

$(\text{COBr})_2$

1962

 $(\text{COBr})_2$ $(\text{COCl})_2$

Caption

Crystal structure of oxalyl bromide and oxalyl chloride. P. Groth and O. Hassel (Univ. Kjemiske Inst., Blindern, Norway). *Acta Chem. Scand.* 16, 2311-17(1962)(in English). Single-crystal x-ray patterns were obtained at low temp. for $(\text{COBr})_2$ and $(\text{COCl})_2$. In each substance all mols. were equiv. and centrosymmetric, but the crystals are not isomorphous. The bromide forms nonplanar sheets in which each $(\text{COBr})_2$ is linked by O..Br charge-transfer bonds to 4 other mols. The O..Br distance is 3.27 Å., slightly shorter than the sum of van der Waals radii, and the C-Br..O angle is 169° . Similar sheets do not exist in the chloride, and there is no evidence of charge-transfer effects. Bond distances and angles in $(\text{COBr})_2$ are: C-Br = 1.84, C:O = 1.17, C-C = 1.56 Å., O-C-Br = 128.3° , Br-O-C = 108.6 , O-C-C = 122.3 . Observed and calcd. structure factors and electron d. maps are given for both crystals.

D. P. Rudd

C.A. 1963. 58. 8.

74488

(COBr)₂

(139-826-XIV) | 1968

Balfour W. F., King G. W.

J. Mol. Spectrosc., 25 (1),
130.

Ultraviolet absorption
spectra of the oxalyl
halides.

[see. (COF)₂] III

1968

 $C_2O_2Br_2$

18 Д239. Оксалилгалогениды. Анализ полос поглощения в области 3940 и 4360 Å оксалилбромиды. Balfour W. J., King G. W. Oxalyl halides. Analysis of the 3940 Å and 4360 Å absorption systems of oxalyl bromide. «J. Molec. Spectrosc.», 1968, 28, № 4, 497—508 (англ.)

Исследован спектр поглощения паров оксалилбромиды в области 4400—3200 Å. Спектр поглощения образован двумя полосами. Коротковолновая полоса ($\nu_{00} = 25371 \text{ см}^{-1}$) образована S—S-переходом, а длинноволновая — T—S-переходом ($\nu_{00} = 22938 \text{ см}^{-1}$). Наблюдаемые переходы $n-\pi^+$ -типа и соответствуют типам симметрии $A'_A \leftarrow X'_A_g$ для S—S-перехода и $a^3A_u \leftarrow X'_A_g$ для T—S-перехода. Системы S—S- и T—S-переходов имеют подобные колебательные структуры и распределение интенсивностей в спектрах. Полносимметричные

спектр
поглощения

ф. 1969. 89

колебания образуют прогрессии в спектрах. Проявляющиеся в спектрах частоты колебаний основного состояния согласуются с данными по ИК-спектрам и спектрам комб. рас. Судя по распределению интенсивности в спектрах, при электронном возбуждении геометрия молекулы изменяется мало. Переходы происходят между плоскими транс-конфигурациями молекулы. Сопоставление спектров оксалилбромиды и оксалилхлорида показало, что изменения спектров связаны в первую очередь с изменением массы атома галогена, а не числа электронов в молекуле. Библиография 10.

В. Л. Богданов

(COBr)₂

1968

14 Б169. Оксалилгалогениды. Анализ систем погло-
щения 3940 А и 4360 А в оксалилбромиде. Balfo-
ur W. J., King G. W. Oxalyl halides analysis of the
3940 А and 4360 А absorption systems of oxalyl bromide.
«J. Molec. Spectrosc.», 1968, 28, № 4, 497—508 (англ.)

Спектр поглощения оксалилбромида (I) в паровой
фазе в области 4400—3200 А характеризуется интенсив-
ной S—S-системой полос (около 3940 А) с неразрешен-
ной вращательной структурой (уровень O_0^0 25 371 см^{-1})
и менее слабой (~ в 100 раз) T—S-системой (около
4360 А) с более четкой структурой (уровень O_0^0
22 938 см^{-1}). Обе системы имеют сходные колебатель-
ные структуры, напоминающие структуры соотв-щих
систем в оксалилхлориде (II). В спектрах идентифици-
рованы прогрессии полос и их комбинации, обусловлен-

х. 1969. 14

ные внутренними колебаниями и дан их подробный анализ. Системы $S-S$ и $T-S$ обусловлены переходами $\tilde{A}^1A_u \leftarrow \tilde{X}^1A_g$ и $\tilde{a}^3A_u \leftarrow \tilde{X}^1A_g$ соотв., относящимися к типу $n \rightarrow \pi^*$. Переход молекулы в возбужденное состояние в целом незначительно сказывается на ее геометрии. Сравнение спектров I и II показывает, что изменения в спектре I обусловлены в большей степени возрастанием массы галогена, нежели увеличением числа электронов в молекуле I.

Б. В. Рассадин

$C_2O_2Br_2$

спектр

1968.

(11758x) Oxalyl halides. Analysis of the 3940-A. and 4360-A. absorption systems of oxalyl bromide. Balfour, W. L.; King, G. W. (McMaster Univ., Hamilton, Ont.). *J. Mol. Spectrosc.* 1968, 28(4), 497-508 (Eng). The discrete vapor phase absorption spectrum of oxalyl bromide in the 4400-3200-A. regions was analyzed into 2 systems. The S-S system is rotationally diffuse throughout, while bands of the much weaker T-S system are relatively sharp near the origin. Both systems show increasing diffuseness to higher frequencies. The electronic origins are at $25,371 \text{ cm}^{-1}$ (S-S) and $22,938 \text{ cm}^{-1}$ (T-S). Both systems show a similar vibrational structure, and are also similar to their counterparts in oxalyl chloride. They are analyzed as electronically allowed transitions (with the T-S system spin forbidden) between planar, trans, states of the mol. Upper

C.A. 1968. 69. 26

state frequencies $\nu_1' - \nu_5'$ are, resp.: 1538, 953, 621, 296, and 180 cm.^{-1} (S-S); 1537, 1003, 642, 312, and 186 cm.^{-1} (T-S). Sequence intervals of (+32) cm.^{-1} (ν_6 sequence) and (+65) cm.^{-1} (ν_7 sequence) are prominent in both spectra, and the lower state fundamental frequencies agree with values obtained from the ir and Raman spectra. Both transitions result from the same $n \rightarrow \pi^*$ electron promotion in the mol., the transitions being $\bar{A}^1A_u \leftarrow \bar{X}^1A_g$ for the S-S and $\bar{a}^3A_u \leftarrow \bar{X}^1A_g$ for the T-S systems, resp.

RCKP

(COBr)₂

2

ИК-, КР-
спектры

12 B270. Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния оксалилбромиды. Kidd K. G., King G. W. The infrared and Raman spectra of oxalyl bromide. «J. Molec. Spectrosc.», 1968, 28, № 3, 411—414 (англ.)

1968

Записаны ИК-спектр (4000—40 см⁻¹) оксалилбромиды (COBr)₂ в газ. и жидк. состоянии и КР-спектр жидк. в-ва. Приведены данные по положению, интенсивности и степени деполаризации (для КР-спектров) всех полос и дано их отнесение. Анализ спектров проведен в предположении плоской *транс*-структуры молекулы (симметрия C_{2h}). Нормальные колебания отнесены следующим образом: ν₁ (a_g) 1763 (КР), ν₂ (a_g) 1010 (КР), ν₃ (a_g) 583 (КР), ν₄ (a_g) 374 (КР), ν₅ (a_g) 183 (КР), ν₆ (a_u) 352 (ИК), ν₇ (a_u) 204 (ИК), ν₈ (b_g) 125 (КР), ν₉ (b_u) 1810 (ИК), ν₁₀ (b_u) 658 (ИК), ν₁₁ (b_u) 394 (ИК), ν₁₂ (b_u) 164 (ИК), см⁻¹ (в случае ИК-спектров приведенные частоты соответствуют спектру жидк. в-ва). Не обнаружено присутствия *цис*-формы вещества.

Ю. В. Киссин

X. 1969. 12

1968

(COBr)₂

(4)

Parsian -
Mexip

15522r Infrared and Raman spectra of oxalyl bromide. Kidd, K. G.; King, G. W. (McMaster Univ., Hamilton, Ont.). *J. Mol. Spectrosc.* 1968, 28(3), 411-14 (Eng). The Raman spectrum of liq. (COBr)₂ was excited by a He-Ne laser and measured on a Spex double monochromator, with a rotatable analyzer to measure ρ , the depolarization ratio of a line. The ir spectrum from 4000 to 40 cm.⁻¹ was detd. The Raman spectrum shows 6 major bands which are polarized. Although the strong band at 1763 cm.⁻¹ has a fairly high depolarization ratio, it is assigned to the carbonyl stretching mode. The assignment of the other bands is discussed as well as the interpretation of the ir spectrum. The Raman spectrum was detd. at different temps., and the fact that it remains unchanged (apart from the

C.A. 1969. 70. 4

difference band at 410 cm.^{-1}) upon cooling the liq. provides the best evidence against measurable quantities of a metastable cis form of $(\text{COBr})_2$ being present. The cis species would give 10 addnl. Raman-active fundamentals; the 6 stronger bands actually observed can be satisfactorily accounted for by the trans form only. The carbonyl band, in particular, is a single sharp peak at all temps.; there is no evidence of a sep. peak for the analogous mode of a cis mol.

Raylene Adams Coad

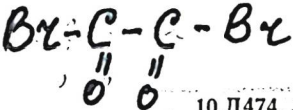
XIV-789

1968

(55887z) The electronic and vibrational spectra of oxalyl bromide. Shimada, Hiroko; Shimada, Ryoichi; Kanda, Yoshiya (Kyushu Univ., Fukuoka, Japan). *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1968, 41(6), 1289-95 (Eng). The ir and Raman spectra of oxalyl bromide were observed. The spectral features suggest that this mol. is planar and trans at room temp. An assignment is given for all the fundamental vibrational frequencies.

(C₂Br₂O₂) The uv absorption spectrum of oxalyl bromide was studied in cyclohexane and in the vapor. The spectrum consists of 4 absorption systems. These were ascribed to a $^3A_u(n,\pi^*) \leftarrow ^1A_g$, a $^1A_u(n,\pi^*) \leftarrow ^1A_g$, the 2nd $^1A_u(n,\pi^*) \leftarrow ^1A_g$, and a $^1B_u(\pi,\pi^*) \leftarrow ^1A_g$ transitions, resp. Vibrational analyses were made for the $^3A_u(n,\pi^*) \leftarrow ^1A_g$ and the 1st $^1A_u(n,\pi^*) \leftarrow ^1A_g$ systems. 18 references. RCQC

C. A. 1968. 69. 14



ВФ-ХИВ-810

1971

10 Д474. Колебательный анализ ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния оксалилбромид в кристаллическом и жидком состояниях. Durig J. R., Hannum S. E., Baglin F. G. Vibrational analysis of the infrared and Raman spectra of oxalyl bromide in the crystalline and fluid states. «J. Chem. Phys.», 1971, 54, № 6, 2367—2374 (англ.)

Исследованы колебательные спектры оксалилбромид в области 4000—33 см⁻¹. ИК-спектры получены для образцов в твердом, жидком и газообразном состояниях, спектры комб. рас. для кристаллических и жидких образцов. Ge—Ne-лазер служил источником возбуждения спектров комб. рас. жидкостей. Измерены факторы деполяризации. Колебательные спектры кристаллич. об-

ν_i
 ΔH
 $\Delta \nu_0$

Ф. 1971/102

(H) I



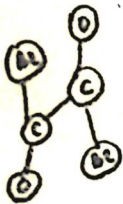
разцов интерпретированы в предположении типа симметрии молекулы C_{2h} пространственно-групповой симметрии C_{2h}^5 . Показно, что в жидкости и газе существуют молекулы с симметрией C_{2h} и с C_{2v} , т. е. присутствуют оба типа изомеров. Определена разность их энтальпий. Вычислен потенц. барьер вращения около связи $C=C$. М. С.

1973

24 Б113. Конформационный анализ. II. Молекулярная структура, состав, разница энергий и энтропий для транс- и гаус-форм, а также потенциал заторможенного внутреннего вращения газообразного оксалилбромид по электронографическим данным. Hagen Kolbjorn, Hedberg Kenneth. Conformational analysis. II. The molecular structure, composition, and transgauche energy and entropy differences and potential ninding

internal rotation of gaseous oxalyl bromide as determined by electron diffraction. «J. Amer. Chem. Soc.», 1973, 95, № 15, 4796—4800 (англ.)

Методом газовой электронографии изучены пары оксалилбромид (I) при т-рах сопла 6, 80 и 211°. Как и для оксалилхлорида (сообщ. I см. РЖХим, 1973, 14Б104) пары состоят из смеси транс- и гаус-конформеров. Большая устойчивость гаус-формы по сравнению с цис-формой объясняется с помощью представления


 $C_2O_2Br_2$

Х. 1973. № 24

Х (1) Emby

двойной связи в виде двух «изогнутых» ординарных. Параметры молекулы I при τ -ре 6° равны: r_{C-O} 1,177 (3), r_{C-C} 1,546 (8), r_{C-Br} 1,925 (4) Å, $\angle CCO$ 124,6 (5), $\angle CCB$ 111,6 (5)°, $\Phi_{гош}$ 114,1 (19,9)°, l_{C-O} 0,0337 (53), l_{C-C} 0,0450 (принято), l_{C-Br} 0,0480 (69) Å и δ (амплитуда углового колебания транс-формы) 30,7 (7,6)°. Из молярных долей транс-конформера при τ -рах 6, 80 и 211° (0,480; 0,423 и 0,359, соотв.) вычислены разницы общих энергий и энтропий для 2 форм (0,63 ккал/моль и 1,1 э. е.). По эксперим. параметрам определены коэф. потенциальной функции вращения $2V = V_1(1 - \cos\Phi) + V_2(1 - \cos 2\Phi) + V_3(1 - \cos 3\Phi)$ $V_1 = 0,62 \pm 0,27$, $V_2 = 0,20 \pm 0,19$ и $V_3 = 0,43 \pm 0,21$, а также высоты барьеров, разделяющих транс- и гош-конформеры (0,78 $\pm$ 0,43 ккал/моль) и два гош-конформера (0,48 $\pm$ 0,31 ккал/моль). Вычисленная торсионная частота для транс-формы (35 см⁻¹) хорошо согласуется с экспериментальной (40 см⁻¹).

Г. Н. Тищенко

70504.3607

Ph, Ch, TC, MGU

оригинал

1977

(COBz) класиф.

X 4-18285

Frost D.C., McDowell C.A., Pouzard G., Pouzard G., Westwood N.P.C. The photoelectron spectra of the oxalyl halides $(COX)_2$, /X = F, Cl and Br/. "J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.", 1977, 10, N 3, 273-292 (англ.)

(кар. $(COF)_2$; III)

832 838 856

0865 пак

ВИНИТИ

$C_2O_2Cl_2$, $C_2O_2Br_2$ (liq. cuss. m.) 1948
Shimada H., Shimada R. XIV-9475

Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., 1948, C11,
N1, 1-8 (atmos.)

Normal vibration of oxalyl-
chloride and bromide.

pnc. m., 1949, 65252 10 (P)

COBr COBr

1980

/ 95: 15466s Study of the vibrational structure of the UV spectrum of oxalyl bromide vapors (4400 Å region). Godunov, I. A.; Igolkina, N. A.; Tyulin, V. I. (Khim. Fak., Mosk. Gos. Univ., Moscow, USSR). *Deposited Doc.* 1980, VINITI 1983-80, 12 pp. (Russ). Avail. VINITI. The vibrational structure of the UV absorption spectrum of oxalyl bromide vapors was studied in the region of the singlet-triplet transitions at ~4400 Å. The wave no. of the obsd. bands and the fundamental frequencies of the oxalyl bromide isomers in the ground and excited states are tabulated.

(уоч черкмп)
2aja

C. A. 1981, 95, N2.

COBr COBr

1980

95: 15465r Study of the vibrational structure of the UV spectrum of oxalyl bromide vapors (3980 Å region). Godunov,

I. A.; Igolkina, N. A.; Tyulin, V. I. (Khim. Fak., Mosk. Gos. Univ., Moscow, USSR). *Deposited Doc.* 1980, VINITI 1982-80, 14 pp. (Russ). Avail. VINITI. The vibrational structure of the UV absorption spectrum of oxalyl bromide vapors was studied at 3510-4250 Å. The wave nos. and the fundamental frequencies for the isomers of oxalyl bromide are given.

(Yop. chetp
zaya)

C. A. 1981, 95, N 2.

Calabaz

(DM. 32536)

1989

Davidovics G., Monnier M.,
et al.,

Коледан.
номени.
оп-ли,

J. Mol. Struct. 1989, 197,
213-225.

сис. ном.
emp-pa

A. Transferable General
Valence Force Field For
Oxalyl Halides: Fourier

Transform Infrared Spectral
Analysis OF Oxalyl chloride
Isolated In Cryogenic Rare
Gas matrices.

CoBr_4^-
 CoBr_3^-

(om 41873)

2003

экспон-
структура,
эксперимент,
расчет

Xin Yang, Xue-Bin
Wang et al.,

J. Chem. Phys. 2003,
119, N 16, 8311-8319