. RCSQ

CH₃PF₄

1967

3 Д111. Колебания молекул с тригональной бипирамидальной структурой $MX_2Y_2Z_2$: пентакоординированные молекулы. XI. Holmes Robert R. Molecular vibrations of the trigonal bipyramidal model $MX_2Y_2Z_2$: penta-coordinated molecules. XI. «J. Chem. Phys.», 1967, 46, № 10, 3730—3736 (англ.)

Выполнен анализ норм. колебаний тригональных бипирамидальных молекул типа $MX_2Y_2Z_2$ с симметрией C_{2v} . Протабулированы элементы матриц кинематических и силовых коэф. в координатах симметрии для этой модели. При помощи литературных данных по частотам

9.1968. ЗЯ

7

основных колебаний вычислены силовые коэф. наиболее общего силового поля молекул CH_3PF_4 , PClF_4 и PCl_3F_2 . Обсуждается переносимость различных силовых коэф. в ряду пентакоординированных молекул. На основании результатов расчета показано, что прочность экваториальной связи $\text{P}-\text{F}$ значительно выше прочности аксиальной связи $\text{P}-\text{F}$, что согласуется с соотношением длин этих связей. Ч. X см. реф. 3D110. М. Р. Алиев

1964

 CH_3PF_4 PClF_4 PCl_2F_3

(C. A. McG.)

36523v Pentacoordinated molecules. XI. Molecular vibrations of the trigonal bipyramidal model MX_2Z_3 . Robert R. Holmes (Bell Telephone Labs., Inc., Murray Hill, N.J.). *J. Chem. Phys.* 46(10), 3730-6(1967)(Eng); cf. preceding abstr. A vibrational analysis of the trigonal bipyramidal model of C_{2v} symmetry neglecting anharmonicity is given in terms of the FG matrix system. The angular dependence of the secular equations is derived in expanded form. A normal-coordinate analysis of CH_3PF_4 , PClF_4 , and PCl_2F_3 , based on recent vibrational data provides a partial description of the potential function for this symmetry. The resulting force consts. show that equatorial P-F bonds are considerably "stronger" than axial P-F bonds in these mols.

RCIO

C. A. 1964. 67. 8

CF₃PH₂

1987

(M.B. Webb)

31832b The microwave spectrum of trifluoromethylphosphine.
Wang, Irene Yuh-Fong Mao (Univ. of Texas, Austin, Tex.).
1967, 55 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich.,
Order No. 68-4356. From *Diss. Abstr. B.* 1968, 28(10), 4034.
SNDC

u.n., V,
gen. u.n.

C.A. 1968. 69. 8

1967

 $(PCF_3)_5$

1 Б273. Псевдовращение в $(PCF_3)_5$. Wells E. J., Lee H. P. K., Peterson L. K. Pseudo-rotation in $(PCF_3)_5$. «Chem. Commun», 1967, № 17, 894—896 (англ.)

Изучены спектры ЯМР F^{19} и P^{31} циклических пентамера (А) и тетрамера (В) PCF_3 . Спектры ЯМР В не зависят от т-ры в диапазоне 0—200°. Спектры ЯМР F^{19} и P^{31} А состоят из двух мультиплетов с относительными интенсивностями 3:2 и существенно зависят от т-ры. Оценка изменения свободной энергии для обменного процесса в А дает величину около 25 ккал/моль. Предлагается несколько возможных механизмов обмена в пентамере.

Н. Сергеев

X. 1968. 11

CF₃PF₄

(u.b.)

CF₃PF₄

XIV-666

1968

64296n The geometry of CF₃PF₄ from its microwave spectrum. Edward A. Cohen and C. D. Cornwell (Univ. of Wisconsin, Madison). *Inorg. Chem.* 7(2), 398(1968)(Eng). The microwave rotational spectrum of CF₃PF₄ was studied to det. the geometry of the mol. and the barrier to internal rotation of the CF₃ group. The spectrum is consistent with that for the C_{3v} model with a 3-fold barrier to internal rotation of 5.0 ± 1.5 kcal./mole. The ground-state rotational const. and torsional frequency are 1183.026 ± 0.001 MHz. and 75 ± 14 cm.⁻¹, resp.

CJIN

C.A. 1968. 68. 14

CF₃ PF₄

ш-б.

XIV-666

1968

17 Б275. Определение структуры молекулы CF₃PF₄ из микроволнового спектра. Cohen Edward A., Cornwell C. D. The geometry of CF₃PF₄ from its microwave spectrum. «Inorgan. Chem.», 1968, 7, № 2, 398 (англ.)

Исследован МВ-спектр молекулы CF₃PF₄. Выполнен предварительный анализ спектра. Наряду с линиями основного состояния обнаружены линии возбужденных состояний крутильного колебания (вплоть до $v=5$). Определена вращательная постоянная основного состояния B ($1183,026 \pm 0,001$ Мгц) и частота крутильного колебания $\nu = 75 \pm 14$ см⁻¹. Показано, что молекула CF₃PF₄ принадлежит точечной группе C_{3v}. М. Р. Алиев

Х. 1968. 17

CF_3PF_4

XIV - 9854 1968

8 Б205. Молекулярная структура CF_3PF_4 по данным инфракрасной спектроскопии. Griffiths James E. Molecular structure of CF_3PF_4 from infrared spectroscopy. «J. Chem. Phys.», 1968, 49, № 3, 1307—1317 (англ.)

По данным ИК-спектроскопич. исследования газ. CF_3PF_4 в области $4000\text{—}33\text{ см}^{-1}$, молекула этого в-ва имеет форму тригональной бипирамиды, в к-рой группа CF_3 занимает экваториальное положение. Спектр в-ва согласуется с правилами отбора для симметрии C_{2v} , а также, возможно, для симметрии C_s . Отнесены все нормальные колебания для модели с симметрией C_{2v} . КР-спектры жидк. в-ва в области $-70^\circ\text{—}-115^\circ$ согласуются с данными ИК-спектров. Относительные интенсивности и частоты полос CF_3PF_4 коррелируют с соотв-щими ве-

структура

X. 1969. 8

личинами для структурно близкой молекулы CH_3PF_4 . Хотя не получено доказательств существования молекул с симметрией C_{3v} , нельзя исключить возможности существования таких молекул в динамич. равновесии. Совместное рассмотрение данных по микроволновым спектрам, к-рые согласуются с симметрией C_{3v} , а также данных ИК- и ЯМР-спектров указывает на существование обменного процесса, в к-ром принимают участие все атомы F, в том числе и в CF_3 -группе. По резюме

CF_3PH_2

спин

10 ДЗЗ
XIV + VII

10 ДЗЗ. Микроволновый спектр, барьер внутреннего вращения, дипольный момент и структура трифторметилфосфина. Wang Irene Y. M., Britt Chester O., Cowley Alan H., Boggs James E. Microwave spectrum, barrier to internal rotation, dipole moment, and structure of trifluoromethylphosphine. «J. Chem. Phys.», 1968, 48, № 2, 812—817 (англ.)

Измерены и отождествлены микроволн. спектры молекул CF_3PH_2 (I), CF_3PHD и CF_3PD_2 . Получены компоненты дипольного момента $\mu_a = 1,77 \pm 0,01$; $\mu_c = 0,74 \pm 0,03$ и $\mu_{\text{общ}} = 1,92 \pm 0,02$ ед. Дебая. Найдено, что молекула I может быть близка к молекуле симметричного «олчка»; определены ее структурные параметры $d(\text{CP}) = 1,900 \pm 0,006$ Å; $d(\text{PH}) = 1,43 \pm 0,08$ Å $\angle \text{FSF} = 108,0^\circ \pm 0,4^\circ$; $\angle \text{CPH} = 91,9^\circ \pm 1,9^\circ$ и $\angle \text{HPH} = 96,7^\circ \pm 1,8^\circ$. Сравнение с молекулой CH_3PH_2 (II) показывает, что барьер внутреннего вращения в I, равный 2360 ± 80 кал/моль, приблизительно на 400 кал/моль выше, связь C—P длиннее, $\angle \text{CPH}$ меньше, $\angle \text{HPH}$ больше, чем в молекуле II.

И. И. Б.

09.1968

102

1968

CF₃PH₂

XIV - 9794

1968

W.B.

Chem. Phys.

82238z Microwave spectrum, barrier to internal rotation, dipole moment, and structure of trifluoromethylphosphine. Irene Y. M. Wang, Chester O. Britt, Alan H. Cowley, and James E. Boggs (Univ. of Texas, Austin, Tex.). *J. Chem. Phys.* 48(2), 812-17(1968)(Eng). The microwave spectra of CF₃PH₂, CF₃PHD, and CF₃PD₂ have been observed and analyzed. The barrier to internal rotation is 2360 ± 80 cal./mole, approx. 400 cal./mole higher than the barrier in CH₃PH₂. The dipole-moment components are $\mu_a = 1.77 \pm 0.01$, $\mu_c = 0.74 \pm 0.03$, and $\mu_{total} = 1.92 \pm 0.02$ D. The structural parameters are $r_{C-P} = 1.900 \pm 0.006$, $r_{P-H} = 1.43 \pm 0.08$ A.; the angles are: FCF = $108.0 \pm 0.4^\circ$, CPH $91.9 \pm 1.9^\circ$, and HPH = $96.7 \pm 1.8^\circ$. Compared with CH₃PH₂, the C-P bond is significantly longer, the angle CPH is smaller, and HPH is larger. RCJQ

C.A. 1968. 68. 18

CF₃PH₂

№

волеетр.
параметры

X. 1968. 22

XIV - 9794

1968

22 Б296. Микроволновый спектр, барьер внутреннего вращения, дипольный момент и структура трифторметилфосфина. Wang Irene Y. M., Britt Chester O., Cowley Alan H., Boggs James E. Microwave spectrum, barrier to internal rotation, dipole moment, and structure of trifluoromethylphosphine. «J. Chem. Phys.», 1968, 48, № 2, 812—817 (англ.)

Исследованы МВ-спектры молекул CF₃PH₂, CF₃PHD и CF₃PD₂. Определена величина барьера внутреннего вращения 2360 ± 80 кал/моль. Эта величина почти на 400 кал/моль больше барьера в CH₃PH₂. Найдены также компоненты дипольного момента $\mu_c = 1,77 \pm 0,01$, $\mu_s = 0,74 \pm 0,03$ D, полный дипольный момент $\mu = 1,92 \pm 0,02$ D и значения геометрич. параметров $R(C-P) = 1,900 \pm 0,006$, $R(P-H) = 1,43 \pm 0,08$ А, $F-C-F$ $108,0 \pm 0,4^\circ$, $C-P-H$ $91,9 \pm 1,9^\circ$ и $H-P-H$ $96,7 \pm 1,8^\circ$. Резюме

1969

CH_3PF_4

Holmes R.R.,
Deiters R.M.

J. Chem. Phys., 1969,

51, n 9, 4043

колеб.
спектры;
см. ном.

 $(\text{Cm. PF}_5) \text{ III}$

XIV - 2071

1969

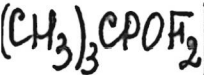
24769v Molecular constants of phosphorus-halogen compounds. IV. (Methyl fluorophosphoranes). Ramaswamy, Krishnamachari; Rao, B. Krishna (Annamalai Univ., Annamalai Nagar, India). *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 1969, 242(3-4), 215-19 (Eng). The potential energy consts. and the mean amplitudes of vibration of methylsubstituted fluorophosphoranes were evaluated by using the method of the characteristic set of coordinates. Variation of the P-F equatorial stretching force const. on increasing Me substitution is attributed to the sum of the electronegativities of the 2 groups of atoms in the equatorial site. The gradual decrease in the P-F axial force const. and a consequent increase in the bond length on increasing Me substitution in the equatorial plane is explained on the basis of the electron pair repulsion theory assuming bond pair-bond pair interactions between the axial and equatorial bonds. Extrapolation for the 4th Me substitution as in Me_4PF leads to a very low value for the PF force const. (2.0 md/Å) and consequently the bond length is considerably higher (2.15 Å), which suggests the probable ionic character for Me_4PF . Friedrich Epstein

 $(\text{CH}_3)_4\text{PF}$

chem. no.

C.A. 1970.

72.6



Holmes R. L.,
Fild M.

1941

Vi

Spectrochim. acta, 1941,
A24, ~ 9, 1525.

● (Ces. C-P-F) III

1971

 $(CF_3)_2POH$

148586u Infrared evidence for rotational isomers of the series [bis(trifluoromethyl)phosphinous acid] $(F_3C)_2PEY$ where $E = O, S$; $Y = H, D$. Dobbie, R. C.; Straughan, B. P. (Dep. Inorg. Chem., Univ. Newcastle-upon-Tyne, Newcastle-upon Tyne, Engl.). *Spectrochim. Acta, Part A* 1971, 27(2), 255-60 (Eng). Doublet splittings of the ir bands assigned to the motions of H or D atoms in $(CF_3)_2PEY$ ($E = O, S$; $Y = H, D$) are attributed to rotational isomerism. The isomerism is thought to arise from the electronic effects of intramol. H bonding and lone-pair repulsions.

RCSQ

C.A. 1971. 24.26.



C-P-F

$(CF_3)_2POH$

$(CF_3)_2POD$

ИК-спектр;
грамм.
модели
ΔH_{ном.}

194
9 Д293. Доказательство существования вращательных изомеров в соединениях типа $(CF_3)_2PEY$, где $E=O, S, Y=H, D$, по ИК-спектрам. Dobbie R. C., Straughan B. P. Infrared evidence for rotational isomers of the series $(CF_3)_2PEY$ where $E=O, S; Y=H, D$. «Spectrochim. acta», 1971, A27, № 2, 255—260 (англ.)

Изучены ИК-спектры поглощения ($400-7500\text{ см}^{-1}$) и спектры ПМР четырех соединений типа $(CF_3)_2PEY$, где $E=O, S, Y=H, D$, в газообразном, жидком и твердом состояниях при t -рах от -196 до 170°C . Дублетное расщепление полос вал. и деф. кол. групп OH и OD отнесено к наличию вращательных изомеров. Рассчитаны моменты инерции конформаций; разность энтальпий между ними найдена равной 1 ккал/моль. Сделан вывод, что вращательная изомерия возникает вследствие двух противодействующих эффектов: электронного отталкивания свободных пар атомов P и E и внутримолекулярной водородной связи. Библ. 7. С. Ф. Б.

+1 III

+2 I

Ф. 1971.9Д



$(CH_3)_3CPF_2$

1971

✓ 2 Д577. ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния $(CH_3)_3CPF_2$, $(CH_3)_3CPOF_2$ и $(CH_3)_3CPSF_2$. Holmes Robert R., Fild Manfred. 'Infrared and Raman spectra of $(CH_3)_3CPF_2$, $(CH_3)_3CPOF_2$ and $(CH_3)_3CPSF_2$. «Spectrochim. acta», 1971, A27, № 9, 1525—1536 (англ.)

Di

Изучены спектры комб. рас. и ИК-спектры $(CH_3)_3CPF_2$, $(CH_3)_3CPOF_2$ и $(CH_3)_3CPSF_2$ в разных агрегатных состояниях. Измерены относительные интенсивности и степени деполяризации линий. Дано отношение колебаний исходя из предположения о принадлежности молекул к группе симметрии C_s . Отмечены незначительные изменения фундаментальных частот третьютильной группы в ряду исследованных соединений, тогда как частоты скелетных колебаний меняются значительно. Библ. 16. А. Белозеров

Ф. 1972. 22

12



$P(CF_3)_3$

1972

1 Б230. Колебательные спектры и расчет нормальных колебаний соединений, содержащих группу CF_3 . $P(CF_3)_3$, $As(CF_3)_3$ и $Sb(CF_3)_3$. Büngen H., Sichen J., Grobe J., Höfler F. Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse von CF_3 -Verbindungen $P(CF_3)_3$, $As(CF_3)_3$ und $Sb(CF_3)_3$. «Spectrochim. acta», 1972, A28, № 7, 1275—1286 (нем.; рез. англ.)

C.H.

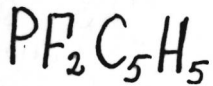
Di

Исследованы ИК-спектры ($200-4000\text{ см}^{-1}$) паров $P(CF_3)_3$, $As(CF_3)_3$ и $Sb(CF_3)_3$ и спектры КР этих соединений в жидк. состоянии (Hg 4358 А, He—Ne 6328 А). Проведено отнесение основных колебаний. Выполнен расчет нормальных колебаний молекул; силовые коэф. для группы CF_3 перенесены из молекулы HCF_3 . Силовые коэф. валентных колебаний CP , CAs и CSb связей оказались несколько меньше чем соотв-щие величины у соединений, содержащих вместо CF_3 -группы CH_3 -группу.

Из резюме

Х. 1972 №1

(+2) ☒



Cradock S., et al

1972

протокол.
спектр.

"J. Chem. Soc. Faraday Trans"
1972, Part 2, 68, 940-46.

(see PF_2H ; III)

$\text{OPF}_3-\text{OP}(\text{CH}_3)_3$

O-P-C-F-H

1972

10 Д392. Колебательные спектры и силовые константы соединений ряда $\text{OPF}_3-\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{SPF}_3-\text{SP}(\text{CH}_3)_3$. Köttgen D., Stöhl H., Pantzer R., Lentz A., Goubeau J. Schwingungsspektren und Kraftkonstanten der Übergangsreihen $\text{OPF}_3-\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{SPF}_3-\text{SP}(\text{CH}_3)_3$. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1972, 389, № 3, 269—279 (нем.; рез. англ.)

Получены ИК-спектры и спектры комб. рас. соединений $\text{XPF}_n(\text{CH}_3)_{3-n}$, где $\text{X}=\text{O}, \text{S}$ и $n \leq 3$. Дано отношение колебательных частот. Отмечено увеличение частоты $\nu(\text{XP})$ с увеличением суммы электроотрицательности окружения. На основании отнесения вычислены силовые постоянные молекул и найдено хорошее соот-

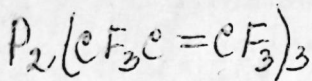
сил.
посм.

Р. 1972.10

⊠
⊕ P-S-H-C-F.

ветствие с ранее вычисленными константами для $OP(CH_3)_3$. Обнаружено, что замещение фтора метильной группой приводит к уменьшению всех силовых констант. Отмечена большая величина изменения силовых постоянных при замещении фтора на метильную группу в ряду исследованных соединений (-18% для $f\ P-C$ и -30% для $f\ X=P$ и $f\ P-F$). Поскольку в случае $P-CH_3$ отсутствует способность к образованию связей $p_\pi-d_\pi$, понижение $f\ P-C$ объяснено индуктивным эффектом. Вычислены порядки связей и установлена зависимость между суммой порядков связей и суммой электроотрицательностей окружения фосфора. Библи. 24.

А. Л. Белозеров



1972

УД 2 Д348. Изменение фотоэлектронных спектров с частотой ионизирующей радиации. Murrell J. N. On the variation of photoelectron band shapes with the frequency of the ionizing radiation. «Chem. Phys. Lett.», 1972, 15, № 2, 296—298 (англ.)

Предложено объяснение зависимости фотоэлектронных спектров от частоты ионизирующей радиации. В работе приведены фотоэлектронные спектры в области 10—17 эВ, возникающие при ионизации неопентана и $P_2(CF_3C=CCF_3)_3$ радиацией 584 и 304 Å. Явление объяс-

нено с помощью теории, учитывающей резкое изменение геометрии молекул при их ионизации. Г. И. Л.

Росар-73-2

PF₂COPF₂

1973

16 Б92. Электронографическое определение молекулярной структуры бис(дифторфосфин)эфира F₂POPF₂ в газовой фазе. Arnold D. E. J., Rankin C. W. H. An electron diffraction determination of the molecular structure of bis(difluorophosphino) ether, F₂POPF₂, in the gas phase. «J. Fluor. Chem.», 1973, 2, № 4, 405—412 (англ.)

Структ.

Методом газовой электронографии изучена структура молекулы F₂POPF₂. Уточнение структуры по методу наименьших квадратов осложнялось сильной корреляцией молек. параметров, что ограничило возможности структурного анализа. В наилучшей модели межъядерные расстояния (в 10⁻² А) и углы имеют след. значения: $r(\text{P}-\text{F}) = 159,7 \pm 0,4$, $r(\text{P}-\text{O}) = 153,3 \pm 0,6$, $\text{POP} = 2,53 \pm 0,02$ рад (145°), а реализующаяся конформация не имеет элементов симметрии (точечная группа C₁).

В. Спирidonов

Х. 1973 N 16

$(CF_3)_2PP(CF_3)_2$

45-162

1973

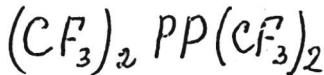
(14 Б202.) Колебательные спектры и расчет частот и форм нормальных колебаний соединений с CF_3 -группами. V. $(CF_3)_2PP(CF_3)_2$ и $(CF_3)_2AsAs(CF_3)_2$. Bürger H., Cichon J., Demuth R., Grobe J., Höfler F. Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse von CF_3 -Verbindungen. V. $(CF_3)_2PP(CF_3)_2$ und $(CF_3)_2AsAs(CF_3)_2$. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1973, 396, № 2, 199—211 (нем.; рез. англ.)

(Vib. cm)

Исследованы ИК-спектры в газовой фазе и спектры КР в жидкой фазе $(CF_3)_2PP(CF_3)_2$ и $(CF_3)_2AsAs(CF_3)_2$. Наблюдаемые в спектрах частоты колебаний хорошо интерпретируются моделью с симметрией C_{2h} , при этом модели, отвечающие др. поворотным изомерам, не согласуются с экспериментом. При их колич. описании с успехом использованы силовые постоянные из молекул родственных соединений CF_3H , $(CF_3)_2X$ и $(CF_3)_2XH$. Пред. сообщ. см. РЖХим, 1973, 1Б230. Е. Матросов

⊕ ☒

Х. 1973 № 14



4-162

1973

(Vi) - 77586p Vibrational spectra and normal coordinate analysis of trifluoromethyl compounds. V. Tetrakis(trifluoromethyl)-diphosphine and diarsine. Buerger, H.; Cichon, J.; Demuth, R.; Grobe, J.; Hoefler, F. (Inst. Anorg. Chem., Tech. Univ. Braunschweig, Brunswick, Ger.). Z. Anorg. Allg. Chem. 1973, 396(2), 199-211 (Ger). The ir gas and Raman liq. spectra of $(CF_3)_2PP(CF_3)_2$ and $(CF_3)_2AsAs(CF_3)_2$ were studied. The spectra were interpreted best by a C_{2h} model. Other rotamers were not indicated. A normal-coordinate anal. with force consts. transferred from CF_3H , $(CF_3)_3X$, and $(CF_3)_2XH$, where $X = P$ or As , proved to be successful.

C. A. 1973. 78 v12

⊕



$(\text{CF}_3)_2\text{PH}$

1973

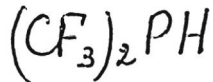
5 Д390. Колебательные спектры и нормальный координатный анализ соединений CF_3 . Ч. IV. $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$, $(\text{CF}_3)_2\text{PD}$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$ и $(\text{CF}_3)_2\text{AsD}$. Bürger H., Schön J., Gröbe J., Demuth R. Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse von CF_3 -Verbindungen. IV. $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$, $(\text{CF}_3)_2\text{PD}$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{AsD}$. «Spectrochim. acta», 1973, 29, № 1, 47—54 (нем.; рез. англ.)

(vi) Изучены ИК-спектры в области $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$ газообразных и спектры комб. рас. жидких соединений $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$, $(\text{CF}_3)_2\text{PD}$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$ и $(\text{CF}_3)_2\text{AsD}$. На основании нормального координатного анализа дано отношение колебаний. Полученные данные сравнены с результатами исследования аналогичного соединения $\text{X}(\text{CF}_3)_3$. Ч. III см. РЖФиз, 1972, 12Д368. Библ. 20.

Ф. 1973 N 5

(+1)





1973

77557e Vibrational spectra and normal coordinate analysis of trifluoromethyl compounds. IV. Bis(trifluoromethyl)phosphine, bis(trifluoromethyl)phosphine- d_1 , bis(trifluoromethyl)arsine, and bis(trifluoromethyl)arsine- d_1 . Buerger, H.; Cichon, J.; Grobe, J.; Demuth, R. (Inst. Anorg. Chem., Tech. Univ., Brunswick, Ger.). *Spectrochim. Acta, Part A* 1973, 29(1), 47-54 (Ger). The gas phase ir and liq.-phase Raman spectra of $(CF_3)_2PH$, $(CF_3)_2PD$, $(CF_3)_2AsH$ and $(CF_3)_2AsD$ were recorded. The spectra were assigned on the basis of a normal coordinate anal. which made use of a local symmetry force field for the CF_3 groups and transfer of force consts. from similar $X(CF_3)_3$ compds.

 (ν_i)

C.A. 1973. 78 N 12



$(\text{CF}_3)_2\text{PH}$

1973

(м:н .)
Vi

13 Б177. Колебательные спектры и расчет нормальных колебаний CF_3 -соединений. IV. $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$, $(\text{CF}_3)_2\text{PD}$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$ и $(\text{CF}_3)_2\text{AsD}$. Bürger H., Cichon J., Grobe J., Demuth R. Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse von CF_3 -Verbindungen. IV. $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$, $(\text{CF}_3)_2\text{PD}$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{AsD}$. «Spectrochim. acta», 1973, 29, № 1, 47—54 (нем., рез. англ.)
Измерены ИК-спектры (4000—200 cm^{-1}) $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$, $(\text{CF}_3)_2\text{PD}$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$ и $(\text{CF}_3)_2\text{AsD}$ в газ. состоянии и спектры КР жидкостей. Проведен анализ нормальных

X. 1973. № 13

⊕ ⊗

колебаний (симметрия C_s), используя локально-симметричное силовое поле для группы CF_3 и силовые постоянные родственных соединений в качестве нулевого приближения. Дано отнесение колебаний на основании изотопич. сдвигов, контуров полос в газе и результатов расчета, а также исходя из аналогии с фосфираном и его дейтеропр-ными, диметил-, дифенил- и различными дейтерофосфинами и F_2PH . Показано, что в исследованных соединениях вырождение колебаний CF_3 -группы не сохраняется. Сравнение силовых постоянных в рядах соединений $X(CF_3)_3$, $(CF_3)_3XH$ и XH_3 показало, что силовые постоянные в этих рядах взаимно переносимы. Пред. сообщ. см. РЖХим, 1973, 1Б230. Е. Разумова

CF_3PH_2

CF_3PD_2

ν ; с.и.

10 Д347. Колебательные спектры и анализ нормальных координат CF_3 -соединений. Ч. VI. CF_3PH_2 , CF_3AsH_2 , CF_3AsD_2 и CF_3PD_2 . Bürger H., Cichon J., Demuth R., Grobe J. Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse von CF_3 -verbindungen. VI. CF_3PH_2 , CF_3PD_2 , CF_3AsH_2 und CF_3AsD_2 . «Spectrochim. acta», 1973, A 29, № 6, 943—952 (нем.; рез. англ.)

Исследованы спектры ИК-поглощения паров и спектры комб. рас. в жидкой фазе CF_3PH_2 , CF_3PD_2 , CF_3AsH_2 , CF_3AsD_2 . Обнаружены все основные колебания, кроме крутильных. Вырождение колебаний CF_3 не снимается присутствием групп $\text{XH}_2(\text{XD}_2)$. Поскольку вращательные постоянные B и C близки по величине, наблюдаемая форма полос аналогична форме полос для молекул типа симметричного волчка. С использованием силовых постоянных, полученных для HCF_3 и других молекул CF_3X , проведен анализ норм. координат для исследованных соединений. Библ. 19.

1973

15-1160

(+1)

✕

ф. 1973 № 10

(CF₃)₂PX₁

X = H; F; Cl; Br

1973

11 Б187. Колебательные спектры фторуглеродных производных элементов V группы. Часть III. Соединения (CF₃)₂PX, где X — галоген или водород. Dobbie Robert C., Straughan Brian P. Vibrational spectra of fluorocarbon-group V derivatives. Part III. The compounds (CF₃)₂PX Where X — halogen or hydrogen. «J. Chem. Soc. Dalton Trans.», 1973, 23, 2754—2756 (англ.)

Измерены ИК-спектры (4000—250 см⁻¹) соединений (CF₃)₂PX, где X = H, F, Cl, Br, J в газ. состоянии и спектры КР жидкостей. Дано отнесение колебаний (симметрия C_s) на основании аналогии с соединениями CF₃PX₂ и CF₃X. Вал. кол. группы CF₃ лежат в области 1115—1228 см⁻¹, симм. и асимм. деф. кол. CF₃ — в областях 715—752 и 524—582 см⁻¹ соотв. В области вал. кол. PH, кроме полосы 2358 см⁻¹ при X = H, наблюдается ряд слабых полос, обусловленных обертонами и составными тонами. Вал. кол. P—F, P—Cl, P—Br и P—J лежат при 850, 533, 466 и 419 см⁻¹ соотв. В области вал. кол. P—Cl наблюдается резонанс Ферми между вал. кол. P—Cl и первым обертоном частоты симм. маятникового кол. CF₃ (277 см⁻¹). Ч. II см. РЖХим, 1974, 5Б229.

Е. Разумова

X. 1974

N 14

13046
247X

1973

 $(CF_3)_2PX$ $X = H, F, Cl, Br, I;$ D_{3h}

5 Д355. Колебательные спектры фторуглеродов с заместителями V группы. III. Соединения $(CF_3)_2PX$, где X=галоген или водород. Dobbie Robert C., Straghan Brian P. Vibrational spectra of fluorocarbon-group V derivatives. Part III. The compounds $(CF_3)_2PX$ where X=halogen or hydrogen. «J. Chem. Soc. Dalton Trans.», 1973, № 23, 2754—2756 (англ.)

Исследованы ИК-спектры газообразных и спектры комб. рас. жидких фосфинов $(CF_3)_2PX$ (X=H, F, Cl, Br, I). Проведено отнесение полос в спектрах в предположении о симметрии молекул C_{3v} . Полосы в области 1115—1228, 715—752 и 524—582 cm^{-1} отнесены к валентным, симметричным, деформационным и антисимметричным деф. кол. CF_3 соответственно. Подчеркивается наличие расщепления в спектрах за счет взаимодействия колебаний одной симметрии. Приведены таблицы частот с их отнесением.

Э. В. Б.

* 4 - 3040

Ф. 1974 n 5



1973

$(CH_3)_3PF_2$

Лунин, Л. А.

Фокан, А. В.

Кадмеев, И. С.

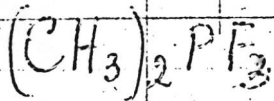
реферат

Зачет. № 6. А. А. ССР, Сер. 1-я.

Внедрение 1973, № 11, 2486-90

(сер. Р-О-С-Н / III)

1973



Лавруш А. А.
Фомин А. В.

Кабанков А. С.

руковод

завед.

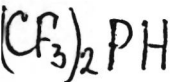
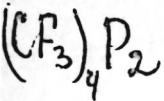
Скрябин

" Изв. А. Н. Сер. Сер. Хим.

1973, № 11, 2481-90

(сер. P-O-C-H; III)

1973

и.к.
спектр

2151/8. Колебательные спектры и структура тетра-
кис (трифторметил)дифосфина в кристаллическом, жид-
ком и газообразном состояниях. Witt J. D., Thom-
pson J. W., Durig J. R. Vibrational spectra and struc-
ture of tetrakis(trifluoromethyl)diphosphine in the crystal-
line and fluid states. «Inorg. Chem.», 1973, 12, № 4, 811—
817 (англ.)

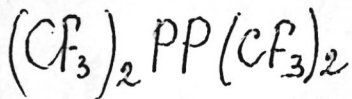
Измерены ИК-спектры $(\text{CF}_3)_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$ (I) и $(\text{CF}_3)_2\text{-PH}$ (II) в газ. и крист. состояниях в области $1600\text{—}33\text{ см}^{-1}$. Получены спектры КР газов, жидкостей (с по-
ляризацей) и кристаллов. Сравнение спектров во всех
агрегатных состояниях позволило установить для I на-
личие двух конформеров в жидкости и газе — транс- и
гош- с примерным соотношением 70 и 30% соотв. при
комнатной т-ре. Для транс-формы в тв. состоянии вы-
полняется альтернативный запрет, что свидетельствует
о наличии в кристалле только транс-изомера (симмет-

Х. 1973, № 21

⑦ ☒

рия C_{2h} для скелета без учета CF_3 -групп). Дано отнесение колебаний II (симметрия C_s) на основании степени деполяризации линий КР и аналогии с $(CH_3)_2PH$ (III), $(CF_3)_2PPF_2$ (IV) и $(CF_3)_2PCl_2$. Частота вал. кол. РН в II лежит примерно на 70 см^{-1} выше, чем в III. Отнесение колебаний для транс-формы I основано на степени деполяризации линий КР, интенсивности ИК- и КР-полос, а также на аналогии с II. Вал. кол. СР лежат при 448 (в I) и 444 см^{-1} (в II). Симм. деф. кол. CF_3 и маятниковые кол. CF_3 весьма характеристичны для молекул с группами CF_3P и лежат в области $740-750$ и $270-280\text{ см}^{-1}$, соотв. На основании т-рой зависимости интенсивности линий КР 484 и 404 см^{-1} (для транс- и гош-изомеров, соотв.) вычислена разность энергий двух конформеров, к-рая составляет 780 кал/моль . Предполагается, что величина $\Delta\nu(P-R) = 80\text{ см}^{-1}$ для транс- и гош-форм является результатом малой связи этого колебания с вал. кол. $P-C$.

Е. Р. Разумова



1973

10 Д357. Колебательные спектры и структура тетраakis(трифторметил)дифосфина в кристаллическом и жидком состояниях. Witt J. D., Thompson J. W., Durig J. R. Vibrational spectra and structure of tet-

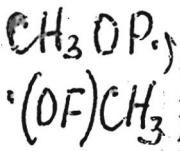
(vi)

ф. 1973 N 10

rakis(trifluoromethyl)diphosphine in the crystalline and fluid states. «Inorg. Chem.», 1973, 12, № 4, 811—817 (англ.)

Изучены ИК-спектры поглощения ($33\text{--}2500\text{ см}^{-1}$) газообразного и твердого (при -190°C) $(\text{CF}_3)_2\text{PP}-(\text{CF}_3)_2$ (I), а также спектры комб. рас. I в газообразном, жидком (при -90°C) и твердом состояниях. Выполнено отнесение наблюдавшихся полос. Для сопоставления получены колебательные спектры и отождествлены полосы $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$. В твердом состоянии I характеризуется наличием только *транс*-конформации с симметрией C_{2h} . В жидкой и газовой фазах существуют *транс*- и *гош*-вращательные изомеры I с конформационным барьером (для жидкости) порядка 780 кал/моль. *Транс*-форма является преобладающей; на нее в жидком I при комнатной т-ре приходится 70% молекул. Библиография 35. С. Ф. Б.

1973



8 Б92. Электронографическое определение структуры метоксиметилфосфорилфторида. Zeil Werner, Kratz Helmuth, Haase Joachim, Oberhammer Heinz. Elektronenbeugungsmessungen zur Struktur des Methoximethylphosphorylfluorids. «Z. Naturforsch.», 1973, 28a, № 10, 1717—1720 (нем.; рез. англ.)

6. Методом газовой электронографии изучена структура молекулы $\text{CH}_3\text{OP}(\text{OF})\text{CH}_3$. Найдены след. значения межъядерных расстояний (Å) и углов:

$\text{P}-\text{O}$ 1,488,	$\text{P}-\text{O}$ 1,546,	$\text{O}-\text{C}$ 1,472,
$\text{C}(\text{P})-\text{H}$ 1,097,	$\text{C}(\text{O})-\text{H}$ 1,102,	$\text{O}-\text{P}=\text{O}$ 122,45°,
$\text{O}-\text{P}-\text{F}$ 105,05°,	$\text{O}-\text{P}-\text{C}$ 122,40°,	$\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 115,75°,
$\text{P}-\text{C}-\text{H}$ 112,9°,	$\text{C}-\text{P}-\text{F}$ 102,5°,	$\text{C}-\text{P}=\text{O}$ 89,7°,
$\text{F}-\text{P}=\text{O}$ 113,9°.	Полученные данные сопоставляются с результатами исследований родственных соединений.	

В. Спиридонов

геометр

XIV-5465

х. 1974 N 8

Отмечено 1559

$\text{CH}_3\text{POOCH}_3\text{F}$ (raz).

1973

XIV-5465

64627u Electron diffraction investigations of the structure of methyl methylphosphonofluoridate. Zeil, Werner; Kratz, Helmut; Haase, Joachim; Oberhammer, Heinz (Abt. Phys. Chem., Univ. Ulm, Ulm, Ger.). *Z. Naturforsch., Teil A* 1973, 28(10), 1717-20 (Ger). The structure of $\text{MeP}(\text{O})(\text{OMe})\text{F}$ is investigated by electron diffraction on gases. The distance of the P-F bond (1.536 Å) corresponds to the value given for POF_3 by K. Kuchitsu, et al. (1965), while the P-O distance is remarkably longer than the value given by the same author, but corresponds to a value given by H. Oberhammer (1973) for $(\text{MeO})_3\text{PO}$.

сирьжн.
напер. метр

6551 mmmuo

C. A. 1974. 80. N 12

1974

 $(CF_3)_4$ P₂

Detection of rotational isomerism in diphosphines and diarsines by photoelectron spectroscopy

empyrm.
napam.

Cowley, A.H. Dewar M.J.S.

J. Amer. Chem. Soc. 1974, 96(8)

2648-50 (Eng)

(all $(CF_3)_4As_2$; III)

C.P. 1974. 80. N24

$(CF_3)_3P$

1974

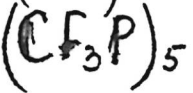
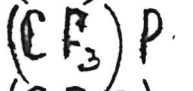
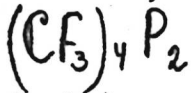
Cowley Alan H

Dewar Michael J S

"J. Chem Soc Chem Commun"
1974, N9, 340-341 (auml)

$(cui(CH_3)_2NP(CF_3)_2; III)$

1974



фотоэл.
спектр.

20 Б127. Исследование фотоэлектронных спектров полифосфинов. К вопросу о $p\pi-d\pi$ -связи. Cowley A. H., Dewar M. J. S., Goodman D. W., Radolina M. C. A photoelectron spectroscopic study of polyphosphines. The question of $p\pi: d\pi$ bonding. «J. Amer. Chem. Soc.», 1974, 96, № 111, 3666—3668 (англ.)

Исследованы фотоэлектронные спектры $(\text{CF}_3\text{P})_4$ (I), $(\text{CF}_3)_4\text{P}_2$ (II), $(\text{CF}_3)_3\text{P}$ (III), $(\text{CF}_3\text{P})_5$ (IV), тетра(трифторметил)дифосфациклобутена (V), $(\text{CF}_3)_3\text{PP}(\text{CH}_3)_3$ (VI) и $(\text{CH}_3)_4\text{P}_2$ (VII). Первые 3, 2, 1, 5, 1, 2 и 2 потенциала ионизации (ПИ) I—VII соотв. отнесены к ионизации орбиталей неподеленных электронных пар атомов P. Средние значения этих ПИ возрастают в ряду $I \approx IV < II < III$, что свидетельствует о незначительности $p\pi-d\pi$ -взаимодействий в этих соединениях, т. к. иначе наименьшим был бы ПИ III. Закономерности в ПИ I—VII интерпретированы в предположении об индуктивном влиянии заместителей. Наличие только одного ПИ неподеленной электронной пары для V, несмотря на присутствие в нем двух атомов P, свидетельствует об ортогональности орбиталей неподеленных электронных пар в этом соединении.

В. Л. Лебедев

Х. 1974. № 20

CH_3PF_2

оттиск 2226

1974

м.п., Но
номер

10 Д612. Микроволновой спектр, барьер внутреннего вращения, дипольный момент и молекулярная структура метилдифторфосфина. Coddington Edward G., Creswell Robert A., Schwendeman R. H. Microwave spectrum, barrier to internal rotation, dipole moment, and molecular structure of methyldifluorophosphine. «Inorg. Chem.», 1974, 13, № 4, 856—859 (англ.)

В диапазоне 8—40 ГГц измерен микроволн. спектр молекулы CH_3PF_2 . Идентифицированы линии вращательных переходов a - и c -типов основного колебательного состояния и первых трех возбужденных состояний крутильного колебания CH_3 -группы. Определены значения вращательных постоянных (для основного состояния: $A=7155,34$, $B=6815,25$, $C=4364,54$ МГц) и дипольного момента ($\mu_a=2,047$, $\mu_c=0,195$, $\mu_{\text{общ}}=2,056$ ед. Дебая). По величине туннельного A — E -расщепления линий основного и возбужденных состояний вычислен барьер внутреннего вращения ($V_3 \approx 2300$ кал/моль). М. Р. Алиев

Ф. 1974
N 10

CH_3OPF_2

1974.

15 Б329. Микроволновый спектр, барьер внутреннего вращения и молекулярная структура цис-метоксидифторфосфина. Coddington Edward G., Jones Christopher E., Schwendeman R. H. Microwave spectrum, barrier to internal rotation, and molecular structure of cis-methoxydifluorophosphine. «Inorg. Chem.», 1974, 13, № 1, 178—181 (англ.)

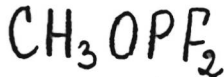
м.п.
г. хим. п.

Изучены МВ-спектры молекул CH_3OPF_2 , $^{13}\text{CH}_3\text{OPF}_2$, $\text{CH}_3^{18}\text{OPF}_2$, CD_3OPF_2 в области частот от 26,5 до 40,0 ГГц. Для всех изотопич. молекул определены вращательные постоянные и параметры внутреннего вращения метильной группы вокруг С—О связи. Для CH_3OPF_2 эффективные значения вращательных постоянных без учета внутреннего вращения равны: $A = 5980,13$ МГц, $B = 3641,82$ МГц, $C = 3123,46$ МГц. Определена высота потенциального барьера внутреннего вращения для CH_3OPF_2 422 ± 5 кал/моль и для CD_3OPF_2

Ж. 1974 № 15

404 ± 5 ккал/моль. Установлено, что спектры принадлежат конформеру с цис-расположением метильной группы по отношению к атомам фтора. Структурные параметры молекулы определены тремя различными методами и при различных предположениях. В качестве окончательных значений приняты длины связей в Å: PF $1,591 \pm 0,006$; PO $1,560 \pm 0,015$; CO $1,446 \pm 0,005$; CH $1,090 \pm 0,010$ и углы связей в градусах: $\angle FPF$ $94,8 \pm 0,6$; $\angle OPF$ $102,2 \pm 1,0$; $\angle COP$ $123,7 \pm 0,5$; $\angle HCH$ $110,5 \pm 1,0$. Полученные результаты сопоставлены с лит. данными для родственных соединений фосфора.

С. Н. Мурзин



1974

м. в. спектр.

Уо, ступни.
направ.

54170g Microwave spectrum, barrier to internal rotation, and molecular structure of cis-methoxydifluorophosphine. Colding, Edward G.; Jones, Christopher E.; Schwendeman, R. H. (Dep. Chem., Michigan State Univ., East Lansing, Mich.). *Inorg. Chem.* 1974, 13(1), 178-81 (Eng). Microwave spectra are reported for MeOPF_2 , $^{13}\text{CH}_3\text{OPF}_2$, $\text{Me}^{18}\text{OPF}_2$, and CD_3OPF_2 in which the Me group is cis to the F atoms. The rotational transitions are split by internal rotation of the Me group. Heights of the potential barrier to internal rotation detd. from the splittings are 422 ± 5 for MeOPF_2 and 401 ± 5 cal/mole for CD_3OPF_2 . The structural parameters derived from the moments of inertia of the 4 species are $r(\text{PF}) = 1.501 \pm 0.006$,

C.A. 1974. 80. N10

$r(\text{PO}) = 1.560 \pm 0.015$, $r(\text{CO}) = 1.446 \pm 0.005$, $r(\text{CH}) = 1.090 \pm 0.010$ Å, $\angle \text{FPF} = 94.8 \pm 0.6^\circ$, $\angle \text{OPF} = 102.2 \pm 1.0^\circ$, $\angle \text{COP} = 123.7 \pm 0.5^\circ$, and $\angle \text{HCH} = 110.5 \pm 1.0^\circ$.

TABLE I. Bond lengths and angles of ethyl iodide.

41018.6811

Ex-C, Ch, Ph, ZC

$(CF_3)_2P_2O$

96615

02-1974

X4-6957

Dobbie R.C., Hopkinson M.J., Straughan

B.P. Vibrational spectra of fluorocar-
bon-group V derivatives. Part IV. The
bis-phosphines $(CF_3)_2P_2E$ where
 $E=O, S, \text{ or } Se$. "J. Mol. Struct.", 1974,
23, N 1, 141-143 (англ.)

186 187

0207

0215 ПИВНИТИ

41004.1813

Ex-C, TC, Ch

CH_3PF_4 (сметр)
40771

1974

X-4-6593

Eisenhut Michael, Mitchell H. Lee, Trafi-
cante Daniel D., Kaufman Robert J., Deut-
ch J.M., Whitesides George M. Pseudorota-
tion in XPF_4 .

"J. mer. Chem. Soc.", 1974, 96, N 17,
5385-5397

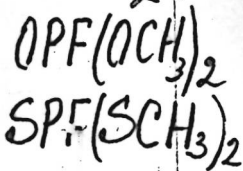
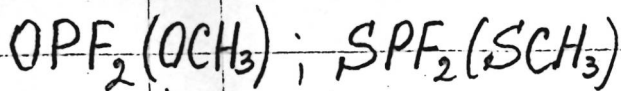
(англ.)

0205 ПК

175 178 0197

ВИНИТИ

1974



23 Б215. Колебательные спектры и силовые постоянные серий OPF_3 — $\text{OP}(\text{OCH}_3)_2$ и SPF_3 — $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3$. Kötting D., Stoll H., Pantzer R., Goubeau J. Schwingungsspektren und Kraftkonstanten der Übergangsreihen OPF_3 — $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$ und SPF_3 — $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3$. «Z. anorg. und allg. Chem.», 1974, 405, № 3, 275—285 (нем.; рез. англ.)

Измерены ИК- (4000 — 200 см^{-1}) и КР спектры соединений $\text{XPF}_2(\text{OMe})$ (I) и $\text{XPF}(\text{OMe})_2$ (II) ($\text{X}=\text{O}, \text{S}$). Дано отнесение колебаний на основании сравнения со спектрами соединений XPF_3 и $\text{XP}(\text{OMe})_3$ (IV). Проведен

И; см. и.



ос. 1974. N 23

Отмечено 2264

анализ нормальных координат I—IV и вычислены силовые постоянные в простом валентно-силовом поле. При переходе от III к IV (через I и II) заметнее всего изменяются силовые постоянные связей $P-F$ и $X=P$ — их величины понижаются.

В. Разумова

$\text{CH}_3\text{O}-\text{PF}_2$

XIV - 6350

1974

11 Б38. Теоретический конформационный анализ метоксидифторфосфина, $\text{CH}_3\text{O}-\text{PF}_2$. Robinet C., Labarre J.-F., Liebowicz G. Theoretical conformational analysis of methoxydifluorophosphine, $\text{CH}_3\text{O}-$

PF_2 . «Chem. Phys. Lett.», 1974, 29, № 3, 449—452 (англ.)

(М.И.; Д.Е.)

Методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении ППДП/2 проведен расчет конформаций молекулы $\text{CH}_3\text{O}-\text{PF}_2$ (I). В противоречии с данными МВ-спектров найдено, что имеется 2 эквивалентных гош-конформации I, разделенные барьером 0,8 ккал/моль. Эти конформации могут быть получены из цис-конформации (к-рая была постулирована для I в эксперим. работе) поворотами вокруг связей $\text{P}-\text{O}$ ($\pm 127,2^\circ$) и $\text{C}-\text{O}$ (60°). При этом один из атомов F оказывается расположенным практически в плоскости POC (на рас-

х. 1975. N11

стоянии от нее всего в 0,107 А). Разность энергии между указанными гош-формами с одной стороны и цис- или транс- с другой составляет ~ 2 ккал/моль. Барьер вращения оценен в 1,2 ккал/моль (эксперимент 0,4). Дипольные моменты цис-, гош- и транс-форм составили 1,76, 3,11 и 3,26 D соотв. Проведен анализ изменения полной энергии в процессе внутреннего вращения в терминах двухцентровых компонент и показано, что определяющую роль играют несвязывающие взаимодействия Р...Н. Т. Л. Хоцянова

стат.

136 137

40730.625

Ch, Ph, Ex-C, TC

46505GR

03

1974

2265

 $F_2PNC\dot{O}$ Rode B. M., Kosmus W., Nachbaur E.

MO-SCF-Berechnungen an Isocyanaten. 2. Mitt.

Die Verbindungen CF_3NCO , H_3SiNCO und $F_2PNC\dot{O}$. "Monatsh. Chem.", 1974, 105, N1,

191-195 (нем., рез. англ.)

0157

ВИНИТИ

40729.717

Ch, Ex-C, TC

OPF(OCH₃)₂
48536OPF₂(OCH₃)

1974

2264

Köttgen D., Stoll H., Pantzer R., Goubeau
J. Schwingungsspektren und Kraftkonstanten
der Übergangsreihen OPF₃-OP(OCH₃)₃ und
SPF₃-SP(OCH₃)₃. "Z. anorg. und allg. Chem.",
1974, 405, N3, 275-285

(нем., рез. англ.)

136 136

= 141

ВИНИТИ

1975

5 Д498. Колебательные спектры и анализ нормальных координат связи CF_3 . Ч. XIII. Соединения CF_3PX_2 и CF_3AsX_2 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$). Bürger H., Eujen R., Demuth R. Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse von CF_3 -Verbindungen. XIII. Die Verbindungen CF_3PX_2 und CF_3AsX_2 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$). «Spectrochim. Acta», 1975, A31, № 12, 1955—1963 (нем.; рез. англ.)

Получены спектры ИК-поглощения ($200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) и комб. рас. соединений CF_3AsX_2 (I), ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) в жидком состоянии, а также ИК-спектры газообразных I. Для возбуждения спектров комб. рас. использована лазерная линия $647,1\text{ нм}$ мощностью $0,5\text{ вт}$. Проведено сопоставление зарегистрированных линий колебаниям I. Выполнен колебательный анализ спектров в группе симметрии C_s . Колебательные спектры I сопоставлены со спектрами фосфоросодержащих аналогов I, что позволило идентифицировать полосы этих аналогов. Ч. XII см. РЖФиз, 1976, 2Д482. Библ. 21.
И. В. А.

CF_3PF_2
 CF_3PCl_2
 CF_3PBr_2
 CF_3PI_2

колебательные спектры

(+1) ☒

Ф. 1976. N 5

$(CF_3)_2PF(Cl, Br, I)$

XU-10836

1975

84:23821s Vibrational spectra and normal coordinate analysis of $(CF_3)_2PX$ and $(CF_3)_2AsX$ (X = fluorine, chlorine, bromine, iodine). Demuth, R. (Inst. Anorg. Chem., Tech. Univ. Braunschweig, Braunschweig, Ger.). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1975, 418(2), 149-57 (Ger). The ir spectra of gas-phase $(CF_3)_2LX$ (L = As, P; X = F, Cl, Br, I) and the Raman spectra of liq.-phase $(CF_3)_2AsX$ were recorded and assigned on the basis of a normal coordinate anal. with a modified valence force field. The force consts. were calcd. and are compared with those of the corresponding CF_3LX_2 and LX_3 compds. Strength of the L-X bond increased as $LX_3 > CF_3LX_2 > (CF_3)_2LX$ for X = F; for X = Br and I, the reverse order was followed. The C-F and L-C force consts. decreased with decreasing electronegativity of X .

(Ir; cal.
room.)

$(CF_3)_2AsX$ ($X = F, Cl, Br, I$)

C. A. 1976. 84. N4

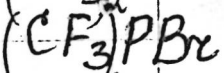
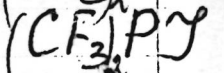
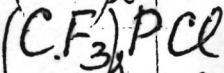
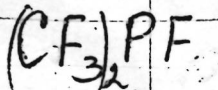
71

XU-10836

1975

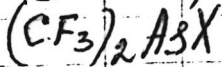
8 Б275. Колебательные спектры и расчет частот и форм нормальных колебаний $(CF_3)PX$ и $(CF_3)_2AsX$ ($X=F, Cl, Br, J$). Demuth R. Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse von $(CF_3)_2PX$ und $(CF_3)_2AsX$ ($X=F, Cl, Br, J$). «Z. anorg. und allg. Chem.», 1975, 418, № 2, 149—157 (нем.; рез. англ.)

Исследованы ИК-спектры газ. и спектры КР р-ров $(CF_3)_2EX$ (I); $E=P$ или As , $X=F, Cl, Br, J$. Вал. кол. $\nu_{\text{ес}}$, проявляются в ИК-спектрах в виде интенсивных полос и линий средней интенсивности в спектрах КР. Положение ν_9 или ν_{22} для всех I практически постоянно при 445 и 326—347 см^{-1} , соотв. Для ряда I проведены расчеты частот и форм нормальных колебаний; получено хорошее совпадение между рассчитанными



(71)

(di)


 $X = F, Cl, Br, J,$

IX

X 1976 N8

и измеренными частотами. Установлено, что силовые постоянные связи $C-F$ уменьшаются с ростом электроотрицательности атома X при центральном атоме; при этом ослабевает также связь $E-C$. Прочность связи EX усиливается в ряду $EX_3 \rightarrow CF_3EX_2 \rightarrow I$; у фторидов она ослабевает в порядке $EX_3 > CF_3EX_2 > I$; для бромидов и йодидов наблюдается обратная закономерность.

М. Дейчмейстер

$(\text{CF}_3)_3\text{P}$

1975

12 Д249. Фотоэлектронные спектры некоторых трифторометилфосфинов и хлорофосфинов. Cowley Alan H., Dewar Michael J. S., Goodman D. Wayne. Molecular photoelectron spectroscopic studies of some trifluoromethyl-substituted phosphines and chlorophosphines. «J. Amer. Chem. Soc.», 1975, 97, № 13, 3653—3655 (англ.).

С помощью фотоэлектронных спектров, полученных при возбуждении резонансной линией гелия 584 Å (21,21 эв), изучена электронная структура $(\text{CF}_3)_3\text{P}$ (I), $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ (II), $(\text{CF}_3)_2\text{PCl}$ (III), CF_3H_2 (IV), CF_3PCl_2 (V). Первые потенциалы ионизации этих соединений равны соответственно: 11,70; 11,50; 11,13; 11,18 и 10,70 эв. На базе сравнительного анализа предложена интерпретация фотоэлектронных полос соединений I—V. Первая полоса во всех соединениях I—V связана с удалением несвязывающего электрона фосфора, вторая — с удалением σ -электрона C—P-связи. Обсуждается влияние электроотрицательности заместителей на потенциалы ионизации I—V, а также возможная связь первых потенциалов ионизации с основностью фосфинов по Левин. Библ. 31. Ю. В. Ч.

ф. 1975

№ 12

41.4.с



$(\text{CF}_3)_2\text{PF}$, $(\text{CF}_3)_2\text{Pcl}$, $(\text{CF}_3)_2\text{PBr}$,

1975

$(\text{CF}_3)_2\text{PI}$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsF}$, $(\text{CF}_3)_2\text{Ascl}$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsBr}$,

$(\text{CF}_3)_2\text{AsI}$ (vi, car. room.)

XIV-6676a

4-10836

Demuth R.

Z. Anorg. Allg. Chem., 1975, 412

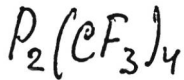
(2), 149-57

Vibrational spectra and nor-
mal coordinate analysis of

C. A. 1976. 24, v 4. 238215

HO

10



1975

Hodges H.L. et. al.
Inorg. Chem.,

1975, 14, N3, 599-603

молекула.
теметр.

● (as P_2F_4 ; III)

50828.72 10
Ch, Ex-C, TC

PF_4CH_3 40771

1975

X 45-9714

Howell James M.

$PF_3(CH_3)_2$, $PF_2(CH_3)_3$
Стрежак, расчёт

Bond length variations in substituted phosphoranes.

"J. Amer. Chem. Soc.", 1975, 97, N 14, 3930-3933
(англ.)

403 406

4 3 3 0441 пик ВИНТИ

50903.6748

Ph, TC, Ch, MGU

 H_3CPH_3
96613 H_3CPH_2 (Vi)

1975

48-9700

Mayer Erwin, Hofstötter Helmut. Infrared
and Raman spectra of phosphotrihydro-
borate (1-), $H_2PBH_3^-$, and its deuterated
analogs $H_2PBD_3^-$ and $D_2PBH_3^-$. "J. Mol.
Struct.", 1975, 27, N 2, 309-315
(англ.)

0439 сик

410 411

4 3 1

ВИНИТИ

50326.8806
Ph, Ch, TC

40892

CH_3PF_4 (P-880)

1975

8806

Russegger Peter, Brickmann Jürgen.

Quantum states of intramolecular nuclear
motion with large amplitudes: pseudoro-
tation of trigonal bipyramidal molecules.
"J.Chem.Phys.", 1975, 62, N 3, 1086-1093

(англ.)

0325 пик

308 312

0317

ВИНИТИ

CH₃PF₄

[*18-17642]

1976

(copyright)

DeB B. M., et al.
Indian J. Pure Appl.
Phys. 1976, 14, n 6,
442 - 52.



(all. HCO₃; III)

CH_3POF

48-15239

1976

5 Б311. Спектры и структура органофосфорных соединений. XIII. Микроволновый, комбинационного рассеяния света и инфракрасный спектры CH_3POF_2 . Durig J. R., Kalasinsky K. S., Kalasinsky V. F. Spectra and structure of organophosphorus compounds. XIII. Microwave, Raman and infrared spectra of CH_3POF_2 . «J. Mol. Struct.», 1976, 34, № 1, 9—20 (англ.)

Измерены МВ-спектр CH_3POF_2 (I) в основном и первых двух возбужденных крут. кол. состояниях в области частот от 18,5 до 40,0 ГГц, а также спектры КР и ИК-поглощения I в газовой и тв. фазах в области частот от 3200 до 200 см^{-1} . Определены вращательные постоянные в основном колебательном состоянии (в МГц) $A=4495,52\pm 0,04$, $B=4271,84\pm 0,03$, $C=4125,93\pm 0,03$, и главные моменты инерции. По эффек-

м.п.

геометр.

и. 1977 N 5

5885-11X

ту Штарка определены компоненты дипольного момента: $\mu_a = 3,44 \pm 0,20$, $\mu_c = 0,41 \pm 0,50$, и полный дипольный момент $\mu = 3,62 \pm 0,20$ D. При ряде предположений относительно структуры I определены углы связей: $LCPO = 105,8 \pm 1,0^\circ$, $LCPF = 101,4 \pm 0,5^\circ$, $LFPF = 115,2 \pm 0,3^\circ$. По расщеплению МВ линий в возбужденных колебательных состояниях определена высота барьера внутреннего вращения I в газовой фазе: $3,58 \pm 0,05$ ккал/моль. При помощи данных о колебательных спектрах определена высота барьера для твердой фазы I: 3,65 ккал/моль. Сообщ. XII см. РЖХим, 1976, 14Б219.

С. Н. Мурзин

CH₃POF₂ 2

и.и.

XIV-4885

ф. 1977
N 3

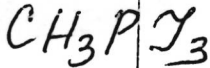
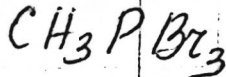
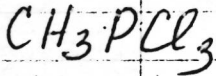
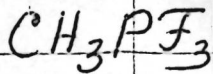
3 Д436. Спектры и структура фосфоорганических соединений. XIII. Микроволновый и инфракрасный спектры и спектр комбинационного рассеяния молекулы CH₃POF₂. Durig J. R., Kalasinsky K. S., Kalasinsky V. F. Spectra and structure of organophosphorus compounds XIII. Microwave, Raman and infrared spectra of CH₃POF₂. «J. Mol. Struct.», 1976, 34, № 1, 9—20 (англ.).

В диапазоне 18,5—40,0 Гц измерен микроволн. спектр молекулы CH₃POF₂. Идентифицированы линии вращательных переходов α -типа R-ветви с $J \leq 4$ в основном колебательном состоянии и в двух наименее возбужденных колебательных состояниях. Определены значения вращательных постоянных и дипольного момента. Для основного состояния получено: $A=4495,52$, $B=4271,84$, $C=4125,93$ Мгц; $|\mu_a|=3,4$, $|\mu_c|=0,4$, $|\mu_t|=3,62 \pm 0,2$ ед. Дебая. Исследованы также ИК- и комб. рас. спектры CH₃POF₂ в газовой и твердой фазах и дано отнесение полос к основным колебаниям, обертонам и составным тонам, а также отнесение основных частот по форме колебаний. Колебательные сателлиты микроволн. спектра отнесены к возбужденным состояниям крутильного колебания метильной группы. Ч. XII см. РЖФиз. 1976, 6Д425.

М. Р. Алиев

1976

44-15239



(7)

Ф 1976 N 7

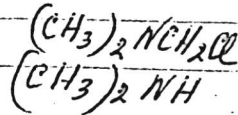
~~43~~

С - Р - зал [СТТ. 3996] 1976

7 Д354. Фотоэлектронные спектры соединений V группы. III. Метилгалогенсоединения: MeEHal_2 и Me_2EHal . Elbel Susanne, Dieck Heindirktoth. Photoelektronenspektren von Verbindungen der V. Hauptgruppe. III. Methylhalogenverbindungen MeEHal_2 und Me_2EHal . «Z. Naturforsch.», 1976, 31b, № 2, 178—189 (нем.; рез. англ.)

Изучены HeI фотоэлектронные спектры RPF_2 , RPCl_2 , RPBr_2 , RPJ_2 , RAsCl_2 , RAsBr_2 , RAsJ_2 , RSbJ_2 , CF_3PBr_2 , R_2NCl , R_2PCl , R_2AsCl , R_2PBr , R_2AsBr , R_2SbBr , R_2AsJ , R_2SbJ , R_2NH , R_2PH , R_2AsH , $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{Cl}$, где $\text{R} \equiv \text{CH}_3$. Первые вертикальные потенциалы ионизации этих соединений равны (в эв): 10,33, 9,86, 9,66, 9,01, 10,02, 9,58, 9,08, 8,7, 10,23, 9,17, 9,15, 9,45, 9,24, 9,29, 9,02, 8,85, 8,81, 8,95, 9,08, 8,87, 8,7. Спектры интерпретированы при помощи расчетов энергий МО в приближении

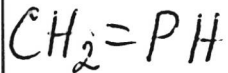
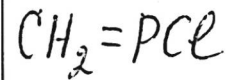
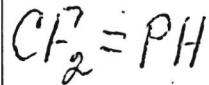
С - As - зал.
С - Sb - зал.



электронными спектрами 2-метил,этил-бензо-1,3-дитиол:
(III) и этилентритиокарбоната (IV). Сравнительный
анализ энергетич. положения полос в спектрах I и IV
II и III позволил оценить влияние пространственной
конфигурации этих молекул и группы $C=S$ на их
электронную структуру. Библ. 12. Ю. В. Чижев

7 Д352. Спектры $(H_3C)_2C=C(CH_3)_2$, $(H_3C)_2BN$

1976



м.н.
структура
молекулы

X1977 N2

2 Б248. Обнаружение нестабильных молекул при помощи микроволновой спектроскопии. Фосфаалкены $CF_2=PH$, $CH_2=PCl$ и $CH_2=PH$. Hopkinson Michael J., Kroto Harold W., Nixon John F., Simmons Nigel P. C. The detection of unstable molecules by microwave spectroscopy: phospho-alkenes $CF_2=PH$, $CH_2=PCl$, and $CH_2=PH$. «J. Chem. Soc. Chem. Commun», 1976, № 13, 513—515 (англ.)

Измерены в области частот от 20 до 40 ГГц МВ спектры нестабильных фосфаалкенов: $CF_2=PH$ (I), $CH_2=PCl$ (II), $CH_2=PH$ (III), с временем жизни порядка нескольких секунд, образованных в кач-ве продуктов пиролиза, соотв. CF_3PH_2 , CH_3PCl_2 и $(CH_3)_2PH$. Для I и II, соотв., определены вращательные постоянные (в Мгц): $A_0=11107,33$ и $22711,17$, $B_0=4766,37$ и $4667,23$, $C_0=3330,79$ и $3865,45$, для III получено значение: $B_0+C_0=31067,12$ Мгц. При ряде предложений относительно структуры фосфаалкенов определены структурные параметры: I $r(C=P)=1,671$ А, $\angle CPH=100^\circ$; II $r(C=P)=1,670$ А, $\angle CPH=104,5^\circ$ и III $r(C=P)=1,670$ А, $\angle CPH=100^\circ$. Полученные структурные данные согласуются с ожидаемыми расчетными значениями.

С. Н. Мурзин

17

(+2)

$P(CF_3)_3$

1976

13 Б209. Молекулярная структура и колебательный спектр $P(CF_3)_3$: возможный пример «альтруистического ковалентного взаимодействия». Marsden C. J., Bartell L. S. Molecular structure and vibrational spectrum of $P(CF_3)_3$: a possible example of an «altruistic covalent interaction». «Inorg. Chem.», 1976, 15, № 11, 2713—2717 (англ.)

Молекул.
структ.

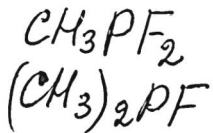
спектр
К.Р.

Исследована структура $P(CF_3)_3$ (I) методами газовой электронографии и КР-спектроскопии. Получены следующие значения структурных параметров: $r(P-C) = 1,904$ (7) Å; $r(C-F) = 1,340$ (3) Å; $\angle(C-P-C) = 97,2$ (0,7)°; и $\angle(F-C-F) = 107,5$ (0,3)°. Оси симметрии трифторметильных групп наклонены от направления связей PC в сторону увеличения ближайших 1—5 F...F расстояний на 5,3 (0,9)°. В области 50—1300 cm^{-1} получен спектр КР жидк. I. Переотнесены низкочастотные колебания A_1 и E . Получены оценки частот крутильных колебаний A_2 (40 cm^{-1}) и E (43 cm^{-1}). Определено валентно-сило-

х.1977. N13

вое поле. Вычислены среднеквадратичные амплитуды колебаний и величины эффекта сокращения, которые удовлетворительно согласуются с экспериментально наблюдаемыми. Расчеты расширенным методом Хюккеля показали, что удлинение связи фосфор—углерод в I по сравнению с $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ вызвано «альтруистическим взаимодействием» d орбиталей фосфора с углеродными орбиталями, приводящему к ослаблению связи P—C и усилению связи C—F . Показано, что такое взаимодействие типично для молекул типа ABX_n . В молекулах этого типа ослабление связи A—B с увеличением электроотрицательности X может быть вызвано взаимодействием незанятых орбиталей атома A со связывающими орбиталями B—X .

А. М. Шаповалов



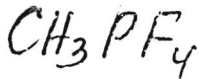
(фторид,
квертерн)

1976
Susanne E., et al.

Z. Naturforsch., 1976,
31b, N2, 178-183.

(или CH_3NF_2) III

1977



расчет
поверхности
потенц.
энергии

15 Б92. Квантовая динамика псевдовращения в молекулах XPF_4 . Russegger Peter, Brickmann Jürgen. Quantum dynamics for pseudorotation of XPF_4 molecules. «J. Chem. Phys.», 1977, 63, № 1, 1—6 (англ.)

Проведен анализ динамики псевдовращения лигандов в молекуле CH_3PF_4 в газовой фазе. Для рассмотрения использован модельный гамильтониан, зависящий от одной координаты р-ции перегруппировки (псевдовращения) и трех колебательных координат. Такой выбор модели был обоснован ранее (РЖХим, 1975, 14Б86) с помощью полуэмпирич. расчетов поверхности потенциальной энергии. Получен закон изменения во времени ряда исходных состояний, имеющих физ. смысл. Эти состояния представлены в виде линейных комбинаций приближенных собственных функций модельного гамильтониана, найденных вариационным методом при использовании 400 адиабатич. базисных функций. Показано существование двух механизмов псевдовращения. Более медленный из этих процессов соответствует конформационным изменениям, а более быстрый — колебательной релаксации. Обсужден вопрос эргодичности поведения исследованных начальных состояний.

Б. И. Жилинский

X. 1977 N 15

CH_3PF_4

1977

23 Б74. Перераспределение колебательной энергии в молекулах среднего размера. Russegger Peter. Vibrational energy redistribution of medium size molecules. «Chem. Phys», 1977, 22, № 1, 41—52 (англ.)

Изучен процесс перераспределения колебательной энергии в молекулах. Рассмотрение проведено для модельного гамильтониана, являющегося гармоническим по всем переменным кроме одной, по к-рой движение сильно ангармонично. Исследованы различные типы операторов взаимодействия, ответственные за перераспределение колебательной энергии. Предложено основное кинетич. уравнение для описания изменения во времени энергии отдельной ангармонич. колебательной моды. В качестве примера рассмотрена молекула CH_3PF_4 , в к-рой сильно анагармонич. движением является псевдовращение, приводящее к изомеризации. Показано, что в системах со слабым взаимодействием колебательных мод, напр., CH_3PF_4 , больцмановское распределение не достигается даже при достаточно больших временах релаксации.

Б. И. Жилинский

перераспредел.
колебат.
энергии

21. 1977
N 23

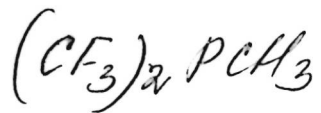
$\text{CF}_3\text{P}(\text{CH}_3)_2$

номер 6309 1978

Demuth R; et al

и.к., Раман
спектр

Spectrochim. acta
1978, A34, 357-360



и.к., Раман
спектр

оммск 6310 1978

Demuth R; et al
Spectrochim. acta
1978, A34, 361-66

$FC \equiv P$

У. М. Н.

ВФ-ХIV-9354

1978

14 Б155. $FC \equiv P$, C-фторфосфорэтин. Получение и идентификация методами фотоэлектронной и микроволновой спектроскопии. Kroto H. W., Nixon J. F., Simmons N. P. C., Westwood N. P. C. $FC \equiv P$, C-Fluorophosphäethyne: preparation and detection by photoelectron and microwave spectroscopy. «J. Amer. Chem. Soc.», 1978, 100, № 2, 446—448 (англ.)

Предложен метод синтеза соединений с двойной и тройной связью углерод—фосфор ($C=P$, $C \equiv P$), использованный для получения C-фторфосфорэтина с очень высоким выходом. Пары CF_3PH_2 пропускались при комн. т-ре через стеклянную трубку заполненную таблетками KOH. В зависимости от давления паров исходного в-ва происходило отщепление одной или

двух молекул HF по схеме $CF_3PH_2 \xrightarrow[-HF]{KOH} CF_2=PH \xrightarrow[-HF]{KOH} FC \equiv P$

(при $p < 3 \times 10^{-2}$ мм образовывался $FC \equiv P$, а при $p > 10^{-2}$ — $CF_2=PH$). Отмечается, что предложенный

Х. 1078, N14

метод м. б. использован для синтеза замещ. фосфоралкинов и фосфоралкенов. Измерены фотоэлектронный и макроволновый спектры молекулы $\text{FC}\equiv\text{P}$. В ФЭС наблюдались три полосы — 10,57; 13,55 и 17,63 эв. В 1-й полосе, отнесенной к ионизации 3π -орбитали, локализованной преимущественно на группе $\text{C}\equiv\text{P}$, выделены две прогрессии с интервалом 1725 ± 30 и 760 ± 40 см^{-1} , связанные с вал. кол. углерод—фосфор и углерод—фтор в FCP^+ ($^2\Pi$). Во второй полосе, отнесенной к ионизации 9σ -орбитали, к-рая в основном, локализована на атоме фосфора, наблюдалась одна прогрессия с интервалом 860 ± 30 см^{-1} . Третья полоса связана с возбуждением неподеленной пары электронов фтора. Полученный ФЭС $\text{FC}\equiv\text{P}$ сопоставляется со спектрами $\text{HC}\equiv\text{CH}$, $\text{FC}\equiv\text{CH}$, $\text{FC}\equiv\text{N}$ и $\text{HC}\equiv\text{P}$. МВ-спектр, измеренный в диапазоне 26,5—40 Гц, отнесен к переходу $I=3\leftarrow 2$, $B_0=5257,78\pm 0,1$ Мгц.

В. М. Ковба

$FC \equiv P$

ВФ-ХIV-9354

1978

7 Д560. $FC \equiv P$, C-фторфосфаэтин: синтез и идентификация методами фотоэлектронной и микроволновой спектроскопии. Kroto H. W., Nixon J. F., Simmons N. P. C., Westwood N. P. C. $FC \equiv P$, C-fluorophosphaethyne: preparation and detection by photoelectron and microwave spectroscopy. «J. Amer. Chem. Soc.», 1978, 100, № 2, 446—448 (англ.)

Исследованы фотоэлектронные и микроволновые спектры продуктов пиролиза паров CF_3PH_2 на поверхности КОН при комнатной т-ре. Кроме известных продуктов этой реакции, обнаружен новый продукт, который по микроволн. спектру идентифицирован как $FC \equiv P$. Определены значения вращательной постоянной ($B_0 = 5257,78$ Мгц) и первый ионизационный потенциал $FC \equiv P$ ($I = 10,57$ эв).

М. Р. Алиев

(м.п.; у)

ф. 1978, N 4

CF_3PH_2

ВД-ХIV-9354

1978

протон,
спектр

7 Д560. $\text{FC}\equiv\text{P}$, С-фторфосфаэтин: синтез и идентификация методами фотоэлектронной и микроволновой спектроскопии. Kroto H. W., Nixon J. F., Simmons N. P. C., Westwood N. P. C. $\text{FC}\equiv\text{P}$, C-fluorophosphaethyne: preparation and detection by photoelectron and microwave spectroscopy. «J. Amer. Chem. Soc.», 1978, 100, № 2, 446—448 (англ.)

Исследованы фотоэлектронные и микроволновые спектры продуктов пиролиза паров CF_3PH_2 на поверхности KOH при комнатной т-ре. Кроме известных продуктов этой реакции, обнаружен новый продукт, который по микроволн. спектру идентифицирован как $\text{FC}\equiv\text{P}$. Определены значения вращательной постоянной ($B_0 = 5257,78$ Мгц) и первый ионизационный потенциал $\text{FC}\equiv\text{P}$ ($I = 10,57$ эв).

М. Р. Алиев

⑦ □

ф. 1578, № 4

$\text{CF}_3\text{P}(\text{CH}_3)_2$ Оттиски 6309 1978

$\text{CF}_3\text{As}(\text{CH}_3)_2$

$\text{CF}_3\text{Sb}(\text{CH}_3)_2$



спектры
ИК. померу.

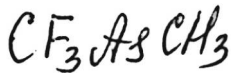
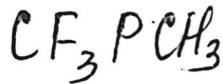
11 Д583. Колебательные спектры и анализ нормальных координат молекул трифторметил- и диметилфосфана, -арсана и -стибана $\text{CF}_3\text{E}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{E}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$).

Demuth R., Apel J., Grobe J. Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse von Trifluormethyl-dimethylphosphlan, -arsan und -stiban $\text{CF}_3(\text{CH}_3)_2$ ($\text{E}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$). «Spectrochim acta», 1978, A34, № 3, 357—360 (нем.; рез. англ.)

Исследованы спектры ИК-поглощения молекул $\text{CF}_3\text{E}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{E}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) в газовой фазе, а также спектры комб. рас. соответствующих жидкостей. Проведена интерпретация колебательных частот, наблюдаемых в области $100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$. Выполнен анализ нормальных координат с использованием силовых постоянных, заимствованных от молекул HCF_3 и $\text{E}(\text{CH}_3)_2$. Библ. 25.

ф. 1978 N 11





Оттисек 6310

1978

11 Д584. Колебательные спектры и анализ нормальных координат молекул ди(трифтор)метилфосфана, -арсана и -стибана $(\text{CF}_3)_2\text{ACH}_3$ ($\text{A}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$). Demuth R., Apel J., Grobe J. Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse von Bis(trifluormethyl)methylphosphan, -arsan und -stiban $(\text{CF}_3)_2\text{ECH}_3$ ($\text{E}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$). «Spectrochim. acta», 1978, A34, № 3, 361—366 (нем.; рез. англ.)

Получены спектры ИК-поглощения в газовой фазе и спектры комб. рас. в жидкой фазе соединений $(\text{CF}_3)_2\text{ACH}_3$ ($\text{A}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}$). Измерения спектров проведены в области $120\text{—}3100\text{ см}^{-1}$. Интерпретация наблюдаемых спектров проведена по аналогии с изученными ранее спектрами $\text{A}(\text{CH}_3)_3$ и $(\text{CH}_3)_2\text{AsX}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). Выполнен анализ нормальных координат колебаний молекул $(\text{CF}_3)_2\text{ACH}_3$. Полученные значения силовых постоянных, а также значения наблюдаемых частот приведены в таблицах. Установлено, что частота валентных колебаний $\text{A—C}(\text{F}_3)$ может рассматриваться как «характеристическая» для исследованных соединений. Библ. 36.

ссыл. ност.,
V₁ спектры
к. р.

ф. 1978
N 11

(42)
18

С-Н-Р-Ф (соединения)

1978

(C=4)_n
n=1,2,3.

молекуляр.
структ.

Х. 1978, № 21

21 Б74. Молекулярные структуры соединений фосфора. 6. Электронографическое исследование трет-бутилфторфосфинов $\text{Bu}^t_n\text{PF}_{3-n}$ ($n=1, 2, 3$). Oberhammer Heinz, Schmutzler Reinhard, Stelzer Othmar. Molecular structures of phosphorus compounds. 6. An electron diffraction study of tert-butylfluorophosphines $\text{Bu}^t_n\text{PF}_{3-n}$ ($n=1, 2, 3$). «Inorg. Chem.», 1978, 17, № 5, 1254—1258 (англ.)

Методом газовой электронографии изучена структура молекул трех трет-бутилфторфосфинов: трет- BuPF_2 (I), трет- Bu_2PF (II) и трет- Bu_3P (III). Для всех исследованных молекул принята симметрия C_{3v} для метильных и трет-бутильных групп. Найдены след. значения межъядерных расстояний (r_a , Å) и углов: I, $\text{P}-\text{F}$ 1,589(4), $\text{P}-\text{C}_t$ 1,822(12), C_t-C_1 1,517(10), $\text{C}-\text{H}$ 1,112(11), $\angle \text{FPF}$ 99,1(1,7)°, $\angle \text{C}_1\text{C}_t\text{C}_2$ 109,2(1,3)°, $\angle \text{C}_t\text{PF}$ 99,0(0,6)°, $\angle \text{HCH}$ 108,5° (принято); для молекулы принята симметрия C_s и шахматное расположение трет-бутильной и PF_2 -групп. II, $\text{P}-\text{F}$ 1,619(7), $\text{P}-\text{C}_t$ 1,859(6), C_t-C_1 1,530(4), $\text{C}-\text{H}$ 1,107(6), $\angle \text{C}_t\text{PF}$ 96,02(2,0)°, $\angle \text{C}_1\text{C}_t\text{C}_2$ 109,6(1,3)°, $\angle \text{C}_t\text{PC}_t$ 113,8(1,9)°.

$\angle$ HCN $108,1(1,5)^\circ$, τ (угол поворота трет-... льной
 группы вокруг связи P—C_t) $7,8(3,1)^\circ$. Эксперим. дан-
 ные несколько лучше согласуются с моделью симмет-
 рии C_s, чем с моделью симметрии C₁. III, P—C_t 1,919
 (5), C_t—C_r 1,534(3), C—H 1,106(5), $\angle$ C_tPC_r 109,9
 (0,7)°, $\angle$ C₁C_tC₂ 107,8(0,4)°, $\angle$ HCN 107,2(1,2)°, τ 14,0
 (1,3)°. Принята модель симметрии C_s. Полученные
 электронографич. данные согласуются с результатами
 расчетов структуры по методу ППДП/2. Обсуждается
 влияние стерич. напряжения, обусловленного объемис-
 тыми трет-бутильными группами, на геометрию моле-
 кул.

В. Спиридонов



$\text{HC} \equiv \text{CPF}_4$

Дтмш 8042

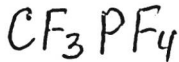
1979

17 Б98. Молекулярные структуры соединений фосфора. Часть VII. Электронографическое исследование этинитетрафторфосфорана, $\text{HC} \equiv \text{CPF}_4$. Oberhammer Hertz. Molecular structures of phosphorus compounds. Part VII. Electron diffraction study of ethynyltetrafluorophosphorane, $\text{HC} \equiv \text{CPF}_4$. «J. Mol. Struct.», 1979, 53, № 1, 139—141 (англ.)

молекул.
структ.

Методом газовой электронографии изучена структура молекулы этинитетрафторфосфорана, $\text{HC} \equiv \text{CPF}_4$. Найдены след. значения межъядерных расстояний (r_g , Å) и углов: $\text{P}-\text{F}_{\text{экв}}$ 1,540(4), $\text{P}-\text{F}_{\text{акс}}$ 1,599(3), $\text{P}-\text{C}$ 1,747(5), $\text{C}-\text{C}$ 1,218(7), $\text{C}-\text{H}$ 1,060 (принято), $\angle \text{F}_{\text{экв}}\text{PF}_{\text{экв}}$ 114,7(1,0)°, $\angle \text{F}_{\text{акс}}\text{PF}_{\text{акс}}$ 179,0(0,4)°. В. Спиридонов

д. 1979, № 17



расчет
молекулы

11241
оттиск

№16 Б80. О спектроскопических действиях различных механизмов туннелирования в нежестких молекулах RPF_4 ($\text{R}=\text{CF}_3$). Brocas J., Fastenakel D., Buschen J. On the spectroscopic consequences of different tunnelling mechanisms in non-rigid RPF_4 molecules ($\text{R}=\text{CF}_3$). «Mol. Phys.», 1980, 41, № 5, 1163—1176 (англ.)

Теоретически исследовано влияние внутримолекул. перегруппировок в молекуле CF_3PF_4 на колебательно-вращательные спектры. Для молекулы CF_3PF_4 основное состояние, имеющее экваториальную конфигурацию, по энергии лишь слегка отличается от менее стабильной, аксиальной структуры. Проведена классификация возможных процессов изомеризации в предположении существования двух типов перегруппировок: перестановочных и политописических. Найдены группы симметрии для различных процессов изомеризации. Получены правила отбора и типы расщепления уровней жесткой модели. Рассчитаны статистич. веса уровней. Показано, что различные типы перегруппировок приводят к различным расщеплениям колебательно-вращательных спектров, так что характер реальных процессов м. б. определен по эксперим. спектрам высокого разрешения.

Б. И. Жилинский

2.1981.116

1980



(г, жс, тв)

20 Б249. Колебательные спектры и структура фосфорорганических соединений. XIX. Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния и структура метоксидифторфосфина- d_0 и d_3 . Durig J. R., Streusand B. J. Vibrational spectra and structure of organophosphorous compounds. XIX. Infrared and raman spectra and structure of methoxydifluorophosphine- d_0 and $-d_3$. «Appl. Spectrosc.», 1980, 34, № 1, 65—71 (англ.)

Спектр

г, жс, тв,
ио

Получены ИК-спектры газ. и тв. CH_3OPF_2 (I) и CD_3OPF_2 (I- d_3) и спектры КР (аргоновый лазер, 5145 Å) газ., жидк. и тв. фаз в области 40—3200 см^{-1} . В соответствии с симметрией C_s на основании анализа изотопич. сдвига частот, степени деполяризации линий КР, контура полос ИК поглощения сделано отнесение частот 17 норм. кол. молекул I. Показано, что I имеет транс-конформацию. По фундаментальной частоте торсионного колебания метокси-группы и ее первому обертому рассчитан V_3 -терм. асимм. потенциаль-

Ракх N20

ной ф-ции и найдено, что барьер между транс- и гош-формами составляет 3,41 для I и 3,75 ккал/моль для I-d₃. Вид потенциальной ф-ции поворота вокруг связи РО и отсутствие признаков существования гош-конформера говорит о глубокой потенциальной яме, соотв-щей трансформе и очень узких ямах, соотв-щих гош-форме. Пред. сообщ. см. «J. Mol. Struct.», 1977, 7, 295. М. П. Комарова

1980

 CH_3OPF_2

10 Д376. Колебательные спектры и структура ор-
нофосфорных соединений. Ч. XIX. Спектры ИК-погло-
щения и комбинационного рассеяния и структура ме-
токсидифторфосфина- d_0 и $-d_3$. Vibrational spectra and
structure of organophosphorous compounds. XIX. Infra-
red and Raman spectra and structure of methoxydifluo-
rophosphine- d_0 and $-d_3$. Durig J. R., Streusand B. J.
«Appl. Spectrosc.», 1980, 34, № 1, 65—71 (англ.)

(2i)

Получены спектры ИК-поглощения и комб. рас. $\text{CH}_3\text{-OPF}_2$ (I) и CD_3OPF_2 (II) в газообразной и твердой
фазе в области $40\text{—}3200\text{ см}^{-1}$. На основе данных по
степени поляризации, контурам линий и изотопным
сдвигам удалось определить частоты 17 основных коле-
баний молекул I и II (общее число ожидаемых основ-
ных колебаний 18). Определены параметры вращатель-
ного потенциала метоксиновых групп. Высказано пред-
положение, что молекулы I и II имеют трансконформа-
цию. Библиограф. 13. Ч. XVIII см. Durig J. R. et al. «J.
Cryst. Mol. Struct.», 1977, 7, 295.

К. Э. М.

ф 1980 №10

FC:P

символ 10403

1980

93: S4060a The microwave spectrum of C-fluorophosphacethyne FC:P: structure determination, dipole moment, and vibration-rotation data. Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Simmons, N. P. C. (Sch. Mol. Sci., Univ. Sussex, Falmer/Brighton, Engl. BN1 9QJ). *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 82(1), 185-92 (Engl). The microwave spectrum of the new linear triat. mol. FC:P which is produced when CF_3PH_2 vapor passes over solid KOH at room temp. and $\sim 20 \mu\text{m}$ Hg pressure was studied. Transitions belonging to the 2 isotopic variants $^{19}\text{F}^{12}\text{C}^{31}\text{P}$ and $^{19}\text{F}^{13}\text{C}^{31}\text{P}$ were analyzed and the resulting structural data are $r(\text{F-C}) = 1.285 \pm 0.005 \text{ \AA}$ and $r(\text{C:P}) = 1.541 \pm 0.005 \text{ \AA}$. The study yielded the following spectroscopic parameters for $^{19}\text{F}^{12}\text{C}^{31}\text{P}$: $B_0 = 5257.80 \pm 0.03 \text{ MHz}$, $\alpha_2 = -11.95 \pm 0.05 \text{ MHz}$, $q_2 = 4.478 \pm 0.002 \text{ MHz}$, and $\mu = 0.279 \pm 0.001 \text{ Debye}$.

молекула
структ
и в. спектр

CA 1980 93 28

$FC \equiv P$

М. В. Селезнев

М. М.

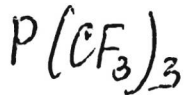
Ф. 1981. 112

2 Д485. Микроволновый спектр C-фторфосфаэтина
 $FC \equiv P$: определение структуры, дипольного момента и
постоянных колебательно-вращательного взаимодействия. The microwave spectrum of C-fluorophosphaethyne
 $FC \equiv P$: Structure determination, dipole moment, and
vibration-rotation data. Kroto H. W., Nixon J. F.,
Simmons N. P. C. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 82, № 1,
185—192 (англ.)

Исследован микроволн. спектр линейной молекулы
 $FC \equiv P$, полученной впервые при протекании газов
 CF_3PH_2 вдоль поверхности KOH при комнатной темп-ре.
Идентифицированы линии вращательных переходов
с $J=1-0$, $2-1$ и $3-2$ молекулы $^{19}F^{12}C^{31}P$ в основном
состоянии и в девяти низколежащих возбужденных ко-
лебательных состояниях, а также линия перехода с
 $J=3-2$ молекулы $^{19}F^{13}C^{31}P$ в основном колебательном
состоянии. Определены значения вращательной постоян-
ной ($B_0=5257,80$ МГц), постоянных колебательно-вра-
щательного взаимодействия ($\alpha_2=-11,95$ МГц) и l -удво-
ения ($g_2=4,478$ МГц), частот колебаний ($\omega_2=390$, $\omega_3=$
 $=790$ см $^{-1}$), структурных параметров ($F-C=1,285$ А,
 $C \equiv P=1,541$ А) и дипольного момента ($\mu=0,279$ ед.
Дебая) (постоянные приведены для $^{19}F^{12}C^{31}P$).

М. Р. Алиев

1980
10403
Омтиса



y; A⁺.
Heppus
C₆H₆

(American 9689) 1980

Lee T.H., et al.

J. Amer. Chem. Soc.
1980, 102 (8), 2631-36

CH_3PF_2
(г, ж, кр)

И. К. Селев
И-
структура
по

г. 1981. № 16

16 Б261. Колебательные спектры и структура фосфорорганических соединений. 20. Инфракрасные спектры и комбинационное рассеяние, отнесение колебаний в расчет нормальных колебаний метилдифторфосфина. Durig J. R., Stanley A. E., Jalilian M. R. Vibrational spectra and structure of organophosphorous compounds. 20. Infrared and Raman spectra, vibrational assignment and normal coordinate calculations of methyl difluorophosphine. «J. Raman Spectrosc.», 1981, 10, Jan., 44—51 (англ.)

Измерены ИК- ($3200\text{—}20\text{ см}^{-1}$) и КР-спектры CH_3PF_2 в газ., жидк. и крист. состояниях. Дано отнесение колебаний (симметрия C_s) на основании контуров ИК-полос в газе, степени деполяризации линий КР и аналогин с CH_3PX_2 ($X=\text{Cl, CN, CH}_3, \text{H}$) и PF_2X ($X=\text{CN, OCH}_3$). К $\nu(\text{P—C})$ отнесена сильная ИК-полоса при 701 см^{-1} . Проведен расчет частот и форм норм. кол. и вычислены силовые постоянные в модифицированном валентно-силовом поле. Структурные параметры взяты из результатов МВ-спектроскопии, начальное силовое поле для нулевого приближения — из PF_2CN и парафинов. Вал. и деф. силовые постоянные группы CH_3 после уточнения силового поля близки к соотв-щим зна-

1981

Оттиск 11400

чениям для парафинов. Вал. кол. PF_2 и маятниковые кол. CH_3 сильно смешаны. К торс. кол. группы CH_3 отнесена ИК-полоса 192 см^{-1} в спектре газа. Эта полоса, вероятно, является результатом перекрывания P -ветви торсионного фундаментального колебания и R -ветви 1-го «горячего» перехода. Барьер внутреннего вращения Me -группы, вычисленный на основании этой величины, составляет $1,74 \text{ ккал/моль}$. Пред. сообщ. см. «Appl. Spectrosc.», 1980, 34, 65. Е. Р. умова



CH_3PF_2

(ν , ν , ν)

Chen K.P.

Li

94:216797d Vibrational spectra and structure of organo-phosphorus compounds. 20 - Infrared and Raman spectra, vibrational assignment and normal coordinate calculations of methyldifluorophosphine. Durig, J. R.; Stanley, A. E.; Jalilian, M. R. (Dep. Chem., Univ. South Carolina, Columbia, SC 29208 USA). *J. Raman Spectrosc.* 1981, 10(Sergio Porto Commemorative Issue), 44-51 (Eng). The Raman spectra of gaseous, liq. and solid MePF_2 and the IR spectra of the gas and solid were recorded (3200-20 cm^{-1}). The assignment of the 15 fundamentals is given and discussed and is based on the gas phase IR band contours, depolarization values, and group frequencies. A normal coordinate calcn. was carried out by utilizing a modified valence force field to calc. the frequencies and the potential energy distributions. Extensive mixing was found between the PF_2 stretching and CH_2 rocking modes. The Me torsion was obsd. at 192 cm^{-1} in the far-IR spectrum of the gas and from this frequency a 3-fold barrier to internal rotation of 1.74 kcal mol^{-1} was calcd. This value is compared to similar quantities in several other Group VA compds. and the obsd. trends are consistent with those for the corresponding Group IV compds.

C.A. 1981. 94N26

1981

000111400
OMMCK

$\text{PF}_2\text{C}_2\text{H}_3$

Отмисл 12629 1981

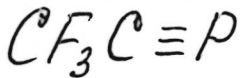
2 Б339. Микроволновый спектр, дипольный момент и конформация винилдифторфосфина. Fong G. D., Kuczkowski R. L. Microwave spectrum, dipole moment, and conformation of vinyl difluorophosphine. «Inorg. Chem.», 1981, 20, № 7, 2342—2343 (англ.)

м.п., геометр.
структура

Измерен в области частот 20—40 ГГц МВ-спектр винилдифторфосфина, $\text{PF}_2\text{C}_2\text{H}_3$, в основном и первых трех возбужденных колебательных состояниях. Отнесение МВ-переходов выполнено с использованием эффекта Штарка. В приближении жесткого волчка при использовании отдельных переходов определены вращательные постоянные (в МГц) $A=7158,3(10)$, $B=3041,28(2)$, $C=2486,57(1)$. Из измерений относит. интенсивностей МВ-линий в колебательных состояниях $v=0$, $v=1$ и $v=2$ установлено расстояние между колебательными энергетич. уровнями $110(30) \text{ см}^{-1}$. Наиболее низколежащее состояние, по-видимому, относится к крутильной моде вокруг связи $\text{P}-\text{C}$ типа A'' .

С. Н. Мурзин

Х. 1982, 19 АБ, № 2.



1982

Burckett J. C. T. R.,
et al.

номеевр.,
сируккй.,
и. и.

J. Mol. Struct., 1982,
79, 215-220.

(сир. HC≡P; III)

$FC \equiv P$

1982

Burkett J.C.T.R.,
et al.

носемп,
сирукей,
и.и.

J. Med. Street, 1982,
79, 215-220.

(сер. $MC \equiv P$; III)

CH_3POF_2

1982

Д) 15 Б81. Молекулярное строение, колебательное силовое поле, спектральные частоты и инфракрасные интенсивности CH_3POF_2 . Carlowitz Sunhild von, Zeil Werner, Pulay Péter, Boggs James E. The molecular structure, vibrational force field, spectral frequencies, and infrared intensities of CH_3POF_2 . «J. Mol. Struct.», 1982, 87, № 2, Suppl.: «Theochem», 4, № 2, 113—124 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе ОСТ 3—21ГФ, включающем поляризац. ф-ции на атоме Р, рассчитаны CH_3POF_2 (I), CH_3POH_2 (II), CH_3P_2 (III), CH_3PH_2 (IV) и PO_3 (V). Варьировали все независимые степени свободы. Дипольные моменты равны (D , в скобках эксперим. значения): I 4,14 (3,6), II 4,28, III 2,28 (2,06), IV 1,18 (1,10), V 1,75 (1,87). Оптимизированные геометрии III и IV согласуются с

Di, m.p., сил.
лост., ген.
момент

18 (74)

Х. 1982, 19, N 15.

эксперим. данными, тогда как в случае I имеется большое расхождение между вычисленными и эксперим. (МВ-спектр) геометрич. параметрами. Детальный анализ привел авторов к выводу, что интерпретация МВ-спектра являлась неверной. Вычисл. колебательные частоты и пр-ные дипольного момента I сопоставлены с эксперим. данными.

В. Фаустов

CH_3POF_2

Отпуск 13565 1982

13 Б250. Спектры и структура фосфорорганических соединений. Часть XXI. Исследованные заново микроволновый спектр и структура CH_3POF_2 . Durig J. R., Stanley A. E., Li Y. S. Spectra and structure of organophosphorus compounds. Part XXI. Microwave spectrum and structure of CH_3POF_2 re-visited. «J. Mol. Struct.», 1982, 78, № 3—4, 247—255 (англ.)

Измерен в области частот 18,5—40,0 ГГц МВ-спектр CH_3POF_2 в основном колебательном состоянии. Анализ спектра выполнен в приближении модели жесткого почти симметричного волчка. Вращательные постоянные равны (в Мгц) $A=4495,91(4)$, $B=4271,86(3)$, $C=4125,90(3)$. По эффекту Штарка 2-го порядка для трех переходов определены компоненты дипольного момента $|\mu_a|=3,50(25)D$, $|\mu_b|=1,15(7)D$ и полный дипольный момент $|\mu|=3,69(26)D$. Из соображений симметрии положено, что $|\mu_c|=0,0D$. С учетом структурных данных для родственных молекул определена возможная структура CH_3POF_2 . С. Н. Мурзин

М. Л., теория
структура

х. 1982, 19, № 13.

$(CF_3)_3P$

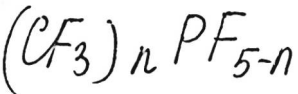
1982

Elbel S., et al.

J. Fluor. Chem., 1982,
19, N3, 349-362.

фото-
спектр.
спектр.

●
(см. $(CF_3)N$; III)



$$n = 1, 2, 3$$

монекс.
структура

Ommuck 13465

1982

Oberhammer H., Grobe G.,
de Van D.,

Inorg. Chem., 1982, 21, N1,
275-281.

$(CH_2)_4PF_3$

1982

5 Б102. Структурные и химические исследования циклотетраметилентрифторфосфорана (1,1,1-трифтор- λ^5P -фосфолана). Structural and chemical studies relating to cyclotetramethylene trifluorophosphorane (1,1,1-trifluoro- λ^5P -phospholane). Betterman G., Buhl H., Gereke R., Oberhammer H., Schmutzler R., Sell M., Sheldrick W. S., Storz W. «J. Fluor. Chem.», 1982, 21, № 1, 11 (англ., фр.)

структура

Названное соединение, $(CH_2)_4PF_3$ (I), полученное новым эффективным методом, превращено в два тв. спиромонофторфосфорана, включающих λ^5P -фосфолановый цикл. Электронографич. исследование I в газовой фазе и рентгеноструктурное исследование монокристаллов двух спиромонофторфосфоранов показывают, что группировка $(CH_2)_4$ связывает мостиком два эква-

X. 1983, 19, N5

ториальных положения вокруг тригонально-бипирамидального $\lambda^5\text{P}$. На основе указанных структурных исследований и данных ЯМР-спектроскопии обсуждена статич. и динамич. стереохимия I и его производных.

Автореферат



отт. 14877

1982

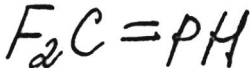
24 Б250. Инфракрасные спектры С-фторфосфаэтина $FC \equiv P$ и С-дифторфосфаэтена $F_2C = PH$. Ohno K., Matsuura H., Kroto H. W., Murata H. Infrared spectra of C-fluorophosphaethyne $FC \equiv P$ and C-difluorophosphaethene $CF_2 = PH$. «Chem. Lett.», 1982, № 7, 981—984 (англ.)

ИК спектры
Di

Получены с помощью фурье-спектрометра ИК-спектры газ. CF_2PH_2 (I) после прохождения через трубку с тв. КОН. В области $2500-400 \text{ см}^{-1}$ обнаружен ряд новых полос поглощения по сравнению с I, к-рые приписаны нестабильным молекулам $FC \equiv P$ (II) и $F_2C = PH$ (III). При отнесении полос по симметрии и форме колебаний использованы данные по контурам колебат. вращат. полос. К колебаниям II отнесены след. полосы: $1670,8 \text{ см}^{-1}$ (ν_1 , вал. кол. $C \equiv P$), $801,3 \text{ см}^{-1}$ (ν_3 , вал. кол. CF), $726,1 \text{ см}^{-1}$ ($2\nu_2$, деф. кол. FCP). К III отнесены полосы $2326,9 \text{ см}^{-1}$ (ν_1 , вал. кол. PH), $1349,5 \text{ см}^{-1}$

+2

Х. 1982, 19, N24



(ν_2 , вал. кол. $C=P$), $1228,5 \text{ см}^{-1}$ (ν_3 , асимм. вал. кол. CF_2), $884,4 \text{ см}^{-1}$ (ν_5 , симм. вал. кол. CF_2), $568,0 \text{ см}^{-1}$ (ν_6 , ножн. кол. CF_2), $485,5 \text{ см}^{-1}$ (ν_7 , маятн. кол. CF_2), $729,3 \text{ см}^{-1}$ (ν_9 , веерн. кол. CF_2). Спектр III сопоставлен с данными для $CF_2=S$. С. С. Букалов

CF₂PH

omm. 14847

1982

'97: 100945h Infrared spectra of C-fluorophosphaethyne FC:P and C-difluorophosphaethene CF₂:PH. Ohno, Keiichi; Matsuura, Hiroatsu; Kroto, Harold W.; Murata, Hiromu (Fac. Sci., Hiroshima Univ., Hiroshima, Japan 730). *Chem. Lett.* 1982, (7), 981-4 (Eng). The IR spectra of gaseous CF₃PH₂ treated with KOH were measured in the 2500-400 cm⁻¹ region by a Fourier transform spectrometer. Most of the bands newly obsd. following the KOH treatment were assigned to the vibrations of unstable species FC:P and CF₂:PH.

FC:P

UK chemp

(4) 

FC:P

©A. 1982, GF, N12

FCP

Ummuck 15491

1982

FCP⁺

некомпот-
компот,
ab initio
pacem

Thomson C., Ellam P.,
Theor. chim. acta,
1982, 62, N 1, 81-86.

CH_3POF_2

1982

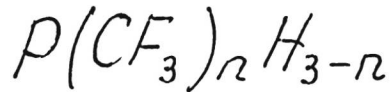
8 Д517. Молекулярная структура, колебательное силовое поле, спектральные частоты и интенсивность ИК-поглощения в молекулах CH_3POF_2 . The molecular structure, vibrational force field, spectral frequencies, and infrared intensities of CH_3POF_2 . Von Carlowitz Sunhild, Zeil Werner, Pulay Péter, Boggs James E. «J. Mol. Struct.», 1982, 87, № 2, Suppl.: «Theochem», 4, № 2, 113—124 (англ.)

геометрия,
структура,
 ν_i , сил. поле

На основании метода МО—ЛКАО проведено вычисление структурных параметров молекул CH_3POF_2 . При вычислениях в качестве исходных использованы структурные данные для молекул CH_3POH_2 , CH_3PF_2 , CH_3PH_2 и POF_3 . Сопоставление результатов расчета с имеющимися данными микроволн. измерений позволило уточнить предложенную ранее интерпретацию координационного распределения связей вблизи атомов фосфора. На основании численного дифференцирования рассчитан-

ф. 1982, 18, N 8.

ных ф-ций распределения потенц. энергии определены силовые постоянные молекул CH_3POF_2 и вычислены колебательные частоты. Полученные значения частот находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом. Вычислены также производные дипольного момента, что позволило оценить ожидаемую интенсивность различных колебательных линий ИК-поглощения. Библ. 21.



1982

$n = 1-3.$

Whangbo M. H.,
Stewart K. R.

номер,
ссылка,
расчёт

Inorg. Chem., 1982,
21, NS, 1720-1721.

(см. $P(CH_3)_n H_{3-n}$; III)

РНЗСНФ

Отпуск 18557 1982

барьер
вращения

ΔE_v ,
 ΔE_u

Злобин А. С., Заркин О. М.,
ж. неорг. хим.,
1982, 27, № 3 565-570.

PH_2FCH_2

барбер
врачения

ΔE_v ,

ΔE_u

Оттиск 18557 1982

Злобин А. Р., Таркин О. М.,

г. Морган. Железы,

1982, 27, 13 565-570.

FCP

1983

Cambi R., Von Niessen
W.

оромо-
спектр.
спектр.

Chem. Phys. Lett.,
1983, 101, N4-5, 412-
-418.

• (сер. МСР; III)

$FC \equiv P$

1983

4 Л156. Колебательно-вращательный спектр $FC \equiv P$. Резонанс Ферми и гармоническое силовое поле. The vibration-rotation spectrum of C-fluorophosphaethyne $FC \equiv P$. Fermi resonance and harmonic force field. Ohno Keiichi, Matsuura Hiroatsu, Murata Hiromu, Krito H. W. «J. Mol. Spectrosc.», 1983, 100, № 2, 403—415 (англ.)

$\nu_i, \text{см}^{-1};$

С помощью фурье-спектрометра получены спектры ИК-поглощения газообразного $FC \equiv P$ в области 50—4000 см^{-1} в слое 10 см при давл. 10 мм рт. ст. с разрешением 0,08 см^{-1} . Образец приготовлен реакцией паров CF_3PH_2 с KOH . Измерены частоты линий с абсолютностью 0,009 см^{-1} . Приведены частоты линий и их отнесение к колебательно-вращательным переходам полос ν_1 , ν_2 , $2\nu_2^2 - \nu_2^1$, ν_3 , $2\nu_2^0$, $\nu_1 + \nu_3$ и $\nu_1 + 2\nu_2^0$. С привлечением микроволн. данных для основного состояния определены колебательные частоты и постоян-

ср. 1984, 18, № 4

ные B и D в возбужденных состояниях. Рассчитаны константы колебательно-вращательного взаимодействия и равновесная вращательная постоянная B_e . Обсуждается резонанс Ферми состояний ν_3 и $2\nu_2^0$ и их комбинаций с колебанием ν_1 . Найденные частоты и определенная из микроволн. спектра константа l -удвоения использованы для расчета гармонического силового поля.

М. В. Т.

$FC \equiv P$

1983

7 Б1205. Колебательно-вращательный спектр С-фторфосфаэтина $FC \equiv P$. Резонанс Ферми и гармоническое силовое поле. The vibration—rotation spectrum of C-fluorophosphaethyne $FC \equiv P$: Fermi resonance and harmonic force field. Ohno Kechihi, Matsuura Hiroatsu, Murata Hiromu, Krito H. W. «J. Mol. Spectrosc.», 1983, 100, № 2, 403—415 (англ.)

Исследован колебательно-вращательный ИК-спектр С-фторфосфаэтина. Спектр газообразного в-ва при давл. 10 Торр в 10-см кювете регистрировался на ИК-Фурье спектрометре IEOL JIR-40X в областях 50—500 и 400—4000 см^{-1} с разрешением 0,08 см^{-1} . Проведено отнесение наблюдаемых колебательно-вращательных полос ко всем фундаментальным и нек-рым обертонным и составным колебаниям молекулы $F^{12}C \equiv P$, а в каждой полосе — отнесение линий к компонентам P - R -ветвей вращательной структуры. Для фундаментального $C-F$ валентного колебания ν_1 наблюдался силь-

м.п., ν_1 , см.п.

х. 1984, 19, № 7

ный резонанс Ферми с обертоном $2\nu_2^\circ$; подобный резонанс наблюдался также между уровнями $\nu_1 + \nu_3$ и $\nu_1 + 2\nu_2^\circ$. В результате анализа спектра получены фундаментальные частоты: $\nu_1 = 1670,842$, $\nu_2 = 375,428$ и $\nu_3 = 780,10$ см^{-1} . Найдено значение равновесной вращательной постоянной $B_e = 0,1758943$ см^{-1} . С использованием частот трех фундаментальных колебаний и константы I -удвоения вычислены постоянные силового поля молекулы.

Л. Н. Марголин

1484

Кацюба С. А., Шагидуллин Р. Р.

Силовые постоянные и колебательные спектры
 $(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{NPCl}_2$ и $(\text{CD}_3)_2\text{NPCl}_2$.

Журн. общ. химии, 1984, т. 54, вып. 3, с. 694—698.

Библиогр.: 21 назв.

— — 1. Амидофосфористые кислоты, галогенагидриды — Спектры колебательные — Расчет.

№ 63321

14 № 4663

ВКП 13.06.84

УДК 543.422 : 547.1'118

18.3

FCP⁺

1984

11 Л291. Спектр испускания $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\pi_i$ катиона С-фторфосфоэтилена FCP⁺. $\bar{A}^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\pi_i$ emission spectrum of the C-fluorophosphaethyne cation FCP. King M. A., Klapstein D., Kroto H. W., Kuhn R., Maier J. P., Nixon J. F. «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 6, 2332—2335 (англ.)

Получен спектр испускания, соответствующий переходу $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\pi_i$ в катионе С-фторфосфоэтилена $F-C \equiv \equiv P^+$ (I) в области 395—485 нм. Излучение, I возбуждалось электронным ударом в эффузионном молекулярном пучке. Выполнен колебательный анализ спектра и определены следующие молекулярные постоянные I: (в см⁻¹): $T_0 = 24077,7 \pm 0,6$, $A''_0 = -120,2 \pm 0,6$, $\nu''_1 = 1729 \pm 2$, $\nu''_3 = 765 \pm 1$, $\nu'_1 = 1866 \pm 2$, $\nu'_3 = 817 \pm 2$. На основании анализа вращательных контуров полос показано, что $B' > B''$. Библи. 16. В. А. Е.

M. N., Di

фр. 1984, 18, N 11

FCP⁺

1984

24 Б1186. Эмиссионный спектр перехода $\tilde{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \tilde{X}^2\Pi_i$ катиона С-фторфосфаэтина FCP⁺. $\tilde{A}^2\Sigma \rightarrow \tilde{X}^2\Pi$ emission spectrum of the C-fluorophosphaethyne cation FCP⁺. King M. A., Klapstein D., Kroto H. W., Kuhn R., Maier J. P., Nixon J. F. «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 6, 2332—2335 (англ.)

В области 395—485 нм с разрешением 0,05 нм зарегистрирован спектр испускания катиона FCP⁺, соответствующий переходу $\tilde{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \tilde{X}^2\Pi_i$. Катионы FCP⁺ получались при действии на струю молекул FCP сфокусированным пучком электронов с энергией 200 эВ; последующий процесс флуоресценции детектировался охлаждаемым GaAs-фотоумножителем, соединенным с блоком счета фотонов. Детальное изучение спектра, полосы которого имеют дублетную структуру вследствие спин-орбитального взаимодействия, позволило провести отнесение сильных прогрессий к переходам с участием вал. кол. ν_1 и ν_3 и

Vi, M. N.

X. 1984, 19, N 24

определить значения частот этих колебаний в основном и возбужденном состоянии, а также начало полосы, $T_0 = 24077,7 \text{ см}^{-1}$ и величину расщепления, $|A_0''| = 190,2 \text{ см}^{-1}$. В результате анализа неразрешенного вращательного контура полос сделан вывод о соотношении вращательных постоянных: $B' > B''$. Из величины расщепления кантов Q и P ветвей оценено значение $\Delta B = B' - B'' = 0,010 \text{ см}^{-1}$. Л. Н. Марголин

FCP⁺

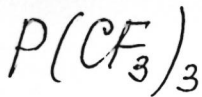
1984

100: 200226y A²Σ⁺ → X²Π, emission spectrum of the C-fluoro-phosphaethyne cation FCP⁺. King, M. A.; Klapstein, D.; Kroto, H. W.; Kuhn, R.; Maier, J. P.; Nixon, J. F. (Sch. Chem. Mol. Sci., Univ. Sussex, Brighton, UK BN1 9QJ). *J. Chem. Phys.* 1984, 80(6), 2332-5 (Eng). The A²Σ⁺ → X²Π emission spectrum of FCP⁺ was obsd. in the region 395-485 nm. The cations were produced by electron impact on an effusive beam of FCP mols. Derived consts. are (in cm⁻¹): T₀ = 24077.7(0.6); A''₀ = -190.2(0.6) ν₁^{''} = 1729(2); ν₃^{''} = 765(1); ν₁['] = 1866(2); ν₃['] = 817(2). The rotational structure indicates that B' > B''.

A²Σ → X²Π

M.A.

C.A. 1984, 100, N 24



1984

Panina N. S., Yakovlev
V. N., Kukushkin Yu. N.

Ар, меор.
пачеўн.

Zh. Strekt. Khim.
1984, 25(5), 21-6.

●
(сес. PR_3 ; III)

ФЗ РСН₂ Алексеевко Л. Н.,
Торчаков В. В. и др.

1985

электрон.
структ.

Тез. докл. 8 Всес. конгр. по
химии гоморган. сое-
дин. посвящ. 80-летию
реакции А. Е. Арбузова, Ка-
зань, 13-16 мая, 1985. Ч. 1. Ка-
зань, 1985, 117.

(см. Изв. РО; III)

$(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})(\text{F})(\text{OCH}_3)$ Dm 22152 1985

12 Д92. Неэмпирическое исследование строения *o*-метилметилфосфонофторидата. The ab initio structure of *o*-methyl methylphosphonofluoridate. Ewig Carl S., Van Wazer John R. «J. Mol. Struct.», 1985, 122, № 3—4, Suppl.: «Theochem», 23, № 3—4, 179—187 (англ.)

Неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО в базисах ОСТ-3ГФ и 3-21ГФ с дополнительным включением поляризационных ф-ций для атома Р исследовано электронное строение $(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})(\text{F})(\text{OCH}_3)$. Базис ОСТ-3ГФ приводит к двум, а базис 3-21ГФ — к одной стабильной конформации, которые в обоих случаях не согласуются с электронографич. данными; последние, по мнению авторов, ошибочны, поскольку рассчитанные геометрич. параметры согласуются с эксперим. данными для родственных соединений. Рассчитаны и подробно обсуждены величины дипольных моментов различных конформаций. — В. Л. Лебедев

структура

ср. 1985, 18, N 12

CH₃ POF(OCH₃)₂ Om. 22152 1985

103: 166447w The ab initio structure of O-methyl methylphosphonofluoridate. Ewig, Carl S.; Van Wazer, John R. (Dep. Chem., Vanderbilt Univ., Nashville, TN 37235 USA). *THEOCHEM* 1985, 23(3-4), 179-87 (Eng). The mol. structure of Me methylphosphonofluoridate, (CH₃)P(O)(F)(OCH₃), was detd. in SCF calcns. STO-3G* basis sets with polarization functions on the phosphorus atom were used. Comparison of the existing exptl. structure (from electron diffraction) with the calcd. structure indicated that the exptl. structure is erroneous, esp. in the angles about the phosphorus atom. Although the existence of two stable conformations was predicted by using the STO basis set, only one was found by using the larger basis. In each case, the conformation of min. energy was completely different from that deduced from the exptl. results. Other bonding data were generally in excellent agreement with previous exptl. and theor. studies of smaller related compds. The role is discussed of various basis sets in detg. the detailed structures, including conformations, of phosphorus esters. The calcd. dipole moments and their relation to the relative energies of the conformations are discussed.

структура,
мол. энергии

C.A. 1985, 103, N 20

$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{F}_2$ u gp.

1985

102: 194216t Force constants and vibrational spectra of $\text{RP}(\text{X})\text{F}_2$ molecules. Katsyuba, S. A.; Shagidullin, R. R. (USSR). *Zh. Prikl. Spektrosk.* 1985, 42(2), 245-9 (Russ). The transferability of force consts. in the homologous series of phosphorus compds. was investigated. For this purpose the force consts., frequencies and shapes of normal vibrations of the $\text{RP}(\text{X})\text{F}_2$ mols. (where $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , *tert*- C_4H_9 and $\text{X} = \text{O}$, S) and also of the $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}(\text{Se})\text{F}_2$ mol. were detd. In this case the assumption of identity of the homolog force fields is not valid. However, the no. of the force consts. to be varied essentially in the homologous series is limited, and the variations are submitted to certain regularities.

(calc. norm, ν_i)

C. A. 1985, 102, N 22

FCP

Om. 23559

1985

17 Б1239. Анггармоническое силовое поле FCP. Anharmonic force field for FCP. Whiffen D. H. «J. Mol. Spectrosc.», 1985, 111, № 1, 62—65 (англ.)

На основе эксперим. данных по МВ и ИК-спектрам рассчитано анггармонич. силовое поле молекулы FCP. Значения параметров силового поля: $F_{FF}=806,28$, $F_{FP}=30,89$, $F_{PP}=945,51$ Н/м, $F_{\alpha\alpha}=41,28 \cdot 10^{-20}$ Н·м, $F_{FFF}=-1019,26$, $F_{FPP}=-79,62$, $F_{PPP}=-739,53$ (10^{10} Н/м²), $F_{F\alpha\alpha}=-98,10$, $F_{P\alpha\alpha}=13,74$ (10^{-10} Н) (индексы F и P соответствуют связям C—F и C≡P). Межъядерные расстояния R (F—C) и R (C≡P) равны соотв. 1,27170 и 1,54805 А. Для ряда нижних колебат. уровней $v_1=0-2$, $v_2^I=0-4$, $v_2=0,1$ вычислены энергии (<2500 см⁻¹), значения $\Delta B=B_v-B_0$, D. В. М. Ковба

(М.П.)

X. 1986, 19, N 17

FCP

Om. 23559

1985

У 10 Д78. Ангармоническое силовое поле молекулы FCP. Anharmonic force field for FCP, Whiffen D.H. «J. Mol. Spectrosc.», 1985, 111, № 1, 62—65 (англ.)

Определено ангармоническое силовое поле молекулы FCP. Постоянные ангармоничности получены методом последовательных приближений с использованием дополнительных эксперим. данных по частотам колебаний аналогичной по строению молекулы FCN и других родственных молекул. Проведен сравнительный анализ параметров гармонического и ангармонического силовых полей. Показано, что в то время как в обычном гармонич. поле силовая постоянная связи F—C неожиданно оказывается выше постоянной связи $C \equiv P$, учет постоянных ангармоничности это противоречие устраняет. Вычислены равновесные длины связей F—C и $C \equiv P$.

(М.П.)

ср. 1986, 18, N 10

FCP

1985

[Im. 23559]

102: 211689u Anharmonic force field for fluoromethylidyne= phosphine (FCP). Whiffen, D. H. (Dep. Phys. Chem., Univ. Newcastle upon Tyne, Newcastle upon Tyne, UK NE1 7RU). *J. Mol. Spectrosc.* 1985, 111(1), 1-5 (Eng). A simple harmonic force field suggests that the F-C stretching const. exceeds that for $C\equiv P$, a fuller anharmonic treatment suggests values of 806 and 946 N-m⁻¹, resp. Equil. bond lengths are 127.17 and 154.81 pm, resp.

кул. ноем.,
структур.
параметры

C. A. 1985, 102, N24.

H_3PCF_2 [Om. 25437] 1986

H_3PCMF

$H_3PC(CF_3)_2$

Dixon D.A., Smart B.E.,

ab initio

расчет,

J. Amer. Chem. Soc.,

структурн.

1986, 108, N23, 7172-7177.

параметры,

Две



DM-25437

1986



Dixon D. A.,



Smart B. E.

ab initio
расчет,
структурн.
параметры,

J. Amer. Chem. Soc.,

1986, 108, N 23.

● 7172-7177.

Дважды

FCP⁺

[Om. 24611]

1986

Ha Tae-Kye, Nguyen M.T.

J. Chem. Soc. Faraday
Trans., 1986, 82, N 5,
817 - 823.

ab initio
расчет
теорет.
электрох.
структ.

CH_3POF_2

OM · 23133

1986

77 Л169. Исследование микроволнового спектра молекулы метилфосфонийдифторида. A reinvestigation of the microwave spectrum of methyl phosphonic difluoride. Justnes H., Gillies C., DiGiuseppe T. «J. Mol. Spectrosc.», 1986, 115, № 1, 15—20 (англ.)

В диапазоне 26,5—36 ГГц заново исследован МВ-спектр молекулы CH_3POF_2 . Идентифицированы линии вращательных переходов с $J \leq 4$ основного колебат. состояния и 5 низколежащих возбужденных колебат. состояний: исправлено предложенное ранее отнесение ряда линий возбужденных состояний. По относит. интенсивности линий основного и возбужденных состояний оценены энергии возбужденных состояний и показано, что три группы сателлитов относятся к возбужденным состояниям торсионного колебания CH_3 -группы, а остальные сателлиты относятся к 1-м возбужденным состояниям изгибных колебаний групп CPO и PF_2 . Определены значения вращательных постоянных и торсионного барьера метильной группы ($V_3 = 3,5$ ккал/моль).

М. Р. Алиев

(М.Р.)

ф. 1986, 18, №7.

CH₃POF₂

ОМ. 23133

1986

13 Б1278. Повторное исследование микроволнового спектра метилдифторфосфиноксида. A reinvestigation of the microwave spectrum of methyl phosphonic difluoride. Justnes H., Gillies C., DiGiuseppe T. «J. Mol. Spectrosc.», 1986, 115, № 1, 15—20 (англ.)

С учетом ранее выполненных микроволновых (МВ) исследований (Durig J. R. et al. «J. Mol. Struct.», 1976, 34, 9; 1982, 78, 247) заново перемерен в обл. частот 26,5—36,0 ГГц с точностью 0,05 МГц вращат. спектр метилдифторфосфиноксида CH3POF2 в основном и возбужденных колебат. состояниях. При отнесении МВ-переходов использован метод РЧ—МВ двойного резонанса. Уточнены значения вращат. постоянных в основном состоянии (МГц): $A=4495,814(7)$, $B=4271,851(5)$, $C=4125,899(5)$. Возбужденные состояния в отличие от прежних результатов отнесены не к двум, а к трем колебат. модам с частотами 240(36), 314(47) и 341(51) см⁻¹. Оценена высота барьера крут. кол. метильной группы $V_3=3,5$ ккал/моль.

С. Н. Мурзин

кометрии,
структура,
ио.

х. 1986, 19, N 13

CH_3POF_2

(Dm. 23 133)

1986

104: 98386u A reinvestigation of the microwave spectrum of methylphosphonic difluoride. Justnes, H.; Gillies, C.; DiGiuseppe, T. (Dep. Chem., Rensselaer Polytech. Inst., Troy, NY 12180 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1986, 115(1), 15-20 (Eng). The microwave spectrum of MePOF_2 , was reinvestigated at 26,500-36,000 MHz.

Rigid rotor rotational consts. for the ground state were obtained from an improved data base and are $A = 4495.814(7)$, $B = 4271.851(8)$ and $C = 4125.899(5)$ MHz. Previous microwave assignments of vibrational satellites are erroneous. Three sets of excited vibrational state lines were identified and fit to rigid rotor theory. Relative intensity measurements permitted tentative vibrational assignments of the states to 1st excitations of the Me torsion, CPO bend, and PF_2 deformation by comparison to vibrational work. The 3 excited states exhibited no resolvable microwave transition splitting. The Me torsional barrier is estd. as 3.5 kcal/mol from the previously assigned $\nu = 1 \leftarrow 0$ torsional mode and the internal rotational parameter, $\bar{F}$, which was calcd. earlier from the structure.

MB creep,
fp. no cm.

c. A. 1986, 104, N 12

FP = CF_2

[Dm. 24796]

1986

Mack H.-G., Steger B.,
Oberhammer H.

(мрукра,
неор-
раиен)

Chem. Phys. Lett.,
1986, 129, N 6, 582-
- 585.

PH_2CF_3

[DM-25343a"]

1986

Magnusson E.,

д.т.,
кв. эк.
поchem.

Austral. J. Chem., 1986,
39, n 5, 747-755.

$\text{PH}_2\text{CH}_2\text{F}$ com. 25343, "a" 1986

Magnusson E.,

д.р.,
кв. мех.
поchem.

Austral. J. Chem., 1986,
39, N5, 747-755.

FCP
FPC

(OM-24543) 1986
Nguyen Minh Tho,
Ha Tae-Kyu.

J Mol Struct. Theochem,
1986, 139, N2 145-152

● (coll. HCP; III)



[Om. 26797]

1987



Durig J.R., Church J.S.,
Whang C.M. et al.,

спектр,
структура,
барьер

внутрен-

вращен.,

норм. координату

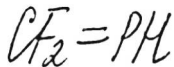
J. Phys. Chem., 1987, 91,
N11, 2769 - 2778.

Н С Р, HF Om. 26087 1987

Masarein A. A., Hinckcliffe A.,

ab initio
parzen
логорог-
Hou
classu

J. Mol. Struct. (Theochem),
1987, 149, 323-330.



М 27789

1987

4 Б1290. Инфракрасные спектры нестабильных фосфоралкенов $CF_2=PH$, $CF_2=PCF_3$, $CH_2=PCl$ в газовой фазе. Валентное колебание $C=P$ и силовая постоянная. Gas-Phase Infrared Spectra of the Unstable Phasphaalkenes $CF_2=PH$, $CF_2=PCF_3$, and $CH_2=PCl$: the $C=P$ Stretching Vibration and Force Constant. Ohno Keiichi, Kurita Eiichi, Kawamura Masanobu, Matsuura Hiroatsu. «J. Amer. Chem. Soc.», 1987, 109, № 19, 5614—5620 (англ.)

В области $50-4000\text{ см}^{-1}$ измерены (разрешение $0,12-0,25\text{ см}^{-1}$ фурье — спектрометр) спектры поглощения нестабильных соединений $CF_2=PH$ (I), $CF_2=PCF_3$ (II), $CF_2=PD$ (III), $CH_2=PCl$ (IV), $CD_2=PCl$ (V) в газовой фазе. I—III получались в результате отщепления галогенводорода от фосфоралканов пропускаемых над нагретым KOH; а IV и V — при пиролизе $(CH_3)_3SiCH_2PCl_2$. Приведены: эксперим. и рассчитанные частоты колебаний молекул; распределение потенциальной энергии по нормальным координатам:

М.А.

(4)

12

X. 1988, 19, 44

положение, отнесение и тип наблюдаемых в спектрах полос; интервалы между максимумами PR ветвей полос A, B и C типов; параметры силового поля Юри — Бредли; силовые постоянные в координатах симметрии. В обсуждении основное внимание уделено вал. кол. $\nu(C=P)$ (положение соотв. фундаментальных полос в $I-V-1349,5; 1365,3; 1350,2; 979,7; 847,9 \text{ см}^{-1}$). Во фторсодержащих фосфоралкенах это колебание сильно связано с симм. вал. кол. и группы CF_2 . Силовая постоянная связи $F(C=P)$ в $I-V$ лежит в диапазоне $562-668 \text{ Н/м}$ ($F(C-P)$ и $F(C\equiv P)$ лежат в интервалах $250-330$ и $800-920 \text{ Н/м}$). В. М. Ковба

$\text{CH}_3\text{OP}(\text{O})\text{F}_2$

ОМ-28779 1987

14 Б1289. Спектры и строение фосфорорганических соединений. XXX. Колебательные спектры и конформации метоксидифторфосфиноксида- d_0 и - d_3 . Spectra and structure of organophosphorus compound. XXX. Vibrational and conformational study of methoxy difluorophosphin oxide- d_0 and - d_3 . Pieters G. H., Van der Veken B. J., Barnes A. J. «Spectrochim. acta», 1987, A43, № 5, 657—673 (англ.) Место хранения ГПНТБ СССР

Исследованы ИК-спектры поглощения (4000—40 см^{-1} , газ., жидк. и тв. и изолированных в матрицах из Ar, CO, N_2) и спектры КР (4000—10 см^{-1} газ., жидк., тв.) метоксидифторфосфиноксида, $\text{CH}_3\text{OP}(\text{O})\text{F}_2$ (I) и дейтерированного аналога I $\text{CD}_3\text{OP}(\text{O})\text{F}_2$ (II). Проведена интерпретация спектров с учетом поворотной изомерии, подтвержденная теор. анализом контуров полос разных конформеров в газ. фазе. В газ. и жидк. фазах I и II являются смесью двух транс- и гош- (по относит. расположению связей C—O и P=O) конформеров, разность энергий между к-рыми для I равна $(1,29 \pm 0,3)$ ккал/моль и $(0,197 \pm 0,057)$ ккал/моль

М.П.

X. 1988, 19, 24

для газ. и жидк., соотв. (в газ. фазе более устойчив гош-конформер, в жидк. — транс). Тв. фаза I образована одним транс-конформером. Идентифицированы частоты асимм. крут. кол. I и II: 46 и 43 см^{-1} — для гош-конформеров I и II соотв. и 92 и 85 см^{-1} — для транс-конформеров I и II. Отнесение подтверждается расчетом методом ППДП потенциальной ф-ции внутреннего вращения I вокруг связи P—O. Пред. сообщ. см. «J. Phys. Chem.», 1986, 89. Г. М. Курамшина

CH₃POF₂

OT 30729 1988

3 Б1139. Структура фторангидрида фосфоновой кислоты CH₃POF₂, в газовой фазе: комбинированное исследование методами электронографии и микроволновой спектроскопии. Gas-phase structure of methylphosphonic difluoride, CH₃POF₂: a combined electron diffraction-microwave study / Carlowitz S., Oberhammer H. // J. Mol. Struct.— 1988.— 178.— С. 255—260.— Англ.

Совместным анализом электронографич. и микроволновых данных изучена структура молекулы CH₃POF₂ в газовой фазе. Найдены след. значения основных межъядерных расстояний (r_z , Å) и углов: P=O 1,444(3); P—F 1—545(2), P—C 1,770(5), C—H 1,085(9), $\angle$ FPF 99,2(2)°, $\angle$ FPC 103,7(8)°, $\angle$ O=P—C 117,8(8)°, $\angle$ O=P—F 115,9(8)°, $\angle$ HCH 106,7(18)°. Полученные параметры хорошо согласуются со значениями, найденными на основе данных расчета неэмпирич. методом (// J. Mol. Struct. (Theochem.).— 1982.— 87.— 113) и в повторном микроволновом исследовании (// J. Mol. Struct.— 1982.— 78.— 247). В. П. Спиридонов

М.П.

Х. 1989, №3

HCP-HF

1988

Carroll Marshall T.,

Chang Cheng, et al.

J. Mol. Phys. 1988, 63

(3), 387-405.

(cur. N_2 -HF; III)

теор.
расчет
спектр-
мод.

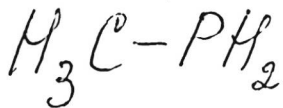
FP = CH₂ 4 gp.

1988

Francis M.M., Pellow R.C.
et al.

et al. J. Amer. Chem. Soc., 1988,
110, N 12, 3723-3728.

●
(see. HP = PH₂; III)



1988

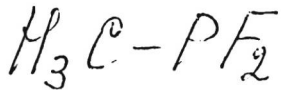
Mayd H., Savin H.,
et al.

J. Mol. Struct. Theorchem

ser. n.

1988, 165, N1-2, 87-97.

(see. $\text{H}_3\text{C}-\text{H}$; III)



1988

Mayd H., Savin H.,
et al.

u.n. J. Mol. Struct. Theo-
chem., 1988, 165, N 1-2,
87 - 97.
(see. $\text{H}_3\text{C}-\text{H}$; III)

F_3C-PF_2

1988

Hayd H., Savin H.,
et al.

sr. n.

J. Mol. Struct. Theo-
chem, 1988, 165, N1-2,
87 - 97.

(see H_3C-H ; iii)

CFP+(FCP+) [om. 30490] 1988

Jacox M.E.,

Ti, Vi; J. Phys. and Chem. Ref.
Data, 1988, 17, N2, 325.

ФСР

1303531

1988

Краснов К.С.,
Филиппенко М.В.,

ОНИИТЭХИМ.

Деп. №348-ХП-86,

Черкассы, 1988.

М.П.

(обзор)

$(\text{CH}_3)_3\text{F}_2\text{P}$

1988

19 Б1241. Инфракрасные исследования методом матричной изоляции реакций F_2 с серо- и фосфорсодержащими основаниями. Infrared matrix isolation studies of the reactions of F_2 with sulfur and phosphorus bases. Machara Nicholas P., Ault Bruce S. «J. Mol. Struct.», 1988, 172, 129—138 (англ.)

Измерены ИК-спектры продуктов соконденсации молекул F_2 с молекулами H_2S , D_2S , $(\text{CH}_3)\text{SH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ в матрицах из Ar при 14K. Установлено, что в отличие от ранее проведенных исследований продуктов р-ций с Cl_2 и ClF , комплексов с переносом заряда между F_2 и указанными основаниями не образуется. В спектрах продуктов р-ции F_2 с $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ обнаружены новые полосы, отнесенные к молекуле $(\text{CH}_3)_3\text{F}_2\text{P}$. В случае реакции $\text{F}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{S}$ идентифицированы полосы продукта прямого присоединения — $(\text{CH}_3)_2\text{SF}_2$. Отличием реакции CH_3SH с F_2 является образование

М.А.

(+3) 

Х. 1988, 19, № 19.

HF и двух структурных изомеров — CH₃SF и CH₂FSH.
Для системы $H_2S + F_2$ характерно образование началь-
ного продукта присоединения H₂SE, к-рый в результа-
те УФ-фотолиза излучением Hg-лампы отщепляет HF.
Кратко обсуждены отличия механизмов р-ций F_2 и Cl_2
с серосодержащими основаниями. ... С. Б. Осин



FCP⁺

(CM-29210)

1988

Maier J.P.

Phil. Trans. Roy. Soc.

London, 1988,

A324, N 1578,

● 209-221.

(A²⁵-X²⁷)
консам-
аны

$(CH_3)_2CHPF_2$

1989

110: 181845n Spectra and structure of organophosphorus compounds. 40. Microwave, infrared, and Raman spectra, dipole moments, r_0 structure, conformational stability, and vibrational assignment of isopropyldifluorophosphine. Durig, James R.; Cheng, Mei Shiow; Li, Y. S.; Groner, P.; Stanley, A. E. (Dep. Chem., Univ. South Carolina, Columbia, SC 29208 USA). *J. Phys. Chem.* 1989, 93(9), 3492-503 (Eng). Microwave spectra of 2 conformers of isopropyldifluorophosphine, $(CH_3)_2CHPF_2$, and its isotopic species, $CH_3(CD_3)CHPF_2$ and $(CD_3)_2CDPF_2$, were measured and assigned. Mol. elec. dipole moments of 2.21 and 2.23 D were obtained from the Stark effects for the gauche and the trans conformers, resp. The obsd. rotational consts. were used to derive r_0 structures for both conformers. The principal structural differences between the conformers are $\angle CCP = 110.9$ (3) (trans), 107.6 (1) $^\circ$ and 113.6 (1) $^\circ$ (gauche); $\angle PCH = 106.1$ (12) $^\circ$ (trans), 103.2 (1) $^\circ$ (gauche); $\angle CPF = 97.9$ (8) $^\circ$ (trans), 93.5 (1) $^\circ$ and 100.7 (2) $^\circ$ (gauche). For all 3 isotopic species, the IR and Raman spectra (40-3200 cm^{-1}) were recorded for the gaseous and solid states as well as the Raman spectra of the liqs. Both trans and gauche conformers are present in the fluid phases but only the gauche form is stable in the solid. The gauche conformer is more stable by 33 ± 7 cm^{-1} from relative intensity measurements in the Raman spectra of the liqs. as a function of temp. An almost complete vibrational assignment is proposed for all 3 isotopic species of both conformers.

(148)

См.рук.миср.
на р. а. а. м. м. р.

C.A. 1989, 110,
N 20

$PF_2(CF_3)_2$

1989

111: 13204e Isomerization of hexacoordinated p-element fluoro-
rocomplexes. Gel'mbol'dt, V. O.; D'yachkov, P. N. (Odess. Gos.
Univ., Odessa, USSR). *Zh. Neorg. Khim.* 1989, 34(4), 840-3
(Russ). An MO-LCAO anal. was made of the dependence of the
isomerization equil. consts. of p-element fluoro complexes (AF_2X_2)
with A = P, S, Ge, As, Sn, Sb, Si, and X = CF_3 , Cl, or ROH. Max.
trans isomer stabilization is obsd. for complexes where A = light
elements from the middle of the 3rd period. Isomerization energies
decrease on going to heavy elements of the 2nd halves of the 4th and
5th periods due to the increasing participation of d electrons in
chem. bonds and stabilization of trans isomers may be reduced.

(к изомеризации)
(H13) IX

c.A. 1989, III, N 2

$\text{CH}_2=\text{PF}$

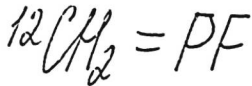
Am 32643

1989

' 111: 204313z The microwave spectrum of 1-fluorophosphaethene, $\text{CH}_2=\text{PF}$. Osman, O. I.; Whitaker, B. J.; Simmons, N. P. C.; Walton, D. R. M.; Nixon, J. F.; Kroto, H. W. (Sch. Chem. Mol. Sci., Univ. Sussex, Brighton, UK BN1 9QJ). *J. Mol. Spectrosc.* 1989, 137(2), 373-80 (Eng). A detailed rotational anal. of the $\text{CH}_2=\text{PF}$ microwave spectrum in the range 26.5-40.0 GHz was made. The anal. yields $A_0 = 28482.29$ (6), $B_0 = 8890.3$ (1), and $C_0 = 6760.13$ (1) MHz. Transitions of the $^{13}\text{CH}_2=\text{PF}$ isotopically substituted species were also detected and a reliable structure was detd.: $r(\text{C}=\text{P}) = 1.644$ (5) Å, $r(\text{P}-\text{F}) = 1.598$ (5) Å, and $\angle\text{CPF} = 104.16$ (20)°. The dipole moment components were measured: $\mu_A = 1.355$ (4) and $\mu_B = 0.156$ (31) Debye.

н/б спектр,
гравим. аном.
спрухмер

C.A. 1989, 111, N22



1989

7 Б1285. Микроволновый спектр 1-фторфосфорэтена, $\text{CH}_2=\text{PF}$. The microwave spectrum of 1-fluorophosphaethene, $\text{CH}_2=\text{PF}$ / Osman O. I., Whitaker B. J., Simmons N. P., Walton D. R. M., Nixon J. F., Kroto H. W. // J. Mol. Spectrosc.— 1989.— 137, № 2.— С. 373—380.— Англ.

Измерен микроволновый спектр (26,5—40,0 ГГц) молекул 1-фтор-фосфорэтена, $^{12}\text{CH}_2=\text{PF}$, полученных при пиролизе (780°) $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{PF}_2$. Значения рассчитанных вращат. постоянных $^{12}\text{CH}_2=\text{PF}$ (основное колебат. состояние): $A_0=28482,29$ МГц, $B_0=8890,31$ МГц, $C_0=6760,13$ М.ц, $D_{JK}=-63$ кГц, $D_K=555$ кГц, $\delta_J=2,5$ кГц, $\delta_K=30$ кГц ($^{13}\text{CH}_2=\text{PF}$ — $A_0=28024,39$, $B_0=8613,76$, $C_0=6575,69$ МГц). Найденная величина дефекта инерции согласуется с плоской структурой молекулы. Получены следующие значения геометрич. параметров молекулы: $R(\text{C}=\text{P})=1,644$ А, $R(\text{P}-\text{F})=$

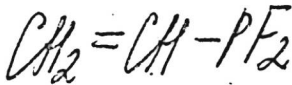
М.А.

Х. 1990, № 7

$=1,598$ А, $\text{LCRF}=104,16^\circ$ (параметры группы CH_2 перенесены из молекул $\text{CH}_2=\text{PCl}$ и $\text{CH}_2=\text{PH}$). Выполнены измерения эффекта Штарка на четырех переходах и определены компоненты дипольного момента, $\mu_A=1,355\pm0,004$ Д и $\mu_B=0,156\pm0,031$ Д. Результаты сопоставлены с данными по родственным молекулам $\text{CH}_2=\text{X}$ ($\text{X}=\text{PH}$, PCl , CH_2 , CHF , CHCl).

В. М. Ковба





1990

10 Б1076. Акцепторные свойства и конформационная изомерия в соединениях $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{PX}_2$ ($\text{X}=\text{F}$ или Cl). Acceptor properties and conformation isomerism in $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{PX}_2$ ($\text{X}=\text{F}$ or Cl) compounds / Arshinova R. P., Ermolaeva L. V. // J. Mol. Struct. Theochem.—1990.—209, № 1—2.—С. 1—8.—Англ.

В базисе 3-21 ГФ выполнены неэмпирич. расчеты торсионного ПТ связи $\text{C}-\text{P}$ в $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{PF}_2$ (I) и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{PCl}_2$ (II). Для всех найденных минимумов ПТ выполнена оптимизация геометрии в базисе ОСТ—3ГФ. Найденны 2 типа минимумов: цис-конформация (ЦК) неподеленной пары атома Р относительно связи $\text{C}=\text{C}$ и заслоненная конформация (ЗК) заместителя X (F или Cl) относительно связи $\text{C}=\text{C}$. Показано, что ЦК имеет более низкую энергию, чем ЗК, разность их энергий больше для II, чем для I, и эта разность возрастает с расширением базиса. Анализ заселенностей показывает, что RX_2 -фрагмент является π -электронным акцептором.

А. В. Якиманский

(4) 57

X. 1991, N 10



F_2POCH_3

1990

8 Б1156. Строение молекулы PF_2OCH_3 из совместного анализа данных газовой электронографии и микроволновой спектроскопии. The gas-phase structure of PF_2OCH_3 , determined by combined analysis of electron diffraction and rotational data / Davis Martin J., Rankin David W. H., Cradock Stephen // J. Mol. Struct.— 1990. — 238.— С. 273—287.— Англ.

С целью систематич. изучения молекул, содержащих фрагмент PF_2O —, получены электронографич. данные для F_2POCH_3 . На основании лит. результатов по колебат. спектрам—обычного и дейтерир. образца выполнен колебат. анализ. Найденное силовое поле использовано вместе с лит. вращат. постоянными в совместном анализе, в результате чего найдена средняя структура (r_{cp}): расстояния $P-F$ 159,53(38), $P-O$ 157,42(38), $C-O$ 144,60(20) пм, валентные углы FPF 94,82(10), FPO 101,59(13), COP 123,91(14). Для 26 молекул сравнены межъядерные расстояния $P-F$ и $P-O$, $P-N$, $P-S$, а также валентные углы FPI . Изучена корреляция между длиной связи $P-F$ и углом FPF . В. С. Мاستрюков

М. А.

х. 1991, №8

CHF_2PH_2

Ом 34116

1990

§ 12 Б1396. Микроволновый спектр, электрический дипольный момент и барьеры внутреннего вращения транс-и гаш-дифторметилфосфина CHF_2PH_2 . Microwave spectrum, electric dipole moment and barriers to internal rotation of trans and gauche-difluoromethylphosphine CHF_2PH_2 / Wang E. C., Li Y. S., Beaudet R. A. // J. Mol. Struct.— 1990.— 223.— С. 15—32.— Англ.

На штарковском микроволновом (МВ) спектрометре в области частот 18,0—26,5 ГГц с точностью 0,05 МГц измерены вращат. спектры двух конформеров дифторметилфосфина, транс- CHF_2PH_2 (I) и гаш- CHF_2PH_2 (II), в основном и двух возбужденных колебат. состояниях. Анализ МВ-спектров выполнен в приближении модели асимм. волчка с учетом кватеричного центробежного искажения. Для I и II в основном состоянии определены вращат. постоянные в МГц $A=9264,411(3)$ и $9314,946(2)$, $B=4434,017(1)$ и $4378,067(2)$, $C=$

М.А.

Х. 1991, N 124

$=3244,497(1)$ и $3234,620(2)$ и полные дипольные моменты $\mu=2,34(2)$ и $1,63(4)D$, соотв. Из относит. интенсивностей МВ-линий определена разность энергий двух конформеров $18,4 \text{ см}^{-1}$ с более стабильным транс-конформером. При ряде допущений определены возможные структуры обоих конформеров. С. Н. Мурзин

ФСР

1990

Зюбина Т. С.

Ж. Морякам. Живым.

1990. 35, № 6. с. 1393 -
1396.

(см. ● FBeB; III)

CH_3OPF_2

1992

117: 129613h The quantitative prediction and interpretation of the vibrational spectra of organophosphorus compounds. Part 5. Methoxydifluorophosphine CH_3OPF_2 . Kwiatkowski, Jozef S.; Leszczynski, Jerzy (Inst. Phys., N. Copernicus Univ., 87-100 Torun, Pol.). *THEOCHEM* 1992, 90(3-4), 287-97 (Eng). The results of ab initio SCF/6-31G** calcns. are reported for the energies, rotational consts., and dipole moments of several conformers of MeOPF_2 . The energies of the conformers predicted at the MP4(SDTQ)/6-31G** level are used for discussion of the barriers for rotation of the Me and PF_2 groups. The geometries of the lowest energetic conformer optimized at the SCF/3-21G*, SCF/6-31G**, and MP2/6-31G** levels are reported. The best agreement of the predicted geometrical parameters with the exptl. values is for the SCF/6-31G** calcns., but none of the calcns. reproduce the exptl. obsd. difference between the lengths of the PF and PO bonds. The calcd. (SCF/3-21G* and SCF/6-31G**) vibrational spectrum (wavenos. and intensities) of the global min. conformer agrees with the exptl. spectrum in the gas phase. The calcns. predict correctly the shifts of the IR wavenos. of the mol. upon deuteration of the parent compd.

(Di, meop. parent)

C.A. 1992, 117, N 12

1995

F: FCP

P: 3

7B189. эмпирическое исследование поверхности потенциальной энергии системы FCP. An ab initio study of the FCP potential energy surface / Cheung Y.-S., Li W.-K. // J. Mol. Struct. Theochem. - 1995. - 339. - С. 39-44. - Англ.

эмпирическими методами ССП МО ЛКАО, во втором-четвертом порядках теории возмущений Меллера-Плессета, а также квадратичным методом конфигурац. вз-вия (ККВОДТ) и методом Бракнера (МБ), включающими возбуждения вплоть до триплетных, исследованы стационарные точки ППЭ системы FCP. Установлено, что форма поверхности, количество и тип стационарных точек, существенно зависят от методов расчета, использующих в качестве ф-ции сравнения волновую ф-цию метода ССП, а также от характерного для данного случая высокого вклада высокоспиновых состояний. а высших уровнях теории (ККВОДТ и МБ) минимума ППЭ соответствуют линейная структура экспериментально исследованной молекулы FCP и угловая FPC, тогда как линейная конфигурация последней соответствует переходному состоянию. Большая величина барьера изомеризации $FCP' \rightarrow FPC$ (19-21.5 ккал/моль) указывает на возможность обнаружения второго изомера.

P. 24. X. N7, 1996.

FCP

1995

F: FCP

P: 3

06.Д.0117. эмпирическое исследование поверхности потенциальной энергии FCP. An ab initio study of the FCP potential energy surface / Cheung Yu-San, Li Wai-Kee // J. Mol. Struct. Theochem. - 1995. - 339. С. 39-44. - Англ.

эмпирическим методом ССП МО ЛКАО с учетом электронной корреляции по МП2 - МП4 и КВ в базисе 6-31 ГФ(d) исследована поверхность потенц. энергии FCP. В наиболее точном расчете обнаружены два минимума, отвечающие линейной и изогнутой структурам FPC (угол ЭКВИВ'110°).

Х. 1996, №6

FCP

1995

123: 209358a An ab initio study of the FCP potential energy surface. Cheung, Yu-San; Li, Wai-Kee (Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong, Shatin, N.T., Hong Kong). *THEOCHEM* 1995, 339, 39-44 (Eng). The potential energy surface of FCP was studied with high-level single-ref. electron correlated optimization. It was found that linear FPC is a potential

energy min. at the RMP2 and RMP4 levels of theory but a max. at UMP2, RPM3, UMP3 and UMP4. Moreover, various nos. of min. (Min) and saddle points (TSs) were found on the restricted and unrestricted MPn (n = 2-4) surfaces: 3 Min and 2 TSs on RMP2, 3 Min and 3 TSs on UMP2, 2 Min and 2 TSs on RMP3, 3 Min and 3 TSs on UMP3, 3 Min and 2 TSs on RMP4, and 3 Min and 3 TSs on UMP4. However, at the more reliable quadratic CI and Brueckner doubles levels of theory, only two min., corresponding to linear FCP and bent FPC (bond angle about 110°), and two saddle points were found on the potential energy surface.

ab initio
paper

C. A. 1995, 123, N16

FCP

[Om. 38035]

1995

Yu-San Cheung, Wai-Lee
ab initio Li^+ ,
parent

J. Mol. Struct. (Theochem),
1995, 339, 39-44.

An ab initio study of
the FCP potential energy

surface.

PCF₃

1996

Chaquin, Patrick;
Cherfi, Amel; et al.

Первые
и
струк-
турных
призна-
ки симмет-
рии.

THEOCHEM 1996, 369, 85-92

(ан. РСН₃ ; III)

PCF₃

(OM 38629)

1996

Patrick Chaquin[†], Amel
Gherbi, et al.,

J. Mol. Struct. (Theochem)
1996, 369, 85-92.

A theoretical study of
singlet and triplet
phosphinidenes • PA X₃ (A = C,

Si; $X = H, F$) and their rearrangement to phosphathenes $XPAX_2$.

$(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{HF}$

1998

129: 87430u Rotational spectrum of the trimethylphosphine-hydrogen fluoride complex. Cooke, S. A.; Legon, A. C. (Department of Chemistry, University of Exeter, Exeter, UK EX4 4QD). *Chem. Phys. Lett.* 1998, 288(2,3,4), 441-448 (Eng), Elsevier Science B.V.. The rotational spectra of the four isotopomers $(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdots \text{HF}$, $(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdots \text{DF}$, $(\text{CH}_3)_2(^{13}\text{CH}_3)\text{P} \cdots \text{HF}$ and $(\text{CD}_3)_3\text{P} \cdots \text{HF}$ of a hydrogen-bonded complex formed by trimethylphosphine and hydrogen fluoride were obsd. by pulsed-nozzle Fourier-transform microwave spectroscopy. The H, F nuclear spin-spin coupling const. $D^{\text{HF}}_{\text{nn}}$ and the D-nuclear quadrupole coupling const. $\chi^{\text{D}}_{\text{nn}}$ were detd. for the first two isotopomers. Interpretation of these coupling consts. in conjunction with rotational consts. and centrifugal distortion consts. allows the conclusion that the intermol. binding is relatively weak ($k_e = 17.2(3) \text{ N m}^{-1}$), with only a small lengthening $\delta r \approx 0.012 \text{ \AA}$ of the HF bond on formation of a sym.-top complex $(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdots \text{HF}$ having $r(\text{P} \cdots \text{F}) = 3.120(2) \text{ \AA}$.

MB energy,
cmp - pr

C.A. 1998, 129, N 7

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PF}_2$ [Dm. 40135]

1999

MB
снмр,
спукуппс

Dung I.R., Galabov B.
et al.,

J. Mol. Struct., 1999,
477, 241-249

2001

F: FCCP

P: 3

134:371991 **Theoretical study of the electronic structure of XCCP molecules ($X = H, F, Cl, Br, I$): carbene vs. phosphinidene.** Hajgato, Balazs; Veszpremi, Tamas; Tho Nguyen, Minh. Department of Chemistry, University of Leuven, Louvain, Belg. Phys. Chem. Chem. Phys. (2001), 3(6), 895-900. in English.

The mol. and electronic structures of XCCP mols., with $X = H, F, Cl, Br$ and I , were investigated using both unrestricted and restricted CCSD(T), CASSCF/CASPT2 and B3LYP methods, with basis sets up to 6-311++G(3df,2p) and cc-pVTZ. These mols. possess two distinct types of electronic structure, namely phosphinidene and

carbene. The triplet phosphinidene is clearly favored over the singlet carbene. In the ethynyl-phosphinidene ($X-C\equiv C-P$) framework, both triplet and open-shell singlet states feature a linear geometry ($3\Sigma^-$); the corresponding singlet-triplet energy gaps vary from 70 to 80 kJ mol⁻¹. Except for the closed-shell singlet of HCCP which is also linear, the phosphaeethynyl-halocarbenes ($X-C-C\equiv P$) are characterized by a bent form ($1A'$) with rather small barriers to linearity. The std. heats of formation ($\Delta_f H^\circ$ at 298.15 K) of the triplet phosphinidenes are as follows (values in kJ mol⁻¹): HCC-P, 421; FCC-P, 292; ClCC-P, 420; BrCC-P, 465; and ICC-P, 569.