

C_2H_3O

mf CH_3CO

1937

Rollefson G.K., Faull R.F.,

J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 625

Вещица была не чужда полимеру
 HCHO , CH_3CHO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$.

Вещица конденсировалась $\frac{1}{2}$ полимер-
из ацетальдегида. $T = 607^\circ\text{K}$

(Ch. O'Neil, Benson, 1964
J. Ch. Ph. 40, 302)

$\text{MgCu}_2\text{CO}_3\text{O}$.

1902

Walker O. J., Wild G. L. E.,

J. chem. Soc., 1902, 1132

Термическое и газохимическое
переводное превращение азобиса

$\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}-\text{O}\cdot\text{COCu}_2$ ^{при} легко переводится
при нагреве до 100° и не происходит 49.
Вероятно превращение аз

→ $\text{Cu}_2\text{CO}_3\text{O}$.

но E не приведен

D(CH ₃ -CO)	he-160 1939
D(CHO-H)	Gorin E.
D(CO-H)	У. Chem. Phys., 1939, 7, 256 Правильно алкениды и кетоны в присутствии перов и др.
	Правильно алкены и пропанолы и др. в основном через свободные радикалы. Первичный процесс — образование атомов H и др. группы
34	CH₃, соотв. Показано, что D(CHO-H)
свободн.)	равна для < 28 мик (домаксимум), а для (CO-H) < 26 мик. Т.к. в соотв.

если с термодинамическими данными по
 $\text{HCHO} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H} + 104 \text{ ккал}$, то по соотношению
 $2(\text{CHO} - \text{H}) + 2(\text{CO} - \text{H}) = 104 \text{ ккал}$, не считая энергии,
то внутреннерезервное значение флюориде
энергии, а наоборот.

$\Delta E (\text{CH}_3 - \overset{\text{CO}}{\text{O}}) \approx 17 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ - значение по
затраченом способу. CO об определении,
по 20 "пробит" минимизации

44288/12

Carson A.S., Skinner H.A.

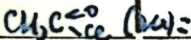
11-7404/1949

J. Chem. Soc., 1948, 938-939

measuring alpha values - green
 & carbon - redox



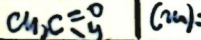
$$= -110,6$$



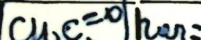
$$= -65,8$$



$$= -53,9$$



$$= -39,7$$



$$= -11,3 \text{ kcal}$$

but $\text{CH}_3\text{CO} = -11,2$ kcal

no peroxide formation

Steele "Atomic..", 1946 given

E x 17 kcal $\text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$

ДМГ CH_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$

1955

Adler D.G., Pratt H.W., Gray P.,

Chemistry and Industry, 1955, 1512

Образование и разрушение алкокс-
-гидридов при взаимодействии аммиака

с образующимся метанолом. Проведено исследование
продуктов взаимодействия аммиака.

по Т.Х. и Е. Р. 200 Крисков
с.с.с.с.с.с.

SH(CH₃CO) Me-220

1955

D(CH₃-CO) Szwarc M., Taylor W.Y.

≈ 17 мкс

У. Chem. Phys., 1955, 23, 2310

200 исследовано
разных условий

Изучены азиды и термическое разложение

D(H-CO) ≈ 30 мкс

и разложение азидов.

Исследованы кинетика азидов в газовой
фазе. Скорость разложения определяется
скоростью образования CO. Преположения
сп. реакции: $CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3 + COCH_3$ (медл.)
 $CH_3CO \rightarrow CH_3 + CO$ (быстр.). Показано, что
первый азидовый разрыв происходит при
нагревании перед разложением CH_3CO-CH_3

сбав

открыта для аэрозоль-пылевых частиц: $\sim 10,8 \text{ км}$
оследа $D(\text{CH}_3 - \text{CO}) \approx 1,7 \text{ км/чел}$

CH₃CO (ΔH)

V-432

1957

Moseley F., Robb J.C.

Proc. Roy. Soc., 1957, A243, N 1232,
119-129, 130-142 (*annu.*)...

A method for the direct determination of the rate constants for radical-radical interactions in the gas phase. I. The technique of investigation. II. The rate constant for the recombination of methyl radicals

PX., 1958, N 21, 70078

M

оп
CH₃CO

Calvert Y. G., Gruver J. T.,
JACS, 1959, 81, 1313

1959

Свободные
радикалы

Кинетическое исследование термического
разложения свинца свинцового
пероксида азота

$$M_f \approx -30$$

$$D(CH_3CO-H) \approx 89$$

$$D(CH_3CO-OH) \approx 82$$

1958

 $\Delta H_2(CH_3CO)$ $Y(CH_3O)$ $Y(CH_3CO)$

Reed R.H., Brand Y.C.D.,

Tr. For. Soc., 1958, 54, 47

Ускоряемый метоксид метформина
 гидрохлорид. Иссл. 4. Милуоки, Мичиган
 окисл. и полимериз.

Проведено исследование в
 масс-спектрометре. Из смеси
 тако получена $\Delta H_2(CH_3CO) = 11$ ккал,
 в хорошем соотв. с литературой
 термический эффект полимеризации
 -12 ккал. Измерены также

1395-4168-IV

исчисленные ионизационные потенциалы
группы и атомов. Полимер

$$I(\text{CHO}) = 9,87 \pm 0,08 \text{ эВ}$$

$$I(\text{CH}_2\text{CO}) = 9,08 \pm 0,08 \text{ эВ}$$

IV-4182

1961

CH_3CO^+ (A.P., HF)

CH_3CO (HF, J)

Do($\text{CH}_3\text{CO-H}$, $\text{CH}_3\text{CO-Br}$, $\text{CH}_3\text{CO-Cl}$)

Major J.R., Patrick C.R., Robb J.C.
Trans. Faraday Soc., 1961, 57,
N 1, 14-22

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

ne-41

~~CH₃CO~~ CH₃CO OH

1962

O'Neal H.E., Benson S.W.

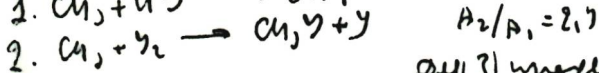
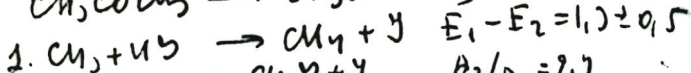
J. Chem. Phys., 1962, 36, 2196

Process acetone & n-pentane

ИЗ - метанолу метанолу ацетон

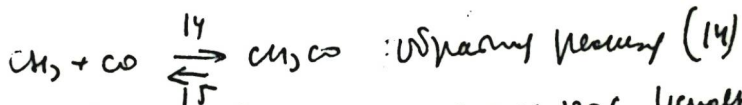
Выводится из мет. ИЗ ацетон

сгоревшего 3100 Å. Переходит на



24(3) метанолу
E 1000/8 мет (Culvert,

Gruber, 1958 & Culvert, 1957)



unconv. Culvert, Gruber JACS, 1957, 61, 1206. Unconv. E_{14} is E_{15} named position, unconv.

$$\Delta H(14, 15) = 11.5 \text{ kcal/mol, not given}$$

$$\Delta H_f(\text{CH}_3\text{CO}) = -6.2$$

Радикалы

1962

CH_3CO

ΔH_f

O'Neal H. E., Benson S. W.,
J. Chem. Phys., 1962, 37, 540

Кинетика реакции между ацетил-
тиометанолом и H_2 и метода
адаптации радикала ацетил

$$\Delta H_f(\text{CH}_3\text{CO}, \text{gas}) = -6,3 \text{ ккал/мол}$$

$$D(\text{CH}_3\text{CO}-\text{J}) = 50,6 \text{ ккал/мол}$$

1964

M670 - IV
(ΔH°) CH_3CO ; $\text{Do}(\text{CH}_3\text{-CO})$; $\text{Do}(\text{CH}_3\text{CO-CH}_3)$;
 $\text{Do}(\text{CH}_3\text{CO-COCH}_3)$; $\text{Do}(\text{CH}_3\text{CO-H})$;

Murad E., Inghram M.G.
J.Chem.Phys., 1964, 41, N2, 404-409

Thermodynamic properties of ...

M, J

F

PX, 1965, 12 80

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$

ESTD 6. 11.

CH₃CO

Bop-55M-IV

1964

CH₃CO +

Murad E., Inghram MG

(J, ΔHf)

" J. Chem. Phys.", 1964, 40,
W11, 3263-75-

CH₃CO

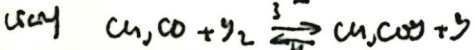
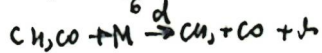
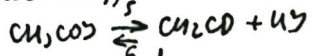
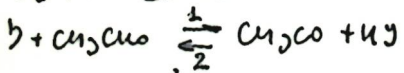
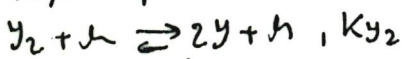
1864

O'Neal H.E., Benson S.W.,

J. Chem. Phys., 1964, 40, 302

Механизм окисления Y₂ газом
CH₃CHO и C₂H₅CHO в жидкой фазе

Предполагается реакция Rollefson, Faudel, 1977
но наличие окислителя Y₂ газом CH₃CHO.
Предполагается механизм. Ключевые реакции:



1965

 CH_3CO^+ $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ измерения
проводились
на 10000.

Fragment ions from CH_3CHO and $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ by electron impact. F. H. Dorman (Div. Chem. Phys., C.S.I.R.O., Melbourne). *J. Chem. Phys.* 42(1), 65-8(1965)(Eng). The ionization-efficiency curves for the parent and fragment ions from CH_3CHO and $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ were examd. by the 2nd differential method. The appearance potentials for CH_3CO^+ , namely, 10.2 ± 0.1 ev. $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ and 10.5 ± 0.2 ev. (CH_3CHO), are much lower than previously accepted electron-impact values. Apart from $\text{CO}^+(\text{CH}_3\text{CHO})$, no appearance potentials can be easily obtained for any of the other fragment ions. No kinetic energy was found for the light ion CH_3^+ , nor the heavier ions CO^+ , $\text{HCO}^+(\text{CH}_3\text{CHO})$, and $\text{CH}_3\text{CO}^+[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$. RCJQ

C.A. 1965. 62.4

3492d

50 13.2908

Ch 4

 $\text{CH}_3\text{CO} (\Delta H^\circ)$ 1965
M727Kerr J. Alistair, Calvert Jack G.

The formation and decomposition reactions
of the acetyl radical and the heat of
formation of the acetyl radical. "J. Phys.
Chem.", 1965, 69, N 3, 1022-1029

 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ (англ.)

Есть оригинал.

M

ВИНИТИ

773

4889 $\left[\text{AlF}_{2.291} \text{CH}_3 \text{CO}(\text{mg}) \right] = \text{AlFCH}_3$ at 1400 cm⁻¹. 1965
Golden D. H. . . . $-4 \pm \frac{1}{2}$ mm/mils.

YACS, 1965, 82(19)4050 (a. c. 4057)

Dimethylsilane, $\text{AlF}_{2.291}(\text{CH}_3)_2 = 341 \pm 0.5$
можно предположить наличие $\text{AlF}(\text{CH}_3\text{CO})_2$. Те же
данные, которые получены от CH_3 [O'Neal, Benson, 1962 c. 2196;
Kerr, Colvert, 1965; Murad, Yungman., 1964, c. 404] приносят
к $\text{AlF}_{2.291}(\text{CH}_3\text{CO}) = -2.92 \pm 1.5$. Равенство, полученное от
 AlFCH_3 и от диспропорции-  и к измеренным при 1400 см⁻¹,
которые свидетельствуют о наличии и предположении о нем

исследовании, которое дано на основе исследований
 Кемпелла и др. CH_3CO_2 (O, Neele, Benton, 1962, 540 см)
 для реакции с AlF_3 $\text{CH}_3\text{CO} = -6,0 \pm 2,0$, где
 $\pm$ - в изотермическом F, T. K. E $\text{CH}_3\text{CO} + \frac{1}{2}$ изотермический
 реакции изотерм, и изотермический AlF_3 CH_3CO_2 ,
 изотермический изотермический не более ± 2 . Но
 с изотермическим изотермическим изотермическим, так же
 изотермический изотермический, в изотермическом с
 Kern, Culvert 1965, AlF_3 $(\text{CH}_3\text{CO}_2) = -4 \pm \frac{1}{2}$

M 1162 - 10

1965

CH_3Cl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, CCl_4 , CH_3NO_2 , CH_3NH_2 , CH_3COOH ,
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{SH}$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, CH_3CO ,
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ (ΔHf)

Verma K.K., Doraiswamy L.K.
Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 1965, 4(4),
389-96

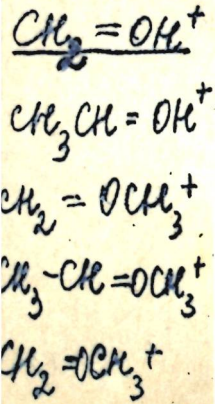
Estimation of heats of formation
of organic compounds

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

M

CA., 1965, 63, N13, 17221f

1966



4 Б29. Энергетика образования некоторых содержащих кислород ионов и сродство к протону карбонильных соединений. Harrison A. G., Ivko A., Van Raalte D. Energetics of formation of some oxygenated ions and the proton affinities of carbonyl compounds. «Canad. J. Chem.», 1966, 44, № 14, 1625—1632 (англ.)

В масс-спектрах спиртов (метилового, этилового, *n*-пропилового, *изо*-пропилового, *втор*-бутилового), эфиров (метилэтилового, диэтилового, диметилового) и сложных эфиров (HCOOCH_3 , $\text{HCOOCH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{HCOO}(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, CH_3ONO) определены потенциалы появления (ПП) ионов с массами 31, 45 и 59. На основе знания ПП, вычислены теплоты образования (ΔH_f) соотв-их ионов. Используя в ряде случаев метку дейтерием, выяснены механизмы образования ионов. Сведения о механизме подтверждаются значениями теплот образования ионов. Так, ионы с массой 31 в спектрах

(+ 4)

См. ИРБ.



X. 1967. 4

существуют либо в форме $\text{CH}_2=\text{OH}^+$ (I) ($\Delta H_f = 174 - 187$ ккал/моль), либо в виде CH_3O^+ ($\Delta H_f = 210 - 217$ ккал/моль), ионы с массой 45 — в форме $\text{CH}_3\text{CH}=\text{OH}^+$ (II) ($\Delta H_f = 145 \pm 3$ ккал/моль) или в форме $\text{CH}_2=\text{OCH}_3^+$ ($\Delta H_f = 170 \pm 3$ ккал/моль). Ионы с массой 59 существуют, по крайней мере, в 5 видах: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{OH}^+$ ($\Delta H_f = 125$ ккал/моль), $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{OH}^+$ (III) ($\Delta H_f = 131$ ккал/моль), $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{OCH}_3^+$ ($\Delta H_f = 135$ ккал/моль), $\text{CH}_2=\text{OC}_2\text{H}_5^+$ ($\Delta H_f = 144$ ккал/моль), $\text{CH}_2=\text{OCH}_3^+$ ($\Delta H_f = 170$ ккал/моль). Ионы I, II, III можно рассматривать как результат взаимодействия протона H^+ в газовой фазе с нейтр. молекулой формальдегида, ацетальдегида и пропионового альдегида соотв. Исходя из этого, авторы вычислили сродство протона к карбонильным соединениям типа RCOOH_2^+ , где $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

М. Туркина

CH_3CO

Walsh R., Benson S.W. | 1966

J. Phys. Chem., 70(11), 3751.

ΔH_f°

Heats of formation of
acetyl iodide and the
acetyl radical.

(con. CH_3COI)

11-5681M-1V
B90-41/893-1V

$\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})^-$

1969

8 Б1035. Теплота образования метоксикарбонил-иона.
Briggs P. R., Shannon T. W. The Heat of formation of the methoxycarbonyl ion. «J. Amer. Chem. Soc.», 1969, 91, № 15, 4307—4309 (англ.)

ΔH_f

X. 1970. 8

(BQP-8359-XIV)

1969

CH_3CO (ray)

Devore J. A.
O'Neal M. S.

ΔH_f

J. Phys. Chem., 73(8),
2644.

(see CH_3COCl) I

Bp - 8367 - XIV

1969

CH₃CO

OHop.

Haney M. A.
Franklin Y. L.

Trans. Faraday

Soc., 1969, 65, 27,
1794.

(Cu. Cu₃₀)I

CH_3CO

ВФ - 83 65 - XIV

1969

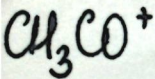
21 Б857. Пиролиз и влияние третьей частицы на комбинацию метильных радикалов. Hole K. J., Mulcahy M. F. R. The pyrolysis of biacetyl and the third-body effect on the combination of methyl radicals. «J. Phys. Chem.», 1969, 73, № 1, 177—185 (англ.)

Пиролиз диацетила (I) изучался при 404—503° и давл. 0,6—45 мм в струевом реакторе с перемешиванием. Опыты проводились до 5%-ного превращения I. Основные продукты пиролиза: CO, CH_4 , CH_2CO , CH_3COCH_3 , C_2H_6 и 2,3-пентадион образуются в кол-вах <5%. Распад I протекает гомогенно с эффективной константой скорости $10^{11,4} \exp(-47140/RT)$ сек⁻¹. Авторы считают, что

ΔH_f

ж. 1969.21

ацетон образуется по р-ции: $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{COCOSCH}_3 =$
 $= \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}$ с константой скорости $2 \cdot 10^{10} \exp$
 $(-6300/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Образование этана из ра-
дикалов CH_3 идет тримолекулярно по р-ции $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 +$
 $+ \text{M} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$ (1). Давление, при к-ром константа ско-
рости второго порядка рекомбинации CH_3 становится в
2 раза меньше, равно 14 мм при 677°K . Рассчитана
 $k_1 = 2 \cdot 10^{16} \exp(+13\,000/RT) \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Предпола-
гается, что р-ция (1) идет через образование разрыхлен-
ного активированного комплекса. Теплота образования
ацетильного радикала оценена в $-5,1 \pm 2,0 \text{ ккал/моль}$.
С. С. Поляк



10 B752. Изменение характера влияния заместителя на стабильность катионов при переходе от газообразной фазы к жидкой. Larsen John W., Bouis Paul A., Grant Michael W., Lane Charles A. Reversal of a substituent effect on cation stabilities between the gas and liquid phases. «J. Amer. Chem. Soc.», 1971, 93, № 8, 2067—2068 (англ.)

Калориметрически определены относит. значения теплот образования ионов $\text{R}-\text{C}^+=\text{O}$ (где $\text{R}=\text{Me}$, Et, изоб-Pr, трет-Bu) из $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$ в р-ре SbF_5 (11,5 мол. %) — FSO_3H при т-ре 25° . Для сравнения найденных значений с теплотами образования тех же ионов в газовой фазе необходимы отсутствующие в настоящее время термодим. данные для соотв-щих соединений $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$. В связи с этим проведено сравнение влияния заместителя на теплоты р-ций образования катионов в газовой фазе и в р-ре. Отмечено, что для газовой фазы соблюдается обычный индуктивный порядок, в то время как в р-ре имеет место порядок Бейкера—Натана. Последнее объяснено влиянием растворителя.

В. Ф. Байбуз

1971

ББХ-11X

X: 1971. 16

50402.1305

Ch, TC

40597

1974

 $\text{CH}_3\text{CO}(\text{АНГ})-\text{XU}-8407$

Watkins K.W., World William W. Addition
of methyl radicals to carbon monoxide:
Chemically and thermally activated
decomposition of acetyl radicals.
"Int. J. Chem. Kinet.", 1974, 6, N6, 855-873

(АНГЛ.)

0329 пик

312 313 2 2 1

ВИНИТИ

CH₂CHO

XIV-6858

1975

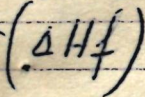
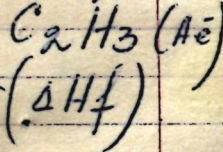
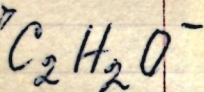
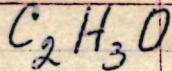
(ΔH_f°)

84: 50322m Reactions of atomic oxygen(-) with molecular nitrogen, nitrous oxide, sulfur dioxide, ammonia, methane, and ethylene, and ethenylidene radical ion(1-) with molecular oxygen from 300°K to relative kinetic energies of ~2 eV. Lindinger, W.; Albritton, D. L.; Fehsenfeld, F. C.; Ferguson, E. E. (Environ. Res. Lab., Natl. Oceanic Atmos. Adm., Boulder, Colo.). *J. Chem. Phys.* 1975, 63(8), 3238-42, (Eng). The energy dependences of the rate consts. were measured for the reactions of O⁻ with N₂, N₂O, SO₂, NH₃, CH₄, and C₂H₄ at relative kinetic energies $KE_{cm} = 0.04-2.0$ eV, and for the reaction $C_2H_2^- + O_2 \rightarrow O_2^- + C_2H_2$ at $KE_{cm} = 0.04-0.6$ eV, where C₂H₂⁻ represents the radical ion (:C:CH₂)¹⁻. The energy dependences of the overall reaction rate consts. did not fit the available theories for collision rate consts. The reaction of O⁻ with C₂H₄ produced 4 different neg.-ion product channels in addn. to the associative-detachment channel; C₂H₂⁻ was the major ion product at low energies. From the results, the bounds established for the electron affinities of CH₂:C: and CH₂:CH· are <0.43 and >0.4 eV, resp. The bound established for the heat of formation of (CH₂:CHO)¹⁻ is $\Delta H_f^\circ < -0.62$ eV.

C.A. 1976 84 N8

XIV-6858

1975



☑ (42)

6 Б949. Реакции иона O^- с N_2 , N_2O , SO_2 , NH_3 , CH_4 и C_2H_4 , а также иона $C_2H_2^-$ с O_2 в области от $300^\circ K$ до относительных кинетических энергий ~ 2 эв. Lindinger W., Albritton D. L., Fehsenfeld F. C., Ferguson E. E. Reactions of O^- with N_2 , N_2O , SO_2 , NH_3 , CH_4 , and C_2H_4 and $C_2H_2^-$ with O_2 from $300^\circ K$ to relative kinetic energies of ~ 2 eV. «J. Chem. Phys.», 1975, 63, № 8, 3238—3242 (англ.)

При помощи комбинации дрейфовой трубы и масс-спектрометра измерены константы скорости k ион-молек. р-ций ионов O^- , OH^- и $C_2H_2^-$ с рядом молекул при тепловых энергиях реагентов при $300^\circ K$ (10^{-10} см³/молекула·сек): $O^- + N_2 \rightarrow N_2O + e < 0,01$; $O^- + N_2O \rightarrow NO^- + NO$ 2,0; $O^- + SO_2 \rightarrow SO_3 + e$ (или $\rightarrow SO_2^- + O$) 21; $O^- + NH_3 \rightarrow OH^- + NH_2$ 15; $O^- + CH_4 \rightarrow OH^- + CH_3$ 8; $O^- + C_2H_4 \rightarrow C_2H_2^- + H_2O$ (или $\rightarrow C_2H_4O + e$) 7; $OH^- + C_2H_4 \rightarrow C_2H_3^- + H_2O \sim 0,3$ (при относит. энер-

X 1976 N6

гии реагентов $E \approx 1$ эв); $C_2H_2^- + O_2 \rightarrow O_2^- + C_2H_2$ 3. С ростом E до ~ 2 эв величины k в большинстве случаев сначала уменьшаются быстрее, чем предсказывает теория усредненной дипольной ориентации, а затем остаются неизменными или, пройдя через минимум, начинают возрастать. Р-ция $O^- + C_2H_4$ протекает по 5 экзотермич. каналам с образованием $C_2H_2^- + H_2O$; $OH^- + C_2H_3$; $C_2H_3O^- + H$; $C_2OH^- + 3H$; $C_2H_4O + e$. Их соотношение зависит от E . Даны оценки сродства к электрону: $A(:C=CH_2) < 0,43$ эв; $A(C_2H_3) > 0,4$ эв, и теплоты образования $C_2H_3O^-$ $\Delta H_f^0(C_2H_2O^-) < -0,62$ эв.

В. Е. Скурат

CH_3CO

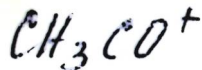
* 4 15578

1976

Bischof P.

(ΔH_f)

J. Amer. Chem. Soc
1976, 98, N 22, 6844-49



Сттиск 5863

1977

- У) 4 Б762. Сродство к протону кетена и теплота образования CH_3CO^+ . Ausloos P., Lias S. G. The proton affinity of ketene and the heat of formation of CH_3CO^+ . «Chem. Phys. Lett.», 1977, 51, № 1, 53—56 (нем.)

С помощью циклотронного резонансного масс-спектрометра измерена константа равновесия (K) р-ции $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{H}^+ + \text{CH}_2\text{CO} = \text{CH}_3\text{CO}^+ + \text{CH}_3\text{COCH}_3$ (1). Величина K процесса (1) составила $1,31 \pm 0,05$ при 350°K . Расчет K по константам скоростей прямой ($k = 2,98 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$) и обратной р-ций ($k = 2,30 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$) дал величину 1,30. Методами статистич. термодинамики вычислены энтропии реагентов, энергия Гиббса 0,19 ккал/моль и энтальпия $-0,54$ ккал/моль р-ции (1). Масс-спектрометрически при 350°K определена константа равновесия р-ции трет- $\text{C}_4\text{H}_9^+ + \text{CH}_3\text{COCH}_3 = \text{CH}_3\text{COCH}_3\text{H}^+ + \text{изо-}\text{C}_4\text{H}_8$ (2), равная 12,4, и вычислены энергия Гиббса и энтальпия процесса (2), равные

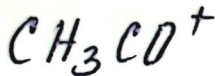
$\Delta H_f, K_p$

2. 1948, N 4

—1,76 и —0,11 ккал/моль, а также сродство к протону ацетона 189 ± 2 ккал/моль. Рассчитаны сродство к протону и энтальпия образования протонированного кетена, к-рые составили $189,5 \pm 2$ и $164,5 \pm 2$ ккал/моль. Использование более надежных данных по сродству к протону изобутена ($193,5 \pm 1$ ккал/моль при образовании из неопентана) дало для сродства к протону ацетона и кетена соотв. $193,6 \pm 1$ и $194,1 \pm 1$ ккал/моль, а также $\Delta H_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{CO}^+) = 161,5 \pm 1$ ккал/моль.

П. М. Чукуров





оттиски 5863

1977

2 Д117. Сродство к протону кетена и теплота образования CH_3CO^+ . Ausloos P., Lias S. G. The proton affinity of ketene and the heat of formation of

CH_3CO^+ . «Chem. Phys. Lett.», 1977, 51, № 1, 53—56
(нем.)

ΔH_f

С помощью спектроскопии импульсного ионного циклотронного резонанса исследована равновесная реакция протонного переноса между ацетоном и кетеном и найдены величины протонного сродства ацетона (193,6) и кетена (194,1 ккал/моль). Полученные результаты использованы для определения теплоты образования CH_3CO^+ (161,5). Резюме

Ф. 1978 №2



CaH_3O^+
 CaH_3O^+

1977
Rosenstock M. M. et al

J. Phys. Chem. Ref. Data,
1977, 6. Suppl. N1, p 1-281
1-283

T.G. CB 6a

CH_3CO^+ omuch 6270 1978

Davidson W.R., et al.

ΔH_f° Can. J. Chem., 1978,
 AH° 56 1016

Gas phase dissociation
of protonated acetic acid...

CH_3CO^+

Lomnick 9380

1979

Davidson W. A., et al.

(ΔH_f)

Can. J. Chem. 1979, 57
3205-3215

CH_2CHO

(4Hf)

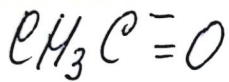
XIV-9547

3 Б1111. Гомогенное разложение виниловых эфиров. Теплота образования 2-этанальильного радикала. Rossi M., Golden D. M. Homogeneous decomposition of vinyl ethers. The heat of formation of ethanal-2-yl. «Int. J. Chem. Kinet.», 1979, 11, № 7, 715—730 (англ.)

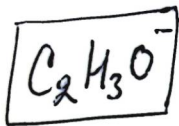
Методом высоковакуумного пиролиза определен состав продуктов и измерены скорости распада $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$ (I) при 750—1100° K, трет-BuOC₂H₃ (II) и PhCH₂OC₂H₃ (III) при 650—900° K. Показано, что разл. I и II протекает через циклич. переходное состояние по р-циям $\text{I} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_4$ и $\text{II} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$. Не обнаружено никаких признаков распада I и II на радикалы. Радикальный распад осуществляется в случае III: $\text{III} \rightarrow \text{PhCH}_2 + \cdot\text{CH}_2\text{CHO}$. В пределе высоких давл. энергия активации (ккал/моль) и $\lg A$ (сек⁻¹) для I—III равны соотв. 43,4 и 11,47; 38,4 и 12,0; 53,74 и 16,63. Используя значения теплот образования PhCH₂ и III, 47,0 и -1,73 ккал/моль, авторы нашли $\Delta H^\circ_{f,300^\circ}(\cdot\text{CH}_2\text{CHO}) = 3$ ккал/моль; энергия стабилизации радикала $\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$ равна $3,2 \pm 2$ ккал/моль.

Г. М. Назин

Х. 1980. N 3



1981



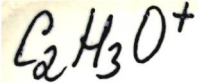
Chandrasekhar J. A. J. G.,
et al.

ΔM_f ;
кв. см.х.
расчет.

J. Amer. Chem. Soc., 1981,
103, N 18, 5612 - 5614.

I

●
(см. $\text{HC}\equiv\text{O}$; III).



[Ommuck 13973]

[1982]

Fraser-Montelro M. L.,
Fraser-Montelro L., et al

ΔH°
f298

J. Phys. Chem., 1982, 86,
NS, 739-747.



(an $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_2^+$, I)

CH₃CO(2) [Orn. 21314]

1982

Mc Millen D.F., Golden D.M.,

$\Delta_f H$; Ann. Rev. Phys. Chem. 1982,
33: 493-532.

$(\text{CH}_3\text{CO})^+$

1982

5 Б131. Теплота образования ацетильного катиона в газовой фазе. Heat of formation for acetyl cation in the gas phase. Traeger John C., McLoughlin Russell G., Nicholson A. J. C. «J. Amer. Chem. Soc.», 1982, 104, № 20, 5318—5322 (англ.)

Получены припороговые кривые фотоионизации и определены энергии появления (ЭП) иона $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$, образующегося из CH_3COX ($\text{X}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{OH}, \text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_3\text{CO}, \text{CH}_3\text{COO}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$; ЭП равен (в эВ) 10,67; 10,38; 10,32; 11,54; 11,05; 9,88; 10,14; 10,78; 10,24; 9,28 соответственно). Отсюда описанным ранее методом (см. Traeger J. C., McLoughlin R. G., «J. Am. Chem. Soc.», 1981, 103, 3647) вычислена величина $\Delta H^\circ_{1298}([\text{CH}_3\text{CO}]^+) = 657,0 \pm 1,5$ кДж/моль (без учета данных, где ЭП иона совпадает с энергией ионизации исходного соединения) и величина абс. сродства кетена к протону, равная $825,4 \pm 3,2$ кДж/моль. Вычислен верхний предел теплоты образования радикала $\text{CH}_3\text{COO}^\cdot$, равный -227 кДж/моль.

А. Кирюшкин

ΔH_f°

⊗
+2

X. 1983, 19

N 5

$[\text{CH}_3\text{CO}]^+(\Delta H_f^\circ), \text{CH}_3\text{COO}^\cdot(\Delta H_f^\circ)$



1982

 $\Delta_f H^\circ$

97: 134447n Heat of formation for acetyl cation in the gas phase. Traeger, John C.; McLoughlin, Russell G.; Nicholson, A. J. C. (Dep. Phys. Chem., La Trobe Univ., Bundoora, 3083 Australia). *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104(20), 5318-22 (Eng). The ionization energies and CH_3CO^+ appearance energies were measured by photoionization mass spectrometry for a series of substituted Me ketones. When the stationary electron convention for cationic heats of formation is used, a value of 657.0 ± 1.5 kJ/mol is obtained for $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CH}_3\text{CO}^+)$, which leads to an abs. proton affinity for ketene of 825.4 ± 3.2 kJ/mol. Previous acetyl cation heats of formation obtained from photoionization data are in error because of an incorrect method of calcn. From the results for acetic anhydride, an upper limit of ≤ 227 kJ/mol can be placed on the heat of formation for the acetoxyl radical. With few exceptions, there is little evidence to suggest any significant excess energy at the decompn. threshold. It is shown that translational energy measurements made at energies greater than threshold cannot be applied in a straightforward manner as thermochem. corrections for the exptl. CH_3CO^+ appearance energies.

C.A. 1982, 97, N 16

CH₃CO(2)

(CM-27101)

1984

Lossing F.P., Holmes J.L.

$\Delta_f H^\circ$
Dobson

J. Amer. Chem. Soc.,
1984, 106, 6917-6920.

CH_2CHO

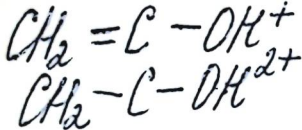
1985

Knowles Peter J., Werner
Hans Joachim.

теор.
расчёты,
компов.
сп-ции.

Chem. Phys. Lett.,
1985, 115(3), 259-67.

●
(see CH_2 ; III)



1985

4 БЗ034. Об образовании двухзарядных катион-радикалов из ацетил- и 1-гидроксивинил-катиона в газовой фазе. Совместное экспериментальное и неэмпирическое исследование. On the formation of doubly charged cation radicals from acetyl and 1-hydroxyvinyl cations in the gas phase. A combined experimental and ab initio study. Koch W., Schwarz H., Maquin F., Stahl D. «Int. J. Mass Spectrom. and Ion Process.», 1985, 67, № 2, 171—177 (англ.)

По данным МС со срывом заряда окисление 1-гидроксивинил-катиона в дикатион-радикал $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{OH}^+$ (I) $\rightarrow \text{CH}_2 - \text{C} - \text{OH}^{2+}$ (II) требует энергии 18,7 эВ; согласно неэмпирич. расчетам ΔH° (обр., II) = 612 ккал/моль. В отличие от I ацетил-катион $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{O}^+$ при срыве заряда образует, по-видимому, не $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{O}^{2+}$, ΔH° (обр.) к-рого равна 638 ккал/моль, а перегруппировывается (возможно через ридберговское состояние CH_3CO^+) в $\text{CH}_2 - \text{C} - \text{OH}^{2+}$. По резюме

X. 1986, 19, № 4

CH₂CHO

[om. 29759]

1988

Орлов В.М., Мумарев А.Д.
и др.

Д.Х.

Учб. АН СССР. Сер. хим.,
1988, N 7, 1514-1515

CH₃CO

Am. 36349

1991

116: 68725] An examination of the heats of formation for the acetyl and trifluoroacetyl (CH₃CO and CF₃CO) radicals. Francisco, J. S.; Abersold, N. J. (Dep. Chem., Wayne State Univ., Detroit, MI 48202 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1991, 187(4), 354-9 (Eng). The heats of formation of CH₃CO and CF₃CO mols. were detd. by using ab initio MO calcns. from isodesmic schemes. The heat of formation for CH₃CO was calcd. as -4.2 ± 2 kcal/mol, which is in good agreement with expt. and that for CF₃CO as -139.9 ± 2 kcal/mol at 298 K.

($\Delta_f H$)



(H) CF₃CO

c. A. 1992, 116, N8

CH₃CO

[om. 36659]

1992

Nirane J. T., Gutman D.,
Krasnoperov L. N.,

(ΔH_f) J. Phys. Chem., 1992,
96, 5881-5886.

CH_3CO

1993

Sicilia Emilia,

Di Maio Francesco P.,

et al.

J. Phys. Chem. 1993, 97

(2), 528-30.

(see HCO ; 1)

(4, 11)

CH₃CD

1994

Bauschlicher Charles W.,

ΔH_f
(panem) J. Phys. Chem., 1994,
98, N 10, 2564-2566

P.M.X.N 23, 1995, 23 5 353

CH_3CO

2000

Viskocicz, Bela;
et al.,

ΔH_f

Phys. Chem. Chem. Phys.,
2000, 2 (23), 5430-36.

(all. $\text{C}_3 \bullet \text{CO}, \text{I}$)