

$C_2Cl_2S_4$

Оттиск 8259

1979

1 Д338. Электронный спектр димера хлористого тиокарбонила. The electronic spectrum of the dimer of thio-

carbonyl chloride. Barrett J., Deghaidy F. S. «Spectrochim. acta», 1979, A35, № 5, 509—512 (англ.)

Получены спектры УФ-поглощения димера тиокарбонилхлорида  $C_2Cl_2S_4$  растворенного в гексане, эфире и этиловом спирте. Выполнено разделение полос на компоненты с формой, близкой к гауссовой. Приведены параметры контуров компонент. Методом ППДП выполнен расчет структуры димера. Оптимальные величины углов CSC и SCS составляют  $106^\circ$  и  $74^\circ$ , длина связи C—S  $1,73\text{\AA}$ , приведена рассчитанная структура димера и молекулярные орбиты для возбужденных электронных состояний. Рассчитанные данные использованы для интерпретации спектров. Библ. 10.

М. Тонков

М. П;

Э.В. Снегирь

Ф. 1980. N 1

$C_2S_2Cl_4$

оптичес 8259

1979

Электронный  
спектр.

1 Б137. Электронный спектр димера тиокарбонил-хлорида. Barrett J., Deghaidy F.S. The electronic spectrum of the dimer of thiocarbonyl chloride. «Spectrochim. acta», 1979, A35, № 5, 509—512 (англ.)

Исследован электронный спектр поглощения (170—280 нм) димера тиокарбонилхлорида  $C_2S_2Cl_4$  (I) в р-рах гексана (II), эф. (III) и этанола (IV) в атмосфере сухого азота. I получен после облучения мономера излучением газоразрядной ртутной лампы среднего давл., очищен вакуумной сублимацией и выделен в виде игольчатых кристаллов с т-рой плавления  $114^\circ$ . Спектр I был разложен на составляющие его полосы поглощения с помощью ЭВМ. В спектре I в р-ре II наблюдали полосы 235 и 221 нм с значениями  $\epsilon_{\max}$  1000 и  $1380 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  соотв., в р-ре III 234 и 218 нм ( $2800$  и  $3320 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  соотв.), в р-ре IV присутствует три по-

ж. 1980. №1

лосы 218, 234 и 207 нм. Для интерпретации полос проведены расчеты МО I методом МО ППДП. Вычисления показали, что существует три возможных перехода в УФ-области:  $b_{3u} \rightarrow a_g (A_g \rightarrow B_{3u})$ ;  $b_{1g} \rightarrow a_g (A_g \rightarrow B_{1g})$  и  $b_{2u} \rightarrow a_g (A_g \rightarrow B_{2u})$ , расположенных в порядке возрастания энергии. Полоса 207 нм, присутствующая только в спектре I в IV, отнесена к  $b_{2u} \rightarrow a_g$  переходу. Из расчета МО следует, что  $b_{3u}$  орбиталь расположена выше, чем  $b_{1g}$ , что связано с участием S—S взаимодействий в образовании МО.

Н. Н. Морозов

ClFCS

1979

6 Д692. Исследование методом лазерного возбуждения фотофизики второго возбужденного синглетного состояния молекулы ClFCS. Laser excitation study of the second excited singlet state photophysics of ClFCS. Clouthier D. J., Knight A. R., Steer R. P., Hackett P. A. «J. Chem. Phys.», 1979, 71, № 12, 5022—5029 (англ.)

С помощью перестраиваемого лазера на красителе исследованы фотофизич. процессы в состоянии  $B(^1A')$  молекулы ClFCS. Получен спектр возбуждения флуоресценции ( $B-X$ ), определены квантовые выходы флуоресценции, времена жизни индивидуальных вибронных уровней состояния  $B(^1A')$  и константы скорости бимолекулярного самотушения флуоресценции. Вся совокупность наблюдаемых эффектов объяснена в рамках модели, предполагающей, что за безызлучательный распад состояния  $B(^1A')$  ответственно одно диссоциационное колебание, слабо взаимодействующее с другими колебаниями молекулы. Библи. 33. В. С. Иванов

спектр  
флуорес

Ф 1980 № 6

1979

ClFCS

спектр  
флуоресценции

X 1980

14 Б1482. Изучение методом лазерного возбуждения фотофизики второго возбужденного синглетного состояния молекулы ClFCS. Clouthier D. J., Knight A. R., Steer R. P., Hackett P. A. Laser excitation study of the second excited singlet state photophysics of ClFCS. «J. Chem. Phys.», 1979, 71, № 12, 5022—5029 (англ.).

При помощи перестраиваемого лазера на красителе в области 260—280 нм при спектральном разрешении 3 см<sup>-1</sup> возбуждали индивидуальные вибронные уровни  $\bar{B}(A')$  ( $\pi$ ,  $\pi^*$ )  $S_2$ -состояния практически «изолированных» молекул ClFCS (I) в газовой фазе (давл. 0,1 мм) при  $T = 22 \pm 2^\circ$ . Измеряли спектры возбуждения флуоресценции (Фл) I в переходе  $\bar{B}^1A' \rightarrow \bar{X}^1A' (S_2 \rightarrow S_0)$  синхронно со спектрами поглощения I, квант. выходы Фл  $\Phi_F$  и времена жизни  $\tau_F$  возбужденного состояния. Для 13 индивидуальных вибронных уровней, возбуждаемых светом в области длин волн 266,50—274,45 нм, вычислены константы скорости излучательной ( $k_r$ ) и безызлучательной ( $k_{nr}$ ) дезактивации  $S_2$ -состояния I и константы скорости тушения  $S_2$ -состояния столкновениями с молекулами I ( $k_q$ ). Найдено, что с увеличением внутр. энергии выше нулевого колебат. уровня  $S_2$ -состояния при переходе от вибронного уровня  $1_0^1 3_0^1$  и  $1_0^1 6_1^1$  (274,45 нм) к уровню  $1_0^4$  (266,50 нм) величина  $k_{nr}$  возрастает от  $1,3 \cdot 10^7$  до  $5,2 \cdot 10^7$  сек<sup>-1</sup>,  $k_r$  уменьшается от  $1,50 \cdot 10^7$  до  $0,71 \cdot 10^7$  сек<sup>-1</sup>,  $\Phi_F$  — от 0,54 до 0,12,  $\tau_F$  — от 36 до 17 нсек. Такая зависимость указывает на последовательное усиление возмущений первичного заселяемого состояния, приводящих к прекращению Фл при энергии возбуждения, превышающей 3000 см<sup>-1</sup> относительно нулевого колебательного уровня. Величины  $k_r$  значительно меньше значения  $1,07 \cdot 10^8$  сек<sup>-1</sup>, полученного расчетом на основании силы осциллятора для полосы поглощения  $\bar{B} \leftarrow \bar{X}$  молекулы I. Такое расхождение частично обусловлено сильным искажением молек. геометрии I при переходе из состояния  $S_0$  в состояние  $S_2$ , что приводит к нарушению правила Стрикклера — Берга. Величины  $k_q$  найдены равными  $(1,2—1,6) \cdot 10^{11}$  л./моль·сек, что соответствует диффузионно-контролируемому процессу тушения; сечения тушения  $Q = 18—24$  Å<sup>2</sup>. Обсуждаются возможные причины малости величины  $k_{nr}$  для  $S_2$ -состояния I. Произведено сопоставление разностей  $\Delta E$  энергий  $S_2$ - и  $S_1$ -состояний и плотностей уровней  $\rho(S_1)$  в  $S_1$ -состоянии, эквивалентных с колебательными уровнями  $S_2$ -состояния, для молекул I и Cl<sub>2</sub>CS, дающих Фл из  $S_2$ -состояния, с аналогичными данными для молекул F<sub>2</sub>CS и Br<sub>2</sub>CS, для к-рых такая Фл отсутствует. Результаты сопоставления показывают, что внутр. конверсия  $S_2 \rightarrow S_1$  во всех этих молекулах должна происходить с примерно одинаковыми скоростями, так что Фл I и Cl<sub>2</sub>CS из  $S_2$ -состояния не может быть описана сильным замедлением такой конверсии. Интеркомбинац. конверсия в  $T_2$ -состояние, по-видимому, имеет малую вероятность. Эффект объяснен на основе модели, согласно к-рой единственным меха-

низмом безызлучательной дезактивации  $S_2$ -состояния является диссоциация с одного низколежащего колебательного уровня, слабо взаимодействующего с др. нормальными колебаниями путем ангармонич. связи.

В. Е. Скурат



ClFCS

1979

J 92: 85207v Laser excitation study of the second excited singlet state photophysics of carbonothioic chloride fluoride. Clouthier, D. J.; Knight, A. R.; Steer, R. P.; Hackett, P. A. (Dep. Chem. Chem. Eng., Univ. Saskatchewan, Saskatoon, SK Can. S7N 0W0). *J. Chem. Phys.* 1979, 71(12), 5022-9 (Eng). A tunable dye laser was used to excite selected single vibronic levels of the  $\bar{B}(^1A')$  state of ClFCS in the gas phase. Fluorescence ( $\bar{B} \rightarrow \bar{X}$ ) excitation spectra, quantum yields, and excited state lifetimes were measured. Radiative and nonradiative decay consts. and bimol. self-quenching consts. were calcd. for each selected state. A model in which a single dissociative vibrational mode provides the sole nonradiative decay mechanism is proposed.

Laser. box  
Dr. Clouthier

CA 1980 92 N10

Дмитев 7941

1979

CSFCl

вин.

19 Б179. Колебательный спектр CSFCl. Улучшенный набор постоянных ангармоничности, гармонических частот, исправленное внутреннее гармоническое силовое поле. Ham R. Schwingungsspektrum von CSFCl. Vollständiger Satz von Anharmonizitätskonstanten; harmonische Schwingungsfrequenzen; korrigiertes harmonisches inneres Kraftfeld. «Z. Naturforsch.», 1979, A 34, № 3, 325—332 (нем.; рез. англ.)

В области  $300-4000 \text{ см}^{-1}$  измерен ИК-спектр газ. CSFCl. Использована оптич. ячейка с длиной поглощающего слоя до 20 м. В спектре наблюдается большое число обертонов и составных полос. На основании анализа полученных данных предложен след. улучшенный набор постоянных ангармоничности,  $x_{ij}$ , гармонич. частот  $\omega_i$  (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $x_{11} = -7,5$ ,  $x_{12} = -7,5$ ,  $x_{13} = -3,0$ ,  $x_{14} = -5,0$ ,  $x_{15} = -8,5$ ,  $x_{16} = -18$ ,  $x_{22} = -5,0$ ,  $x_{23} = -8,0$ ,  $x_{24} = -7,5$ ,  $x_{25} = -18$ ,  $x_{26} = -6,0$ ,  $x_{33} = -1,0$ ,  $x_{34} = -3,0$ ,  $x_{35} = -2,5$ ,

7941, N19

$x_{36} = -20$ ,  $x_{44} = +9,0$ ,  $x_{45} = 0$ ,  $x_{46} = -5,0$ ,  $x_{55} = +12$ ,  $x_{56} =$   
 $= -19$ ,  $x_{66} = +1,0$ ;  $\omega_1(\text{C—S}) = 1293,40$ ,  $\omega_2(\text{C—F}) = 1049,40$ ,  
 $\omega_3(\text{C—Cl}) = 632,70$ ,  $\omega_4(\text{SCF}) = 419,20$ ,  $\omega_5(\text{SCCl}) = 323,10$ ,  
 $\omega_6(\text{внепл.}) = 570,40$  ( $^{32}\text{S}^{12}\text{CF}^{35}\text{Cl}$ ). Рассчитано гармонич.  
 силовое поле  $(F_{ij})$  и амплитуды колебаний молекулы.  
 Значения  $F_{ij}$  (в мдн/А, мдн/А рад<sup>2</sup>, мдн/рад):  $F_{\text{CS/CS}} =$   
 $= 6,838$ ,  $F_{\text{CS/CF}} = 0,845$ ,  $F_{\text{CS/CCl}} = 0,197$ ,  $F_{\text{CS/SCF}} = 0,726$ ,  
 $F_{\text{CS/SCCl}} = 0,365$ ,  $F_{\text{CF/CF}} = 6,082$ ,  $F_{\text{CF/CCl}} = 0,429$ ,  $F_{\text{CF/SCF}} =$   
 $= 0,513$ ,  $F_{\text{CF/SCCl}} = -0,378$ ,  $F_{\text{CCl/CCl}} = 4,141$ ,  $F_{\text{CCl/SCF}} =$   
 $= -0,701$ ,  $F_{\text{CCl/SCCl}} = -0,250$ ,  $F_{\text{SCF/SCF}} = 2,136$ ,  
 $F_{\text{SCF/SCCl}} = 1,144$ ,  $F_{\text{SCCl/SCCl}} = 1,976$ ,  $F_{\text{внепл./внепл.}} =$   
 $= 0,632$ .

В. М. Ковба:

CSFCl

Колесбам.  
спектр

Оттиски 4941

1979

9 Д489. Колебательный спектр CSFCl. Ham R.

Schwingungsspektrum von CSFCl. Vollständiger Satz von Anharmonizitätskonstanten: harmonische Schwingungsfrequenzen; korrigiertes harmonisches inneres Kraftfeld. «Z. Naturforsch.», 1979, A34, № 3, 325—332 (нем.; рез. англ.)

Получены ИК-спектры ( $4000-300\text{ см}^{-1}$ ) газообразного CSFCl (I) и его изотопич. производных в кювете с эффективной длиной 20 м при давл. газа 20 мм рт. ст. Идентифицированы полосы обертонов и составных ко-

Ф. 1979, № 3

лебаний I. Интенсивные полосы 612,4; 1014,9 и 1257,4  $\text{см}^{-1}$  приписаны колебаниям  $\nu_3$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_1$  I соответственно. Определены константы ангармоничности колебательных движений и значения частот фундаментальных колебаний I (с учетом ангармоничности этих колебаний). При сопоставлении колебательных спектров вычислены константы валентного силового поля I и его изотопич. аналогов. Силовые постоянные связей C—S, C—F и C—Cl равны 6,838; 6,082 и 4,141 мдин/Å соответственно. Показано, что величины корректирующих членов, которые учитывают ангармоничность колебаний I и используются для определения  $r_2$ -структуры этого соединения, отличаются на 1% от значений корректирующих членов, полученных при приближенных вычислениях констант силового поля I.

И. В. А.

$\text{Cl}_3\text{CSO}_2\text{Cl}$

1979

Hargittai J. et al.

empyri.,  
vi

Chem. Kozl., 1979,  
51 (3-4), 293 - 310.

( $\text{chem. SO}_2\text{Cl}_2$ ; III)

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$   
 $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$

commerce & finance [1979]  
Hargittai

морская,  
суперморская

Hargittai J.  
Kémiai Közlemények  
1979, 51, p 379-402

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$

Витмек 8352

1973

24 Б34. О структурных различиях между трифтор-  
метилсульфонилхлоридом ( $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ ) и метилсульфо-  
нилхлоридом ( $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ ). Mayer István, Har-  
gittai István. On the structural differences between

модель.  
структура

см. на странице



7

ж. 1979, № 4

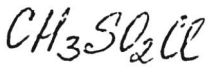
trifluoromethyl sulphonyl chloride ( $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ ) and methane sulphonyl chloride ( $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ ). «Z. Naturforsch.», 1979, A34, № 7, 911—913 (англ.)

Полуэмпирическим методом ППДП/2 с учетом  $d$ -орбиталей атомов S и Cl проведены расчеты молекул трифторметилсульфонилхлорида  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  (I) и метилсульфонилхлорида  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  (II). Оптимизировали длину  $l$  связи C—S. Найденные значения  $l$  составляют 1,807 Å (I) и 1,759 Å (II) (эксперим. удлинение связи C—S при переходе от II к I  $\Delta l = 0,09$  Å). Разделение энергии на составляющие показывает, что при переходе от II к I возрастает электростатич. двухцентровый вклад и уменьшается (по абс. величине) соотв. резонансный вклад, так что суммарный двухцентровый вклад  $\epsilon_{sc}$  изменяется от  $-0,87$  ат. ед. (II) до  $-0,72$  ат. ед. (I). Аналогичная тенденция проявляется в индексах Вайберга связи C—S, равных 1,089 (II) и 0,925 (I). Эти изменения объяснены электроноакцепторным и, соотв., электронодонорным характером группировок  $\text{CF}_3$  и  $\text{CH}_3$ .

В. Я. Беспалов

Оттиск 8352

1970



24 Б34. О структурных различиях между трифтор-  
 метилсульфонилхлоридом (CF3SO2Cl) и метилсульфо-  
 нилхлоридом (CH3SO2Cl). Mayer István, Harg-  
 ittai István. On the structural differences between

(см. на обороте)

молекул.  
структура

8352-118-69

см. оттиск  
в книге Hargittai



ж. 1973, 1124

trifluoromethyl sulphonyl chloride ( $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ ) and methane sulphonyl chloride ( $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ ). «Z. Naturforsch.», 1979, A34, № 7, 911—913 (англ.)

Полуэмпирическим методом ППДП/2 с учетом  $d$ -орбиталей атомов S и Cl проведены расчеты молекул трифторметилсульфонилхлорида  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  (I) и метилсульфонилхлорида  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  (II). Оптимизировали длину связи C—S. Найденные значения  $l$  составляют 1,807 Å (I) и 1,759 Å (II) (эксперим. удлинение связи C—S при переходе от II к I  $\Delta l = 0,09$  Å). Разделение энергии на составляющие показывает, что при переходе от II к I возрастает электростатич. двухцентровый вклад и уменьшается (по абс. величине) соотв. резонансный вклад, так что суммарный двухцентровый вклад есч изменяется от  $-0,87$  ат. ед. (II) до  $-0,72$  ат. ед. (I). Аналогичная тенденция проявляется в индексах Вайберга связи C—S, равных 1,089 (II) и 0,925 (I). Эти изменения объяснены электроноакцепторным и, соотв., электронодонорным характером группировок  $\text{CF}_3$  и  $\text{CH}_3$ .

В. Я. Беспалов

$C_2F_6 = S$

1979

Mezey P. G.; et al.

Байер  
небелер

"Phosph. and Sulfur,"  
1979 6 (1-2) 201-202

(cui.  $F_2C = S$ ; III)

1979

фотоэлектронный  
спектр

X19P0.N6

6 Б117. Фотоэлектронные спектры метансульфенилхлорида и метансульфенилбромиды. Nagy-Felsobuki Ellak, Peel J. Barrie. The photoelectron spectra of methanesulfenyl chloride and methanesulfenyl bromide. «Phosph. and Sulfur», 1979, 7, № 2, 157—160 (англ.)

Измерены фотоэлектронные спектры с возбуждением He-I молекул  $\text{CH}_2\text{SCl}$  и  $\text{CH}_3\text{SBr}$ , полученных при комн. т-ре в газофазных р-циях галогенирования метилмеркаптана  $\text{CH}_3\text{SH}$ . Интерпретация спектров проведена на основе неэмпирич. расчетов валентных МО в минимальном базисе OCT-3ГФ с помощью разработанного авторами метода модельного потенциала для валентного приближения («J. Chem. Soc., Faraday Trans. II», 1978, 74, 2204). Расчетные результаты хорошо согласуются с данными полного неэмпирич. расчета  $\text{CH}_3\text{SCl}$  и с экспериментом. Использовано также сопоставление со спектрами  $\text{CH}_3\text{SH}$ ,  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ . В спектрах обеих

молекул наблюдается по 7 полос. Первый потенциал ионизации (ПИ) отнесен к МО симметрии  $a''$ , локализованной на атоме S с разрыхляющей примесью *np*-орбитали галогена. Шестой и 7-й ПИ соответствуют МО, локализованных на  $\text{CH}_3$ , а 5-й —  $\sigma$ -связи CS. Существенное отличие между спектрами наблюдается в области 2-го — 4-го ПИ. Очень узкий второй пик для  $\text{CH}_3\text{SBg}$  соответствует неподеленной электронной паре атома Bg. Для  $\text{CH}_3\text{SCl}$  три пика имеют приблизительно одинаковую ширину. Сделан вывод, что *рл*—*рл*-взаимодействие для связи S—Cl больше, чем для S—Bg.

М. Гофман

CLCS

Ommea 8543

1979

CLFCS

Кв. мех.

расчет

супер.

Vi

Randhawa H.S.

J. Mol. Struct.

1979, 56, 143-148

$(\text{CH}_2\text{Se})_2$  - 5

1979

10 Д197. Об электронном строении хлордиметил-  
сульфида. Тарасенко В. С., Лобанов В. В.,  
Топчий В. А. «Вестн. Киев. политехн. ин-та. Хим.  
машиностр. и технол.», 1979, № 16, 28—30 .

Приведены результаты квантовохимич. исследования  
хлордиметилсульфида методом ССП МО ЛКАО в при-  
ближении ППДП/2. Полученные данные о распределе-  
нии электронной плотности позволяют объяснить неко-  
торые химич. свойства хлордиалкилсульфидов и хорошо  
коррелируют с результатами физич. методов исследо-  
вания — дипольными моментами ЯКР  $^{35}\text{Cl}$ . Автореферат

электр.  
строение

Ф. 1049, N10

CLFS

1980.

Banerjee M., et al.

расчет равнов.  
геометрии,  
барьера и энергии

J. Phys. Chem., 1980,  
84 (22), 2843-47.

(см.  $\text{H}_2\text{CS}$ ; III)

$\text{CF}_3\text{SCl}$

Immune 10412

1980.

Bielefeldt S., Wilner H.

и.к. спектр

в.атмосф.

Li

Spectrochim. acta, 1980,

A36, 986-95

C-H-S-Cl  
соедин.

4 Б108. Конформация и геометрия 2-тиофенсульфонилхлорида, изученные методом электронографии. Brunvoll J., Hargittal I., Székely T., Papalardo G. C. Conformation and geometry of 2-thiophenesulphonyl chloride as studied by electron diffraction. «J. Mol. Struct.», 1980, 66, 173—180 (англ.)

молекула  
структ.

Методом газовой электронографии изучена структура молекулы 2-тиофенсульфонилхлорида (I). Установлено, что в I реализуется конформация, в к-рой плоскости CSCl и пятичленного тиюфенового кольца взаимно перпендикулярны. Структурный анализ I проводился при различных предположениях относительно неварьируемых параметров. При этом основные межъядерные расстояния (пм) и углы менялись в след. пределах: S—C 171,6—172,2, (C—C)<sub>ср</sub> 137,3—139,2, C—H 106,9—107,2, S—H 171,8—173,0, S—Cl 204,1, S=O 142,0—142,1,  $\angle$ CCC 112,4—113,1°,  $\angle$ S—C—S 121,5—121,8°,  $\angle$ C—S—Cl 100,6—101,2°,  $\angle$ C—S=O 109,0—109,8°.

В. Спиридонов

Х.1981. N4

ClFCS

Оттис 9576

1980

9 Д748. Спектроскопия излучения вторых возбужденных состояний тиокарбониллов. Ч. II. Хлорфтортиокарбонил. Second excited singlet state emission spectroscopy of thiocarbonyls. II. Thiocarbonyl chlorofluoride. Clouthier D. J., Knight A. R., Steer R. P., Hackett P. A. «Chem. Phys.», 1980, 48, № 1, 13—20 (англ.)

Исследованы спектры испускания молекул ClFCS при селективном возбуждении вибронных уровней второго возбужденного синглетного состояния. Наблюдалась исключительно резонансная флуоресценция. В спектрах преобладают прогрессии  $\Delta v_1' = 0, 1, 2 \dots$  и  $\Delta v_6'' = 0, 2, 4 \dots$ . Показано, что ни внутри-, ни межмолекулярные процессы не приводят к нечетным изменениям  $\Delta v_6''$  и что в чистом газе столкновения приводят к электронному тушению возбужденных молекул. (Ч. I см. Clouthier D. J. et al., «Chem. Phys. Letters», 1978, 59, 62).

В. С. Иванов

м.к.

XIV-9094

Ф 1980 v9

ClFCS

Оттиски 9576

1980

17 B158. Спектроскопия испускания второго возбужденного синглетного состояния тиокарбониллов. II. Хлорфтористый тиокарбонил. Clouthier D. J., Knight A. R., Steer R. P., Hackett P. A. Second excited singlet state emission spectroscopy of thiocarbonyls. II. Thiocarbonyl chlorofluoride. «Chem. Phys.», 1980, 48, № 1, 13—20 (англ.)

Измерены спектры испускания  $\tilde{B} (^1A_1) \rightarrow \tilde{X} (^1A_1)$  газ-хлорфтористого тиокарбонила ClFCS с использованием возбуждающих лазерных линий 264,18; 266,49; 270,45 и 274,46 нм, накачивающих второе возбужденное синглетное состояние; повторно измерены также спектр КР ClFCS в жидк. состоянии. Наблюдаемые спектры испускания связаны только с резонансной флуоресценцией; доминирующими в спектрах являются прогрессии  $\Delta \nu_1'' = 0, 1, 2, \dots$  (вал. кол. C—S  $\nu_1' = 567 \text{ см}^{-1}$ ),  $\Delta \nu_6'' = 0, 2, 4, \dots$  (внеплоскостное деф. кол.  $\nu_6' = 539 \text{ см}^{-1}$ ). В спектрах не наблюдается линий,

м.п.; J. 7606-111X

X 1980 N 14

соотв-щих переходам  $\Delta v_6'' = \pm 1, \pm 3$ , что свидетельствует о строгости правила отбора  $\Delta v_6'' = 0, \pm 2, \dots$ . Рассчитаны профили Франка—Кондона для прогрессий  $l_n^3$  исходя из частот  $\tilde{V}$ -состояния  $v_i' = 567, 950, 590, 310, 225, 448 \text{ см}^{-1}$  соотв. для  $i$  от 1 до 6 и показано, что вариации длин связей C—F, C—Cl и угла ClCF мало влияют на расчетные профили интенсивностей, к-рые, однако, очень чувствительны к изменению длины связи C—S. Сообщ. 1 см. пред. реферат.

Б. В. Рассадин

ClFCS

summary 9576

1980

93: 16116y Second excited singlet state emission spectroscopy of thiocarbonyls. II. Thiocarbonyl chlorofluoride. Clouthier, D. J.; Knight, A. R.; Steer, R. P.; Hackett, P. A. (Dep. Chem. Chem. Eng., Univ. Saskatchewan, Saskatoon, SK Can. S7N 0W0). *Chem. Phys.* 1980, 48(1), 13-20 (Eng). Single vibronic level emission spectra were measured for 4 excitation wavelengths pumping the 2nd excited singlet state of ClFCS. Only resonance fluorescence is obsd. Progressions involving  $\Delta v''_1 = 0, 1, 2, \dots$ ,  $\Delta v''_6 = 0, 2, 4, \dots$  dominate. Anal. of the spectra indicates that neither intra- or intermol. processes lead to odd  $\Delta v''_6$  changes and that collisions in the pure gas lead to electronic quenching of mols. in the excited state.

ClFCS

XIV-9097

CA 1980 93 v 2

ClFCS

Ommuck 10665

1980

V 93: 158422u The  $B(^1A') \leftarrow X(^1A')$  spectrum of carbonothioic chloride fluoride. Clouthier, D. J.; Knight, A. R.; Steer, R. P.; Judge, R. H.; Moule, D. C. (Dep. Chem. Chem. Eng., Univ. Saskatchewan, Saskatoon, SK Can. S7N 0W0). *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 83(1), 148-60 (Eng). The vibrational structure of the first strong electronic transition ( $B^1A' \leftarrow X^1A'$ ) of ClFCS was analyzed. Four excited state frequencies were identified. The excited state is nonplanar and has a barrier to inversion of  $\geq 2000 \text{ cm}^{-1}$  and a C-S bond which is  $\approx 0.5 \text{ \AA}$  longer than the ground state.

93: 158423v Determination of the  $B_0$  constant of benzene. Kauppinen, Jyrki; Jensen, Per; Brodersen, Svend (Dep. Phys., Univ. Oulu, Oulu, Finland). *J. Mol. Spectrosc.* 1980, 83(1), 161-74 (Eng). The  $\nu_{11}$  IR band of gaseous  $C_6H_6$  was recorded at a resolu. of  $0.010 \text{ cm}^{-1}$ . The anal. yields a no. of consts., primarily  $B_0 = 0.1897543 \pm 0.0000061 \text{ cm}^{-1}$  (std. error). This no. is in perfect agreement with a value detd. from a recent anal. of the  $\nu_1$  Raman band.

2.1. chem. p.  
Cifys. napl. u.

Uo

C.A. 1980, 93, N16

ClFCS

8 Б181. Спектр системы  $\tilde{B}(^1A') - \tilde{X}(^1A')$  ClFCS.  
Clouthier D. J., Knight A. R., Steer R. P.,

Judge R. H., Moule D. C. The  $B(^1A') \leftarrow X(^1A')$  Spectrum of ClFCS. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 83, № 1, 148—160 (англ.)

Измерены электронные спектры поглощения молекул ClFCS в газовой фазе (0,1—100 мм) в области 35 300—38 500  $\text{см}^{-1}$ , связанные с переходом  $\tilde{B}^1A' - \tilde{X}^1A'$ . Для предотвращения фотохим. димеризации ClFCS поглощающую ячейку помещали внутрь спектрографа непосредственно за щелью, излучение источника предварительно диспергировали и использовали систему фильтров. Проведен анализ колебательной структуры измеренной системы полос. Определены частоты колебаний ClFCS в возбужденном состоянии:  $\nu_1 = 566 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 590 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_4 = 311 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_6 = 448 \text{ см}^{-1}$ . Из частот  $\nu_1$

м.п. 2

Х. 1981 N 8

1980  
10665  
Оригинал

для основного и возбужденного состояния по эмпирич. соотношению Кларка рассчитано увеличение расстояния C—S при промотировании  $\pi$ -электрона ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), равное 0,48 Å. Рассчитанное изменение длины связи C—S хорошо согласуется с данными для  $\text{Cl}_2\text{CS}$  и  $\text{H}_2\text{CS}$ . Показано, что молекулы  $\text{ClFCS}$  в состоянии  $\tilde{B}$  имеют неплоское строение с инверсионным барьером не менее  $2000 \text{ см}^{-1}$ . Отмечено, что высокий барьер инверсии в возбужденном состоянии  $\text{ClFCS}$  согласуется с общей тенденцией увеличения высоты барьера с увеличением электроотрицательности атомов, связанных с тиокарбонильной группой.

С. Б. Осин

CCS

1980

1 Д422. Вибронный анализ электронного перехода  $\tilde{B}^1A_1(\pi\pi^*) \leftarrow \tilde{X}^1A_1$  тиофосгена. A vibronic analysis of the  $\tilde{B}^1A_1(\pi\pi^*) \leftarrow \tilde{X}^1A_1$  electronic transition in thiophosgene. Judge R. H., Moule D. C. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 80, № 2, 363—373 (англ.)

спектр  
поглощения

Спектр поглощения молекулы  $Cl_2CS$  в области полосы  $\tilde{B}-\tilde{X}$  сфотографирован со средним разрешением (в первом порядке 6-метрового спектрографа Эберта с решеткой, имеющей 4000 штрихов/мм). Спектр чрезвычайно сложен и только около 30% наблюдаемых колебательных полос удалось однозначно интерпретировать. В спектре идентифицированы прогрессии, связанные с колебаниями  $\nu_4''$ ,  $\nu_4'$  и  $\nu_1'$ . Для ряда полос наблюдалось дублетное инверсионное расщепление. Оценены барьеры инверсии вдоль направлений колебаний  $\nu_4$  и  $\nu_1$ . Библ. 19.

В. С. Иванов

ф. 1981 №1

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCl}$  [common 10197] 1980

Katsuhara Y; et al.

Radical cation  
Di

Inorg. Chem., 1980, 19,  
604-615

CSCla

1980

✓ 94: 39021y Laser-induced fluorescence excitation spectrum of thiophosgene cooled by supersonic expansion. Gaudin, R.; Hirata, Y.; Lim, E. C.; McClain, W. M. (Dep. Chem., Wayne State Univ., Detroit, MI 48202 USA). *Chem. Phys. Lett.*

1980, 76(2), 249-53 (Eng). The vibrational structure in the laser-induced fluorescence spectrum of the 1st excited  $\pi^* \leftarrow n$  transition of thiophosgene, seeded in a supersonic beam of Ar, is reported. Hot bands are identified empirically by variation of beam temp., and vibronic assignments are adjusted as required.

Di  
nazy, kozo,  
g. yofey.

CA 1981:94, N6

CLC5

1980

5 Д680. Спектр возбуждения индуцированной лазером флуоресценции тиофосгена, охлажденного при сверхзвуковом расширении. Laser-induced fluorescence excitation spectrum of thiophosgene cooled by supersonic expansion. Vasudev R., Hirata Y., Lim E. C., McClain W. M. «Chem. Phys. Lett.», 1980, 76, № 2, 249—253 (англ.)

спектр  
флуоресценции

Исследован спектр возбуждения (18688,5—21717,9 см<sup>-1</sup>) индуцированной лазером флуоресценции тиофосгена  $\text{Cl}_2\text{CS}$   $\pi^* \rightarrow n$  (I), охлажденного при сверхзвуковом расширении паров I в вакуум. Предложенная интерпретация спектра возбуждения I основана на тщательном анализе положения и интенсивности полос, изотопич. сдвигов. Горячие полосы идентифицированы эмпирически по изменению интенсивности полос при изменении  $T$ -ры пучка. Определены колебательные частоты молекулы в основном состоянии. Ю. В. Чижов

ф. 1981/15

$\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{Cl})_2$   
( $\mu$ ,  $\kappa$ )

Ommuck 12532

1981

UK-checkmp

/ 96: 112530m The vibrational spectra and rotational isomerism of methanedisulfonyl chloride. Ali, Jaleel; Aroca, Ricardo; Robinson, E. A. (Dep. Chem., Univ. Toronto, Mississauga, ON Can. L5L 1C6). *Spectrochim. Acta, Part A* 1981, 37A(9), 819-27 (Eng). The IR and Raman spectra of  $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{Cl})_2$  and  $\text{CD}_2(\text{SO}_2\text{Cl})_2$  were studied in the liq. and solid phases. Hindered internal rotation about the S-C bond was obsd. and the preferred configuration was probably that involving the closest approach of C-H and S-Cl groups, which is consistent with the facile formation of sulfene intermediates by such compds. Vibrational frequencies were assigned to the fundamental normal modes and force consts. were calcd. Relatively strong C-H...Cl internal H-bonding was suggested in solid crystals.

C. A. 1982, 96, N14.

$\text{Cl COSCH}_3$  [Ommeck 13282] 1981

Caminati W.,

$V_0$ ;

J. Mol. Spectrosc.,  
1981, 90, N2, 315-320.

$n\text{-C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

1981

Резеев А. Б. и др.

Спектр — Ж. прикл. спектроскопии,  
1981, 35, N 1, 114-121.

(см.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ; 114)

$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

1981

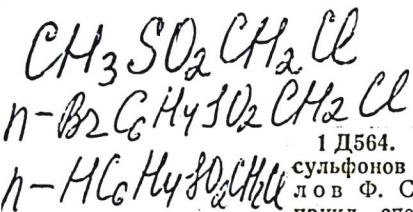
Ремезов А. Б. и др.

спектр.  $\text{IR}$ . пречкч. спектро스코пия,

1981, 35, 11, 114-121.

(см.  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ; III)

1981



1 Д564. Колебательные спектры и конформации сульфонов  $\text{RSO}_2\text{CH}_2\text{X}$ . Ремизов А. Б., Била-лов Ф. С., Бутенко Г. Г., Карелов А. А. «Ж. прикл. спектроскопии», 1981, 35, № 1, 114—121 (рез. англ.)

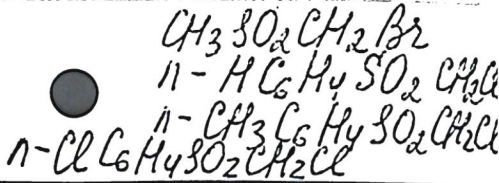
спектр

X

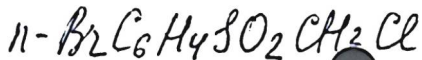
+5

Исследованы ИК-спектры и спектры КР жидкостей, растворов и кристаллов сульфонов  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{X}$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$  (I), Br (II),  $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{R}=\text{H}$  (III),  $\text{CH}_3$  (IV), Cl (V), Br (VI),  $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{R}=\text{H}$  (VII),  $\text{CH}_3$  (VIII), Cl (IX), Br (X). При сопоставлении спектров жидкостей и кристаллов обнаружено вымораживание

г. 1982, 18, № 1.



полос и линий. Сделан вывод о существовании в жидкостях и растворах I—X смеси транс- и гош-конформаций. На основании расчетов частот и форм норм. колебаний, изучения относит. дихроизма полос в поляризованных ИК-спектрах кристаллов и исследования влияния полярности среды на относит. интенсивности полос проведено выделение полос и линий транс- и гош-конформаций. Изучена зависимость относит. интенсивностей полос транс- и гош-конформаций от  $\tau$ -ры и найдены величины  $\Delta H = H(\text{транс}) - H(\text{гош})$ . Для I и II идентифицированы частоты торсионных колебаний и проведена оценки величины барьеров внутреннего вращения. Методом ППДП/2 рассчитаны энергии ряда конформаций I. Автореферат



FCLCS

[ Ommuck 14346 ] 1982

clen. recd.

Hahn E. Böhtig H.,  
et al.,  
Monatsh. Chem.,  
1982, 113, 553-556

SCO, HCl

1982

Minckliffe Alan.

Adv. Mol. Relax. and  
Interact Process, 1982,  
22, N2, 99-107.

parvum

(cur. HF; III)

$CCl_3SCl$

[Омник 14060]

1982

Kozłowski R., Faze-  
роївадсорбу. Kas G. B., et al.

спектр  
полющен.

J. Photochem., 1981,  
18, N2, 117-123.



[Оммуек 14060] 1982

фотолитература.  
спектр  
показатели.

Kozłowski R., Faze-  
kas G. B., et al.,

J. Photochem., 1982,  
18, N 2, 117-123.

$\text{CCl}_3\text{SCl}$  | Оммух 14060 | 1982

Kozłowski R.,  
et al.

спектр  
фотохимический  
Целекис

J. Photochem., 1982,  
18, N2, 117-123.

●  
(см.  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ ; III)

$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$

Датчик 14060

1982

17 Б172. Спектры фотопоглощения газообразных  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_3\text{SCl}$ ,  $\text{SO}_2\text{ClF}$  и  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}$ . Kozlowski R., Fazekas G. B., Withiam M. C., Bloomer K., Sampson R., Allston T. D., Takacs G. A. Photoabsorption spectra of gaseous  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_3\text{SCl}$ ,  $\text{SO}_2\text{ClF}$  and  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}$ . «J. Photochem.», 1982, 18, № 2, 117—123 (англ.)

Измерены спектры фотопоглощения в видимой и УФ-области молекул  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  (I),  $\text{CCl}_3\text{SCl}$  (II),  $\text{SO}_2\text{ClF}$  (III) и  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}$  (IV) в газовой фазе при комн. т-ре. Для расчета порогов фотодиссоциации использовались лит. термодим. данные. Для I найдены три ступени диссоциации — разрывы связей C—S ( $\lambda \leq 521$  нм), S—Cl ( $\lambda \leq 478$  нм) и S—O ( $\lambda \leq 277$  нм). В спектре поглощения II обнаружено два максимума в областях  $256 \pm 2$  нм и  $298 \pm 2$  нм. Предположено, что они связаны с диссоциацией по связям C—S и S—Cl. Для III

спектр  
фотопогло-  
щения

(73)

X. 1982, 19, N 17.

определены пороги диссоциации по связям S—Cl ( $\lambda \leq 663$  нм), S—Cl и S—F ( $\lambda \leq 552$  нм), S—F ( $\lambda \leq 329$  нм) и S—O ( $\lambda \leq 279$  нм). Показано, что фоторазложение IV происходит по связи S—O ( $\lambda \leq 437$  нм). Оценены коэф. скорости фотодиссоциации I—IV в атмосфере в интервале высот 0—50 км.  
С. Б. Осин



$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$

Donmuck 14229 1982

Nardi R.N., Boland

и в спектр,

M.P., et al.

Франции.

и в спектр,

J. Mol. Spectrosc.,

и, молекула.

1982, 92, N2, 419-

структура.

-430.

$\text{Cl}_2\text{CS}$

1982

15 Б232. Динамика перехода из состояния в состояние при ИК-многофотонном поглощении в состоянии  $\bar{A}^1A_2$  тиофосгена: сечения поглощения. Brenner D. M., Peters D. W. State-to-state dynamics of IR. multiphoton absorption in the  $\bar{A}^1A_2$  state of thiophosgene: absorption cross sections. «J. Chem. Phys.», 1982, 76, № 1, 197—218 (англ.)

спектр

III

Измерены спектры ИК-многофотонного поглощения (ИКМФП) молекул  $\text{Cl}_2\text{CS}$  в первом возбужденном синглетном состоянии  $\bar{A}^1A_2$ . Одиночный колебательный уровень состояния  $\bar{A}^1A_2$  накачивали перестраиваемым лазером на красителе, а колебательное возбуждение в пределах состояния  $\bar{A}^1A_2$  осуществляли лазером на  $\text{CO}_2$ . Измерены сечения поглощения из отдельных колебательных уровней на фиксированный уровень

Х. 1982, 19, № 15.

( $\sim 3450 \text{ см}^{-1}$  от «основного» состояния), являющийся пороговым. При возбуждении выше  $3450 \text{ см}^{-1}$  наблюдается быстрый безызлучательный распад, вызывающий уменьшение времени жизни от 35 мкс до  $< 150 \text{ нс}$ . При энергии конечного уровня  $< 3450 \text{ см}^{-1}$  квантовый выход флуоресценции близок к единице и не зависит от энергии начального или конечного состояния.

С. Б. Осин

$\text{CCl}_3\text{S}$

1983

Dhanalakshmi A.,  
Kamala P.

Vi; Bull. cl. sci. Acad. roy.  
Belg., 1983, 69, n2, 110-116.

(~~cm.~~  $\text{CF}_3\text{H}$ ; III)

$\text{ClC(O)SCl}$

1984

102: 69546z Infrared and Raman spectra and force constants of chlorocarbonylsulfenyl chloride,  $\text{ClC(O)SCl}$ . Della Vedova, C. O.; Cutin, E. H.; Varetto, E. L.; Aymonino, P. J. (Fac. Cien. Exactas, Univ. Nac. La Plata, La Plata, Argent.). *Can. J. Spectrosc.* 1984, 29(3), 69-74 (Eng). The IR spectra obtained for gaseous and solid chlorocarbonylsulfenyl chloride together with the Raman spectrum of the liq. allowed the assignment of all its fundamental vibrations and the calcn. of force consts.

(see 4 CKP)

c.A. 1985, 102, N8

ClC(O)SCl

1984

3 Л208. Спектры ИК-поглощения и комбинационного рассеяния и силовые постоянные хлоркарбонилсульфенилхлорида  $\text{ClC(O)SCl}$ . Infrared and Raman spectra and force constants of chlorocarbonylsulfonyl chloride,  $\text{ClC(O)SCl}$ . Della Védova C. O., Curtin E. H., Varette E. L., Aymonino P. J. «Can. J. Spectrosc.», 1984, 29, № 3, 69—74 (англ.; рез. фр.)

Исследованы спектры ИК-поглощения в области  $200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  хлоркарбонилсульфенилхлорида  $\text{ClC(O)SCl}$  (I) в газообразном, жидком и твердом (т-ра  $80\text{ K}$ ) состояниях, а также спектр поглощения I, изолированного в матрицах твердого Ar. Исследованы также спектры комб. рас. I в жидком состоянии. Анализ полученных спектров позволяет предположить, что молекулы I имеют плоскую структуру, причем атомы Cl находятся в трансположениях. Проведено отнесение колебательных частот, вычислены значения силовых постоянных. Определен характер атомных смещений для отдельных норм. колебаний.

К. Э. М.

спектр,  $\nu_i$ ,  
м.п.

фр. 1985, 18, № 3

FC(O)SCl

1984

23 Б3046. Вращательная изомерия во фторокарбонилсульфенилхлориде, FC(O)SCl. Rotational isomerism in fluorocarbonilsulfenyl chloride, FC(O)SCl. Della Védova C. O., Cutin E. H., Jubert A. H., Varette E. L., Aumonier P. J. «Can. J. Spectrosc.», 1984, 29, № 5, 130—133 (англ.; рез. фр.)

Из зависимостей ИК- и КР-спектров от  $\tau$ -ры найдено, что транс-конформер FC(O)SCl устойчивее цис-конформера в газ. и жидк. фазе на  $\Delta H^\circ = 3,3 \pm 0,3$  и  $8,4 \pm 0,8$  кДж/моль соотв. Для коэф.  $V_1$ ,  $V_2$  и  $V_3$  торсионной потенциальной ф-ции вида  $V(\alpha) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^3 V_n (1 - \cos n\alpha)$  для жидк. FC(O)SCl получены соотв. значения  $6,7 \pm 0,7$ ,  $36,4 \pm 4,0$  и  $1,7 \pm 0,2$  кДж/моль. По резюме

X. 1985, 19, № 23

ClFCS-

1985

Bhattacharyya Bhara-  
ti, Bhattacharyya

S. P., et al.

теор.  
патент

ссылка.

Indian J. Chem., Sect.  
A. 1985, 24 A (5), 355-8.

(ссылка.  $H_2CS^-$ ; III)

SCD...HCl (Om. 22994)

1985

104: 118824r Rotational spectrum of a weakly bound dimer of carbonyl sulfide and hydrogen chloride. Goodwin, Elizabeth J.; Legon, A. C. (Dep. Chem., Univ. Exeter, Exeter, UK EX4 4QD). *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 1985, 81(11), 1709-19 (Eng). The ground-state rotational spectra of 5 isotopic species of a weakly bound dimer formed by OCS and HCl in the gas phase were investigated by pulsed-nozzle, Fourier-transform microwave spectroscopy. The obsd. spectra were interpreted in terms of a linear (or nearly linear) equil. geometry with nuclei in the order SCO...HCl.

спектр,  
структура

C.A. 1986, 104, N14.

CHClS

От. 22133 1985

4 Б1228. Спектроскопия тиокарбонила. Электронные переходы  $\bar{A}^1A'' \leftarrow X^1A'$  и  $\bar{a}^3A'' \leftarrow X^1A'$  в тиоформилхлориде, CHClS. Thiocarbonyl spectroscopy: the  $\bar{A}^1A'' \leftarrow X^1A'$  and  $\bar{a}^3A'' \leftarrow X^1A'$  electronic transitions in thioformyl chloride, CHClS. Judge R. H., Moule D. C. «J. Mol. Spectrosc.», 1985, 113, № 1, 77—84 (англ.)

С использованием многоходовой ( $l=98$  м) оптической ячейки измерены электронные спектры поглощения тиоформилхлорида. Молекулы CHClS получены в быстропроточной системе при пиролизе ( $600^\circ\text{C}$ ) хлорметилметилсульфида. Наблюдались полосы переходов  $\bar{A}^1A'' \leftarrow X^1A'$  и  $\bar{a}^3A'' \leftarrow X^1A'$ . Значения  $\nu_0$  и частот колебаний CHClS в возбужденных электронных состояниях (в  $\text{см}^{-1}$ ):  $\bar{A}^1A''$ —17234,  $\nu_2$  (SCH)=1338,7,  $\nu_3$  (CS)=848,0,  $\nu_4$  (CCl)=556,3,  $\nu_5$  (ClCS)=230,2,  $\nu_6$  (всепр. кол.)=119,7;  $\bar{a}^3A''$ —18792,  $\nu_3$ =865,0,  $\nu_5$ =221,1. Приведены эксперим. и рассчитанные уровни инверсионного

М.П., Д.И.

Х. 1986, 19, № 4

колебания  $\nu_6^1$  ( $\nu_6=0-5$ ). Высота барьера 616,3 см<sup>-1</sup>,  
угол выхода из плоскости 25°. Полученные значения  
 $\nu_0(\bar{A})$ ,  $\nu_0(\bar{a})$ ,  $\nu_A^1(\text{CS})$  и  $\nu_a^1(\text{CS})$  сопоставлены с ана-  
логичного рода данными по молекулам CH<sub>2</sub>S и CCl<sub>2</sub>S.  
В. М. Ковба

CHClS

DM (22133)

1985

103: 149931g. Thiocarbonyl spectroscopy: The  $A^1A'' \leftarrow \bar{X}^1A'$  and  $\bar{a}^3A'' \leftarrow \bar{X}^1A'$  electronic transitions in thioformyl chloride, CHClS. Judge, R. H.; Moule, D. C. (Dep. Chem., Brock Univ., St. Catharines, ON Can. L2S 3A1). *J. Mol. Spectrosc.* 1985, 113(1), 77-84 (Eng). Thioformyl chloride was synthesized by the pyrolysis of chloromethyl Mo sulfide. Both T-S and S-S  $\bar{a}^3A'' \leftarrow \bar{X}^1A'$  and  $A^1A'' \leftarrow \bar{X}^1A'$  systems were obsd. in absorption under conditions of low resolu., 1.5 nm/mm, and long path length, 96 m. The 0-0 origin of the T-S system was placed at 17,233.9 cm<sup>-1</sup> and the vibrational modes  $\nu_3(\text{CS})/\nu_5(\text{ClCS})$  at 965.0/221.1 cm<sup>-1</sup>. The origin of the stronger S-S system was obsd. at 18,792.0 cm<sup>-1</sup>. Quanta of  $\nu_2(\text{SCH})/\nu_3(\text{CS})/\nu_4(\text{CCl})/\nu_5(\text{ClCS})/\nu_6(\text{wag})$  were found at 1338.7/848.0/556.3/230.2/119.7 cm<sup>-1</sup>. A barrier height of 616.3 cm<sup>-1</sup> was obtained for the  $A^1A''$  state from a fit of the vibrational quanta of a gaussian-quadratic double-min. function to the 6<sup>0</sup>, 6<sup>1</sup>, 6<sup>2</sup>, 6<sup>3</sup> levels of the inversion manifold.

$a^3A'' - X^1A'$   
 $A^1A'' - X^1A'$   
 $\nu_i, \nu_0$

C.A. 1985, 103, N18

$\text{Cl}_2\text{CS}$

1985

Kawasaki Masahiro,  
Kasatani Kazuo, et al.

crkmp,

81;

Chem. Phys., 1985,  
94, N 1-2, 179-185.

(see  $\text{H}_2\text{CS}$ ; III)

CH<sub>3</sub>SCN<sub>2</sub>Cl

1985

13 Б1188. Хлорирование диметилсульфоксида тионилхлоридом. Chlorination of dimethylsulphoxide with thionyl chloride. Salama S. E., Wasif S. «17th Eur. Congr. Mol. Spectrosc., Madrid, 8—13 Sept., 1985: EUCMOS XVII. Abstr.» S. 1., s. a., 313 (англ.)

Методами ИК- и КР-спектроскопии изучена р-ция SOCl<sub>2</sub> с ДМСО. При комн. т-ре идет медленная р-ция с выделением SO<sub>2</sub> и HCl и образованием MeSCH<sub>2</sub>Cl (I). Предложен механизм р-ции. I очень реакционноспособен по отношению к металлам. Изучены р-ции I с металлами.

Резюме

X. 1986, 19, N 3

ClSCOCe

[Om. 21663]

1985

20 Б1156. Молекулярная структура и конформация газообразного хлорокарбонилсульфенилхлорида, ClSCOCe, определенные методом электронографии. Molecular structure and conformation of gaseous chlorocarbonylsulfenyl chloride, ClSCOCe, as determined by electron diffraction. Shen Juang, Hagen Kolbjørn. «J. Mol. Struct.», 1985, 128, № 1—3, 41—48 (англ.)

Методом газовой электронографии при  $T = 35^\circ \text{C}$  изучена структура хлорокарбонилсульфенилхлорида, ClSCOCe (I). Установлено, что в основном конформере атомы хлора находятся в анти-положении, но может также присутствовать вторая форма I ( $6,5 \pm 9,9\%$ ).

Для анти-конформера найдены след. значения межъядерных расстояний ( $r_a$ , Å) и углов ( $\alpha$ ): C=O 1,183 (5), C—Cl 1,749 (8), C—S 1,791 (9), S—Cl 2,010 (4),  $\angle \text{S—C=O}$  126,9 (2,0),  $\angle \text{SCCl}$  106,0 (2);  $\angle \text{CSCl}$  100,6 (4)°.

В. Спиридонов

геометрия,  
структура

X. 1985, 19, N 20

$\text{CCl}_3\text{SCl}$

1986

5 Л209. Спектры комбинационного рассеяния и ИК-поглощения хлорида трихлорметансульфенила ( $\text{CCl}_3\text{SCl}$ ). Raman and infrared spectra of trichloromethanesulphenyl chloride ( $\text{CCl}_3\text{SCl}$ ). Della Védova C. O., Aymonino P. J. «J Raman Spectrosc.», 1986, 17, № 6, 485—486 (англ.)

Изучены ИК-спектры ( $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$ ) молекул  $\text{CCl}_3\text{SCl}$  (I) в жидкой фазе и твердых пленках I, а также спектры КР I при возбуждении лазерной линией  $647,1\text{ нм}$ . Сопоставлены колебательные спектры I и родственных соединений типа  $\text{CX}_3\text{SY}$ , где  $\text{X}=\text{F}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{H}$  или атом галогена. Проведен колебат. анализ спектров I. Предположено, что молекулы I обладают симметрией типа  $\text{C}_1$ . Идентифицированы линии валентных и деформационных колебаний групп  $\text{CCl}_3$  и валентных колебаний связей  $\text{S—Cl}$  и  $\text{S—C}$ . Отмечено отсутствие деполаризованных линий в спектрах КР I. Обсуждены различия равновесных конформаций молекул I и  $\text{CX}_3\text{SY}$  в конденсированной фазе.

И. В. А.

(м.п.)

ср. 1987, 18, 45

$\text{CCl}_3\text{SCl}$

1986

106: 75223r Raman and infrared spectra of trichloromethanesulfenyl chloride ( $\text{CCl}_3\text{SCl}$ ). Della Vedova, C. O.; Aymonino, P. J. (Fac. Cienc. Exact., Univ. Nac. La Plata, 1900 La Plata, Argent.). *J. Raman Spectrosc.* 1986, 17(6), 485-6 (Eng). The IR and Raman spectra of  $\text{CCl}_3\text{SCl}$  were investigated, and a complete assignment of bands and point group  $C_i$  for the mol. are proposed.

UK chemp  
konf. pac-  
cult., Vi

C.A. 1987, 106, N10

$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$

1986

Ohsaka M.

J. Mol. Struct.

11. 17.

Theochem., 1986, 138,  
N3-4, 283-297.

(see  $\text{HSCH}_2\text{SH}$ ; III)

AS-CC<sub>3</sub>

[om. 24236]

1986

Stølevik R., Bakken P.,

всего  
бросят.  
барьер,  
символ  
постоян.  
структ.

J. Mol. Struct., 1986,  
145, N 1-2, 143-148.



$(Cl_3C)_2S$

1986

Stølevik Reidar,  
Bakken Pirkko.

ser. n. Y. Mol. Street, 1986,  
147, N1-2, 179-184.

(cur.   $(F_3C)_2O$ ; III)

$\text{CCl}_3\text{SCl}$

1986

13 Б1268. Спектры комбинационного рассеяния и инфракрасные спектры трихлорметансульфенилхлорида,  $\text{CCl}_3\text{SCl}$ . Raman and infrared spectra of trichloromethanesulphenyl chloride ( $\text{CCl}_3\text{SCl}$ ). Védova C. O. D., Aymonino P. J. «J. Raman Spectrosc.», 1986, 17, № 6, 485—486 (англ.)

Исследованы ИК- $(4000-400 \text{ см}^{-1})$  и КР-спектры  $\text{CCl}_3\text{SCl}$  в жидк. состоянии и ИК-спектр кристалла при 80 К. Дано отнесение колебаний на основании степени деполяризации линий КР, сопоставления ИК- и КР-полос и аналогии с родственными соединениями  $\text{CX}_3\text{SY}$ . ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$ ;  $\text{Y}=\text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$ ). Поскольку все линии КР поляризованы, сделан вывод о структуре с симметрией  $\text{C}_1$ . Дано переотнесение для полос 807, 755 и  $240 \text{ см}^{-1}$ .  
Е. Р. Разумова

М.Н.

Х. 1987, 19, N 13

CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl

[Om. 26786]

1987

Mayer J.,

(neopem-  
pacem)

J. Mol. Struct. Theochem,  
1987, 149, N1-2, 81-89.

ClF • (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S  
Kosmuke

1987

106: 146226g Matrix isolation investigation of the vibrational and electronic spectroscopy and photochemistry of complexes of chlorine fluoride and molecular chlorine with sulfide bases. Machara, Nicholas P.; Ault, Bruce S. (Dep. Chem., Univ. Cincinnati, Cincinnati, OH 45221 USA). *J. Phys. Chem.* 1987, 91(8), 2040-60 (Eng). Matrix isolation was coupled with twin jet deposition for the formation of 1:1 mol. complexes of ClF and Cl<sub>2</sub> with Me<sub>2</sub>S and related bases. The IR spectra of the complexes were dominated by an intense absorption which was assigned to the perturbed halogen stretching mode. This mode was intensified and red shifted upon complex formation; the obsd. shifts of  $\leq 300$  cm<sup>-1</sup> were greater than shifts for the complexes of ClF with O bases. The spectral differences were rationalized in terms of hard/soft acid/base theory. Visible-UV spectra were also recorded for these complexes at high dilns.; for several an intense charge-transfer band was obsd. in the UV. Hg arc irradiation into this charge-transfer absorption led to photochem. induced rearrangement reactions for several of the complexes studied.

(lex b mat-  
pulse)

C.A. 1987, 106, 146226g

FCOSCl

(Dm. 27381)

1987

107: 186106v Theoretical investigation of fluorocarbonylsulfonyl chloride using infrared and Raman spectra. Natarajan, A. Kolandaivel, P. (Dep. Phys., Bharathidasan Univ., Tiruchirappalli. 620 023 India). *Acta Phys. Hung.* 1987, 61(3-4), 289-96 (Engl). Normal coordinate anal. was performed for FC(O)SCl on the basis of general valence force field. The force consts. were computed using E.B. Wilson et al.'s (1955) GF-matrix method. From the force consts., other mol. consts. such as mean square amplitudes of vibration, generalized mean square amplitudes of vibration, Coriolis coupling consts., and centrifugal distortion consts. were calcd. and reported. Using the vibrational frequencies and the structural parameters, the thermodyn. functions were calcd. for several temp. The force consts. and the mean amplitudes of vibration were compared with those of related mols.

суд. пост.,  
Di, постоек.  
иземпробем.  
искамень

с.А. 1987, 107, N 20

FC(O)SCl

DM 27381

1987

1 Л152. Теоретическое исследование хлорида фторкарбонилсульфенила с использованием спектров ИК-поглощения и комбинационного рассеяния. Theoretical investigation of fluorocarbonylsulfenyl chloride using infrared and Raman spectra. Natarajan A., Kolandai-vel P. «Acta phys. hung.», 1987, 61, № 3—4, 289—296 (англ.)

Проведен теоретич. анализ параметров силового поля молекул FC(O)SCl (I). В рамках модели обобщенного валентного силового поля выполнен анализ нормальных колебаний I. Рассчитаны частоты норм. колебаний и силовые постоянные связей в I. Найдены среднеквадратичные значения амплитуд колебаний и обобщенные среднеквадратичные величины амплитуд этих колебаний I. Определены константы корнелисова взаимодействия и центробежного искажения I. В диапазоне т-р 100—1000 К вычислены термодинамич. ф-ции I. Сопоставлены значения силовых постоянных связей и среднеквадратичные величины амплитуд колебаний I и родственных молекул.

И. В. А.

М.Н.

ф. 1988, 18, № 1

$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (DM-28789) 1987

Remizov A.B., Biladov F.S.,  
et al.

coll. no. cm.,

Di

Spectrochim Acta, 1987,  
43A, N3, 309-315

CF<sub>3</sub> SF<sub>4</sub> Cl

(Om. 30727)

1988

Alam K., Shreeve J. M.,  
et al.,

J. Mol. Struct. 1988,  
178, 207-215.

структура

$\text{CCl}_2\text{S}^+$  Ion. 30490 1988  
( $\text{Cl}_2\text{CS}^+$ ) Jacob M. E.,

Ti, Vi; J. Phys. and Chem. Ref.  
Data, 1988, 17, N2, 403.

CCLFS+

/om. 30490/

1988

Jacox M.E.,

Ti, Vi, J. Phys. and Chem. Ref.  
Data, 1988, 17, N2, 403.

$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SCl}$   
 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SBr}$   
 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{SI}^g$

(om. 31514) 1988

Minkwitz R.,  
Sawatzki J.,

(Vi) Z. Anorg. und  
Allg. Chem., 1988,  
566, N 11, 151-159.

3- $C_4H_3SCL$  | Om. 29 662 | 1988

$C_4H_3S^2Y$  Sasada Y.,  
2- $C_4H_3S^2Y$

y. b. y. Sci. Hiroshima Univ.  
encomp Ser A, 1988, 52, N 1, 23-43  
copy-  
myra;  
u. n.

CCOCl

1988

So Suk Ping.

THEOCHEM 1988,

45, 217-25.

структ.

параметр.

$V_0$ , теорет.

расчет

( ccc. CCOCl; I)

CCDSU

(in. 30218)

1988

Suk Ping So.

структура,  
стабільність,  
бар'єр  
внутрен.  
вращен.

J. Mol. Struct.

Theochem., 1988,

168 ●, 217 - 225.

HCLC-S

1989

Das Kalyan K.,  
Mukherjee D., Bhattacharyya

M.N.

Int. J. Quantum Chem.,  
1989, 35, ~4, 483-94



(C<sub>60</sub>H<sub>2</sub>C-S, III)

CF<sub>3</sub>SSCl

1989

12 Л270. Колебательные спектры трифторметилтиосульфенилхлорида, CF<sub>3</sub>SSCl. Vibrational spectra of trifluoromethylthiosulphenyl chloride, CF<sub>3</sub>SSCl / Védova C. O. Della // J. Raman Spectrosc.— 1989.— 20, № 5.— С. 279—282.— Англ. Место хранения ГПНТБ СССР

Исследованы спектры КР трифторметилтиосульфенилхлорида, CF<sub>3</sub>SSCl (I) в жидком состоянии. Исследованы также ИК-спектры поглощения паров I при различных давлениях в области 300—2500 см<sup>-1</sup> и спектры поглощения молекул I, изолированных в матрицах Ne или Ar. Анализ поляризованных спектров КР указывает, что молекулы I принадлежат к типу симметрии C<sub>1</sub>. Проведено отнесение частот 14 норм. колебаний. Обсуждается корреляция частоты валентных колебаний S—S с суммой электроотрицательностей радикалов, присоединенных к дисульфану. Вычисленные значения силовых постоянных сопоставлены с имеющимися в литературе данными для родственных молекул. Библ. 24.

К. Э. М.

М. П.

ф. 1989, N 12

CF<sub>3</sub>SSCl

1989

111: 66893k Vibrational spectra of trifluoromethylthiosulfenyl chloride, CF<sub>3</sub>SSCl. Della Vedova, C. O. (Ruhr-Univ. Bochum, 4630 Bochum, Fed. Rep. Ger.). *J. Raman Spectrosc.* 1989, 20(5), 279-82 (Eng). The Raman spectrum of liq. CF<sub>3</sub>SSCl and its IR spectra in the vapor and solid phases in Ne and Ar matrixes were recorded. Polarized Raman spectra of liq. CF<sub>3</sub>SSCl suggest C<sub>i</sub> symmetry. Assignment of 14 of the 15 fundamental vibrations was carried out. A correlation between the S-S stretching waveno. and the sum of the group electronegativities of the S<sub>2</sub> substituents is proposed. The valence force consts. were calcd. by semi-empirical methods, and the values obtained compared favorably with results from previous calcs. on related compds.

(Vi)

Calc. NDCM.

C.A. 1989, 111, N8

CCS

1990

Chan Wai To,  
Goddard John D.

Chem. Phys. Lett. 1990,  
173 (2-3), 139-44.

Ze, Vi,  
pacrēm

(ccc ● FCS; III)

CCS

1990

Chan Wai-To, Goddard  
John D.

v.n.

Chem. Phys. Lett. 1990.  
173, N 2-3. C. 239-244.

( CCS; III)

U.S.

[OM 34885] 1990

Chan Wai-To, Goddard J.D.,

Жерг.,

Спруктура,

Коледан.

Зачмонь.

Chem. Phys. Lett., 1990,  
173, N 2-3, 239-244.

Energis structures, and  
vibrational ● frequencies of

FCS and CCS.

$\text{Cl}_2\text{CSO}$

Um 33533

1990

8 Д50. Структуры газообразных хлор- и трифторметилзамещенных сульфинов:  $\text{Cl}_2\text{CSO}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CSO}$  и  $\text{CF}_3\text{ClCSO}$ . Gas-phase structures of chlorine- and trifluoromethyl-substituted sulfines:  $\text{Cl}_2\text{CSO}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CSO}$  and  $\text{CF}_3\text{ClCSO}$  / Liedle Siegfried, Oberhammer Heinz, Fritz Helmut, Sundermeyer Wolfgang // J. Mol. Struct.— 1990.— 216.— С. 171—179.— Англ.

структура

Методом электронной дифракции определены структуры хлор- и трифторметилзамещенных сульфинов:  $\text{Cl}_2\text{CSO}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CSO}$ ,  $\text{CF}_3\text{ClCSO}$ . Для последнего соединения было получено, что более стабильным является Z-изомер (хлор располагается в цисположении по отношению к кислороду), что подтверждает отнесение спектра ЯМР. Параметры равновесной геометрич. конфигурации группы CSO слабо зависят от заместителей: длина связи  $\text{S}=\text{O}$  составила 1,453—1,457 Å и угол  $\text{C}=\text{S}$  111,3°—113,8° во всех сульфинах, полученные отклонения находятся в пределах точности эксперимента. Для связи  $\text{C}=\text{S}$  получено значение длины 1,618 Å в  $\text{Cl}_2\text{CSO}$  и 1,634 Å в  $(\text{CF}_3)_2\text{CSO}$ . Библ. 29. С. А. Богданова

12

ф. 1990, № 8

CF<sub>3</sub>CCSO

DM 33533

1990

Liedle S., Oberhammer  
H.; et al.

u.n. J. Mol. Struct. 1990,  
216, C. 171-179.

(<sup>•</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. C<sub>2</sub>C=S=O; III)

$Cl_2C=S=O$

DM 33533

1990

15 Б1126. Строение молекул хлор- и трифторметил-замещенных сульфидов,  $Cl_2CSO$ ,  $(CF_3)_2CSO$  и  $CF_3ClCSO$  в газовой фазе. Gas-phase structures of chlorine- and trifluoromethyl-substituted sulfines:  $Cl_2CSO$ ,  $(CF_3)_2CSO$  and  $CF_3ClCSO$  / Liedle S., Oberhammer H., Fritz H., Sundermeyer W. // J. Mol. Struct.— 1990.— 216.— С. 171—179.— Англ.

Электронографически изучены молекулы  $Cl_2C=S=O$  (I),  $(CF_3)_2C=S=O$  (II) и  $CF_3ClC=S=O$  (III). Найдены след. геометрич. параметры для I, II и III соотв. ( $r_a$ -структура):  $S=O$  1,453(3), 1,455(5) и 1,457(5),  $S=C$  1,618(7), 1,634(7) и 1,631(11),  $C-X_{цис}$  1,718(2), 1,511(8) и 1,700(6),  $C-Y_{транс}$  — и 1,511 (принято),  $C-F$  — 1,329(3) и 1,331(3) Å, валентные углы  $CSO$  113,8(10), 111,3(20) и 112,3(11),  $XCY$  115,(12), 120,7(6) и 117,1(13),  $SCX_{цис}$  126,2(15), 123,7(11) и 123,4(10),  $SCY_{транс}$  118,6(15), 115,5(11) и 119,5(7),  $FCF$  —, 107,9(3) и 107,9(3)°. Для III установлено, что хлор находится в цис-положении к кислороду (Z-изомер).

В. С. Мاستрюков

М.Н.  
X. 1990, N 15

$(CF_3)_2CSO$ ,  $CF_3ClCSO$

Cl<sub>2</sub>CSO

(OM 33533) 1990

112: 223667e Gas-phase structures of chlorine- and trifluoromethyl-substituted sulfoxides: Cl<sub>2</sub>CSO, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CSO, and CF<sub>3</sub>ClCSO. Liedle, Siegfried; Oberhammer, Heinz; Fritz, Helmut; Sundermeyer, Wolfgang (Inst. Phys. Theor. Chem., Univ. Tuebingen, 7400 Tuebingen, Fed. Rep. Ger.). *J. Mol. Struct.* 1990, 216, 171-9 (Eng). The gas-phase structures of the three sulfoxides Cl<sub>2</sub>CSO, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CSO and CF<sub>3</sub>ClCSO have been detd. by electron diffraction. For the last compd. with mixed substituents the Z-isomer (chlorine cis to oxygen) was found to be the ground state conformer, confirming a former tentative assignment of <sup>19</sup>F-NMR spectra. The geometric parameters of the CSO group are very little affected by the substituents Cl or CF<sub>3</sub>. The S:O bond lengths in the three sulfoxides [between 1.453(3) and 1.457(5) Å] and C:S:O angles [between 111.3(20)° and 113.8(10)°] are equal within their estd. uncertainties and the C:S bond lengthens slightly from 1.6187(4) Å in Cl<sub>2</sub>CSO to 1.634(7) Å in (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CSO.

структура,  
электро-  
группы

< 2

(+2) 17

C.A. 1990, 112, N24

CF<sub>3</sub>SSCl [OM 34582] 1990

Minkwitz R., Lekies R.,  
et al.

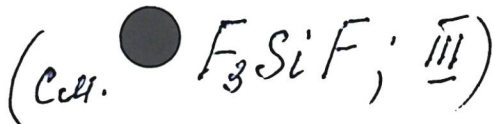
чекмпы Inorg. Chem. 1990,  
29, N 14, 2587-2590



1990

Reed A.E., von Rague'  
Schleyer P.

(odzop) J. Amer. Chem. Soc. 1990,  
112, NY. C. 1434-1445.



FCO&amp;Cl

1991

114: 254246n Conformational properties and gas-phase structure of (fluorocarbonyl)sulfonyl chloride,  $\text{FC(O)SCl}$ ; electron diffraction, vibrational analysis, and ab initio calculations. Mack, Hans Georg; Oberhammer, Heinz; Della Vedova, C. O. (Inst. Phys. Theor. Chem., Univ. Tuebingen, D-7400 Tuebingen, Fed. Rep. Ger.). *J. Phys. Chem.* 1991, 95(11), 4238-41 (Eng). The gas-phase structure and conformational compn. of  $\text{FC(O)SCl}$  were detd. by electron diffraction. The following geometric parameters ( $r$ , distances and  $\angle$ , angles with  $3\sigma$  uncertainties) were derived for the trans conformer.  $\text{C:O} = 1.179(4) \text{ \AA}$ ,  $\text{C-F} = 1.342(4) \text{ \AA}$ ,  $\text{S-C} = 1.756(5) \text{ \AA}$ ,  $\text{S-Cl} = 1.936(3) \text{ \AA}$ ,  $\text{C-S-} = 100.3(5)^\circ$ ,  $\text{S-C:O} = 130.9(5)^\circ$ ,  $\text{S-C-F} = 105.3(3)^\circ$ . The free-energy differences  $\Delta G^\circ = G^\circ(\text{cis}) - G^\circ(\text{trans})$  from the electron diffraction expt. ( $\Delta G^\circ(\text{ED}) = 1.2(3) \text{ kcal/mol}$ ) and from matrix IR spectra ( $\Delta G^\circ(\text{IR}) = 1.4(1) \text{ kcal/mol}$ ) are equal within their estd. error limits. Ab initio calcns. at various levels of theory (HF, MP2), and MP4) reproduce the expt. very well ( $\Delta E = 1.25-1.60 \text{ kcal/mol}$ ). Addnl. calcns. for thioformic acid and various fluorine- and/or chlorine-substituted derivs. reveal a strong substituent effect on the conformational properties.

см. в кн.   
 "Справочник"C.A. 1991, 114, N26

1991

$\text{ClCS}_2$  Marshall Paul.

J. Mol. Struct. Theochem.  
1991. 236, N3-4. c. 309-  
- 319.

(eu.  $\text{ClCO}_2$ ; iii)

1991

ClCOS

Marshall Paul.

M.N.

J. Mol. Struct. Theochem.

1991. 236, n 3-4, c. 309-  
- 319.

(see.  ClCO<sub>2</sub>; III)

1991

115: 120504g Gas-phase structures and conformations of chlorodifluoromethane sulfenylchloride,  $\text{CClF}_2\text{SCl}$ , and dichlorodifluoromethane sulfenylchloride,  $\text{CCl}_2\text{FSCl}$ . Renschler, Christoph; Mack, Hans Georg; Della Vedova, Carlos O.; Oberhammer, Heinz (Inst. Phys. Theor. Chem., Univ. Tuebingen, D-7400 Tuebingen, Fed. Rep. Ger.). *J. Phys. Chem.* 1991, 95(18), 6912-15 (Eng). The gas-phase structures of  $\text{CClF}_2\text{SCl}$  (1) and  $\text{CCl}_2\text{FSCl}$  (2) and their conformational compn. have been studied by electron diffraction and ab initio calcs. (HF/3-21G\*). For  $\text{CClF}_2\text{SCl}$  the trans conformation (Me chlorine trans to sulfenyl chlorine) is predominant (73 (5)%) relative to the gauche structure (27 (5)%). This ratio corresponds to a free-energy difference  $\Delta G = 1.02$  kcal/mol, which is in very good agreement with the ab initio value  $\Delta E = 1.03$  kcal/mol. For 2 the conformation with the Me fluorine trans to the sulfenyl chlorine is higher in energy than the gauche structure by  $\Delta G = 0.5$  (4) kcal/mol (trans:cis = 82 (10)%:18 (10)%). The ab initio value ( $\Delta E = 0.91$  kcal/mol) is in reasonable agreement with the expt. The calcd. barriers to internal rotation are 4.58 (1) and 4.85 kcal/mol (2) for fluorine eclipsing the sulfenyl chlorine, and 6.09 (1) and 6.01 kcal/mol (2) for eclipsed chlorine atoms. The skeletal parameters of both compds. are very similar (first value refers to (1), second value to (2)): S-C = 1.813 (15), 1.811 (16) Å; S-Cl = 2.014 (3), 2.004 (3) Å; and ClSC = 99.3 (6), 101.7 (7)°. The SCX angles (X = F or Cl) are strongly distorted from ideal tetrahedral values and differ by almost 10° for trans or gauche positions of X.

CClF<sub>2</sub>SClCCl<sub>2</sub>FSCl

Renschler,

2, &lt;

Heinz Oberhammer

C.A. 1991, 115,  
N/2

CLC(10)SSC(10)CL

1991

116: 30254s Conformational properties of carbonylsulfenyl compounds: vibrational study of bis(chlorocarbonyl) disulfide,  $\text{ClC(O)SSC(O)Cl}$ . Ulic, S. E.; Aymonino, P. J.; Della Vedova, C. O. (Fac. Cienc. Exactas, Univ. Nac. La Plata, 1900 La Plata, Argent.). *J. Raman Spectrosc.* 1991, 22(11), 675-8 (Eng). IR data for vapor, liq. and matrix-isolated bis(chlorocarbonyl) disulfide and Raman data for the liq. were obtained. The obsd. features agree with the existence of one conformer with  $\text{C}_2$  symmetry in both the liq. and vapor phases. The  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum was measured and the results were compared with those for related mols. Some stretching force const. were derived for this conformer from semi-empirical calcns.

(Di)

C. A. 1992, 116, N 4

ClCS<sub>2</sub>

1993

/ 119: 103734x Theoretical study of the chlorine - carbon disulfide (ClCS<sub>2</sub>) adduct. McKee, Michael L. (Department of Chemistry, Auburn University, Auburn, AL 36849 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1993, 209(3), 195-200 (Eng). Three adducts of at. chlorine with CS<sub>2</sub> were studied with G1 theory, the S isomer, where the chlorine atom is attached to a sulfur atom, and two C isomers, where the chlorine atom is attached to a carbon atom in a sym. or unsym. complex. The sym. C isomer has the largest calcd. binding energy (8.3 kcal/mol), in good agreement with the exptl. binding energy of 10.5 kcal/mol at 298 K. At the Hartree-Fock level, the unaym. C isomer is more stable than the sym. C isomer due to the "symmetry breaking" phenomenon. While the MP2 level of electron correlation strongly favors the sym. structure, higher levels of electron correlation reduce the preference. G1 theory predicts the unaym. structure to be only 1.0 kcal/mol less stable.

(meop. paper)

C.A. 1993, 119, N 10

ClCS

1993

( $\nu_1 = 1189.3$   
 $\nu_3 = 632.1$ )

crystals &  
matrix Ar

118: 89704h FTIR absorption spectra of chlorothioformyl (ClCS) in an argon matrix. Schallmoser, Guenter; Wurfel, Brent E.; Thoma, Anton; Caspary, Nico; Bondyhey, Vladimir E. (Inst. Phys. und Theor. Chem., Tech. Univ. Muenchen, W-8046 Garching, Germany). *Chem. Phys. Lett.* 1993, 201(5-6), 528-34 (Eng). ClCS was produced with a pulsed jet-dc discharge of  $\text{Cl}_2\text{CS}/\text{Ar}$ ,  $\text{CS}_2/\text{Cl}_2/\text{Ar}$ , and  $\text{CS}_2/\text{CCl}_4/\text{Ar}$  and deposited forming an argon matrix. The vibrational frequencies for  $\nu_1$  and  $\nu_3$  are detd. to be 1189.3 and 632.1  $\text{cm}^{-1}$ , resp. Isotopic substitution exptl. and normal coordinate calcs. were performed to confirm the assignments.

C.A. 1993, 118, N10

$(\text{CH}_2)_2\text{S} \cdots \text{ClF}$

1996

125: 98489p Nature and angular geometry of the pre-reactive complex thiirane-chlorine monofluoride from its rotational spectrum. Evans, C. M.; Holloway, J. H.; Legon, A. C. (Department of Chemistry, University of Exeter, Stocker Road, Exeter, UK EX4 4QD). *Chem. Phys. Lett.* 1996, 255(1,2,3), 119-128 (Eng). The rotational spectrum of the pre-reactive complex thiirane-ClF was detected with a fast-mixing nozzle in an FT microwave spectrometer. Rotational consts., centrifugal distortion consts., Cl-nuclear quadrupole and spin-rotation coupling consts. were detd. for the isotopomers  $(\text{CH}_2)_2\text{S} \cdots ^{35}\text{ClF}$  and  $(\text{CH}_2)_2\text{S} \cdots ^{37}\text{ClF}$ . The complex has  $C_s$  symmetry, with a nearly col-linear arrangement of the  $\text{S} \cdots \text{Cl}-\text{F}$  nuclei ( $\theta \approx 3.5^\circ$ ) and the Cl-F axis making an angle  $\varphi \approx 95^\circ$  with the  $C_2$  axis of thiirane. The Cl-nuclear quadrupole coupling const.  $\chi_{zz}$  along the ClF internuclear axis suggests a significant contribution of the ionic structure  $[(\text{CH}_2)_2\text{SCl}]^+ \cdots \text{F}^-$  to a valence-bond description of the complex.

Yb Cherny,  
M.N.

C.A. 1996, 125, 148

$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{SCH}_3$  (JUM 38 968) 1997

$\text{Cl} + \text{CH}_3\text{SCH}_3$  Craig Wilson and David

$\text{Cl} + \text{CS}_2$  M. Hirst,

ab initio  
p acem

J. Chem. Soc., Faraday Trans.,

1997, 93 (16) 2831-2837

1997

F: CF<sub>3</sub>SC(O)Cl

P: 3

17Б1179. Структура и конформация CF<sub>3</sub>SC(O)F и CF<sub>3</sub>SC(O)Cl. Газовая электронография, анализ колебательных спектров и теоретические расчеты. Structures and conformations of CF<sub>3</sub>SC(O)F and CF<sub>3</sub>SC(O)Cl: Gas-phase electron diffraction, vibrational analysis, and theoretical calculations / Gobbato Karina I., Mack Hans-Georg, Oberhammer Heinz, Ulic Sonia E., Della Vedova Carlos O., Willner Helge // J. Phys. Chem. A [бывш. J. Phys. Chem.]. - 1997. - 101, 11. - С. 2173-2177. - Англ.

Место хранения ГПНТБ России

РиАХ 1997

1999

F: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SCl

P: 3

132:56541 Photoionization-efficiency spectrum  
and ionization energy of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SCl. Cheng, Bing-  
Ming; Chew, Eh Piew; Liu, Chin-Ping; Yu, Jen-Shiang  
K.; Yu, Chin-hui Hsinchu Science-Based  
Industrial Park, R&D Road VI, No. 1, Synchrotron  
Radiation Research Center Hsinchu 30077, Taiwan  
J. Chem. Phys., 111(22), 10093-10098 (English) 1999  
Photoionization-efficiency (PIE) spectra at  $\lambda$ .  
= 108-143 nm are measured for EtSCl produced from

C.A. 2000, 132

reaction systems  $\text{Cl}/\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  and  $\text{Cl}/\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{SSEt}$  in a discharge-flow reactor coupled to a photoionization mass spectrometer employing a synchrotron as the source of radiation. According to PIE spectra of  $\text{EtSCl}$  thus obtained, the ionization energy (IE) is  $(8.994 \pm 0.007)$  eV. Based on GAUSSIAN-2 calcns., the obsd. ionization of  $\text{EtSCl}$  near the threshold region probably forms doublet  $\text{EtSCl}^+$  from singlet  $\text{EtSCl}$ ; the calcd. IE 8.978 eV agrees well with the exptl. value. A vibrational frequency of doublet  $\text{EtSCl}^+$ , is  $(557 \pm 60)$   $\text{cm}^{-1}$ , which agrees satisfactorily with a theor. value of  $560.9 \text{ cm}^{-1}$ .

F: FC(O)SCl

P: 3

1999

132:129334 Structural analysis, matrix Raman spectra, syn-anti photoisomerization and pre-resonance Raman effect of fluorocarbonylsulfen chloride, FC(O)SCl.

Romano, R. M.; Della Vedova, C. O.; Boese, R.

Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Quimica, CEQUINOR (CONICET), Universidad Nacional de La Plata La Plata 1900, Argent.

J. Mol. Struct., 513(1-3), 101-108 (English) 1999 The crystal structure of fluorocarbonylsulfenyl chloride, FC(O)SCl, was detd. by x-ray diffraction anal. from crystals

C.A. 2000, 132

obtained at low temp. using miniature zone melting procedure. The mol. exhibits only 1 form with  $C_s$  symmetry: the C=O double bond syn with respect to the S-Cl single bond. matrix Raman spectrum of FC(O)SCl shows features originated by 2 conformers which are in equil. in the gas phase. Irradn. of the Ar matrix with UV 1 of  $\lambda < 300$  nm produces randomization. The pre-resonance Raman effect was detd. for the mol. Its extension is assocd. with the planarity of the mol. and it is related to the  $\pi \rightarrow \pi^*$  transition in the chromophore. Theor. calcns. reproduce both exptl. parameters and vibrational data.

2000

F: CH3SCCl

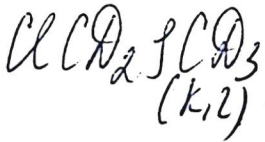
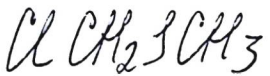
P: 3

132:187016      Vibrational    potential    function    of  
1,1,1-trihalide dimethyl sulfides, CH<sub>3</sub>SCX<sub>3</sub>, X = F,  
Cl.      Escribano, R.; Martin, S.; Botella, V.;  
Altabef, A. B. C.S.I.C., Instituto de Estructura de  
la Materia      Madrid 28006, Spain      J.      Mol.  
Struct., 517-518, 227-234 (English) 2000      A      new  
study is presented on the vibrational potential  
function of CH<sub>3</sub>SCX<sub>3</sub>      (X = F, Cl).      Based upon the

L.A. 2000, 132

recently developed common force field method, the authors have estd. the group force consts. of the SMe group o atoms, common to these 2 mols. Ab initio calcns. were performed on these mols. in the HF approxn., using a triple Zeta plus polarization (cc-pVTZ) basis set. The force consts. are refined in internal and symmetry coordi representations, concluding that the internal coordinates provide a better representation for the refinements. The obsd. frequencies are reproduced within a 1% relative deviation. Small elements in ab initio calcd. force fields are irrelevant.

2000



chemp sp,  
ab initio  
pavem,  
cmp-pr

132: 340610e Raman and infrared spectra, conformational stability, and ab initio calculations for chloromethyl methyl sulfide Durig, J. R.; Durig, D. T.; Robb, J. B., II; Guirgis, Gamil A.; Zhen Mengzhang; Phan, H. V. (Department of Chemistry, University of Missouri-Kansas City, Kansas City, MO 64110-2499 USA). *J. Raman Spectrosc.* 2000, 31(3), 203-215 (Eng), John Wiley & Sons Ltd. The Raman (20-3500  $\text{cm}^{-1}$ ) and IR (40-3500  $\text{cm}^{-1}$ ) spectra of gaseous and solid  $\text{ClCH}_2\text{SMe}$  and  $\text{ClCD}_2\text{SCD}_3$  were recorded. The Raman spectra of the liqs. were recorded at 50-3500  $\text{cm}^{-1}$  and qual. depolarization values were obtained. These data were interpreted on the basis that only the gauche conformer (Me group gauche to the Cl atom) is present in all 3 phys. states. A complete vibrational assignment is given for the normal

C.F. 2000, N25

and  $d_5$ -isotopomer. Ab initio calcns. were carried out with the RHF/6-31G\* basis set, and also with full electron correlation by the perturbation method to 2nd order (MP2) with the 6-31G\* and 6-311+G\*\* basis sets, to obtain the structural parameters, relative conformational stabilities, harmonic force consts., Raman and IR intensities and fundamental wavenumbers. The fundamental vibrational wavenos. and barriers to internal rotation which were obtained exptl. are compared with those obtained from the MP2/6-31G\* calcn. From the ab initio calcns. the gauche conformer is  $>10.22 \text{ kJ mol}^{-1}$  more stable than the trans conformer. All of these results are discussed and compared with the corresponding quantities obtained for some similar mols.



F: CH<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub>Cl

P: 3

2001

135:11705 Photoionization study of CH<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub>Cl formed in the reaction system Cl/Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>. Cheng, Bing-Ming; Chew, Eh Piew; Yu, Jen-Shiang K.; Yu, Chin-hui. Hsinchu Science-Based Industrial Park, Synchrotron Radiation Research Center, Hsinchu, Taiwan. J. Chem. Phys. (2001), 114(11), 4817-4823. in English

A photoionization-efficiency spectrum of CH<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub>Cl was measured over the wavelength range 108-142 nm by means of a photoionization mass spectrometer coupled to a synchrotron as the source of radiation. Gaseous CH<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub>Cl was generated in a discharge-flow reactor involving Cl, Cl<sub>2</sub>, and CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> at room temp. via these sequential reactions: Cl + CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> → CH<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub> + HCl; CH<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub>Cl + Cl. According to the PIE spectrum of CH<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub>Cl thus obtained, the ionization energy

is  $(9.077 \pm 0.007)$  eV. Based on GAUSSIAN-2 calcs., the obsd. ionization of  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Cl}$  near the threshold region is likely to form from singlet  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Cl}$  ionizing to doublet  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Cl}^+$ ; the calcd. ionization energy 9.064 eV agrees with the exptl. value. The adiabatic ionization energy of  $\text{CH}_3\text{SCH}_2$  and appearance energy of  $\text{CH}_3\text{SCH}_2^+$  from  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Cl}$  were detd. to be  $(6.884 \pm 0.008)$  eV and  $(10.007 \pm 0.016)$  eV, resp.; the dissocn. energy of the  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{-Cl}$  bond is thus derived to be  $(72.0 \pm 0.6)$  kcal-mol<sup>-1</sup>.