

CH₃

$\text{CH}_3(2)$
($\Delta_f H$)

~~7722~~
32-IV-ТХВ

Медведев В.А.

Энтальпия образования радикала метила,
37 с.

CH_3 (ΔH_f) IV-666

1932

Ruedy, R.

Can. J. Research 1932, 7, 328-36

"Specific heat"...

C.A., 1933, 5

M.H.

CH₃

Bawn C. E. H.

1938

Trans Far. Soc., 1938, 34, 598.

I CH₂

CH₃

Stevenson D.P.

1942

W-8980

J. Chem. Phys., 1942, 10, 291

On the G₂ bands C-H and C-C.

Контроль пересчета

измерения $D(\text{CH}_3-\text{H}) = 101 \text{ см}$ (вектор)

$D(\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}) = 96 \text{ см}$ и $D(\text{CH}_3-\text{CH}_2) =$

$= 82,6 \text{ см}$ и $D(\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5) = 77,6 \text{ см}$

Диф

сбавч

CH₃

Bop - 9479-1v | 1943

Andersen H.C

Kistiakowski G.B.

(H₂)

"J. Chem. Phys.", 1943, 11, 6-10

CH₃ (r)

Box 8130-IV 1944

Ristiaowski G.B
Arstaldalen E.R

(Δ H₂)

J. Chem. Phys., 12, ⁴⁶⁹~~12~~,
1944.

CH₃
C₂H

1945

Roberts J.S., Skinner H.A.,

Trans. Far. Soc. ~~1948~~, 1949, 45, 335

Измерение релаксационных процессов
связей и измерение резонанса в явлении
резонанса резонансов.

DH₂

на основании измерений
резонанса и резонансов (see up 2880e)
 $D(CH_3-H) = 102$ [Kist. J. 102±2; Baugh-
an, Polari Nature 1940, 146, 685 102.5; Petot
102.5; Stevenson 101±4]

1500/1

$D(C_2H_4) = 121$ [Chertou Bull. soc. chim. Belg.,
1893, 52, 26]

Hg(CH₃)₂

CH₃

Hartley R., Pritchard W.D., Skinner H.A. ¹⁹⁵⁰
Trans. Faraday Soc., 1950, 46, 1019

$$D(\text{to CH}_3\text{up} - \text{CH}_3) = 51 \text{ mm}$$

$$D(\text{CH}_3 - \text{Hg}) = 6 \text{ mm}$$

$$D(\text{C} - \text{Hg} - \text{CH}_3) = 63,4 \pm 2,5$$

$$D(\text{H}_3\text{C} - \text{HgBr}) = 60,7 \pm 2,6$$

$$D(\text{H}_3\text{C} - \text{Hg}^?) = 59,0 \pm 3,3$$

$$D(\text{Hg} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}) \bullet = 57,4 \pm 4 \text{ mm}$$

Do

ΔH_R

me-32

1950

CH_3

Szwarc M.,

Chem. Rev., 1950, 47, 25

метил

пропанол

сблр

Определение энергий глосау-
ции еджей пропанолесии
метиле

$$D(\text{C}\text{H}_2\text{-ce}) = 74$$

$$D(\text{C}\text{H}_3\text{-Br}) = \sim 68$$

$$D(\text{C}\text{H}_3\text{-H}) = 101 \pm 1$$

Рес. Инст. XII, 51.

Определим D и D_0 с с. 113
Минимальные D и D_0 , но D_0 —
если E_1 ($E_2=0$) D_0 .

CH₃ (ΔF_f , S)

11-524

1951

Bryant W.M.

J. Polymer Sci., 1951, 6, 359-70

Free energies of formation of
hydrocarbon free radicals. I. Application
to the mechanism of polythene synthesis

C.A., 1951, 5015h

10, u

CH₃

1951.

Field F.H.

p-793.

A new calculation
of the Latent Heat of
Sublimation of Carbon.

to

NI-555-14
1299-539-cbr

CH_3
 $\text{D}(\text{CH}_3\text{NO}_2)$

^d
Hilfenbrand L. G., Kienitzsch M. L., 1951
Z. Chem. Phys., 1951, 19, 381

(1951)

Alf

Изучены термические процессы
инициации. Определены
скорости процесса сгорания смеси
метана C-H с NO_2 и $\text{D}(\text{CH}_3-\text{NO}_2) = 52 \text{ m}$

19 Ann. Rev. 1952, 165

I (CH_3 ; C_2H_5) 543

1951

Stevenson D.P.

Discussions Faraday Soc. 1951, No. 10, 35-45

"Ionization and dissociation by electronic impact. Ionization potentials and energies of formation of sec-propyl

M. (5)

✓ (9)

C.A., 1952, 3339, h

and tert-butyl radicals. Some
limitations of the method."

1951

 CH_3
 CH_2

Stevenson D. P.

 Disc. Faraday Soc., 1951, 10, 110
 (Encyclopedia)

Kunigunde McDowell, Warren

 $D(\text{CH}_3-\text{CN}) - D(\text{H}-\text{CN}) = +0,24 \text{ eV}$ изотопы
 и изотопы изотопов с изотопами
 на основании экспериментальных данных
 и на основании теории с ΔH_{298}° CH_3CN .

 $\Delta H = +18,4$; $\text{HCN } \Delta H_{298}^\circ = +30,7$ и
 $\text{CH}_4 \Delta H_{298}^\circ = -18,2$. Точка:

(ссылка)

$$\text{CH}_4 + \text{HCV} = \text{CH}_3\text{CV} + \text{H}_2 \quad \Delta H_{298} = +19,4 - 32,2 + 18,2 = +6,9 \text{ kcal} \quad (= +0,30 \text{ eV})$$

$$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H} \quad D = 4,48 \text{ eV}$$

sample

$$\text{CH}_4 + \text{HCV} = \text{CH}_3\text{CV} + 2\text{H} \quad \Delta H_1 = 4,7828$$

experiments B to help us

$$\text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H} \quad D = 4,42 \text{ eV}$$

$$\text{CH}_3\text{CV} = \text{CH}_3 + \text{CV} \quad D(\text{CH}_3 - \text{CV})$$

$$\text{HCV} \rightarrow \text{H} + \text{CV} \quad D(\text{H} - \text{CV})$$

$$\text{CH}_4 + \text{HCV} = \text{CH}_3\text{CV} + 2\text{H} \quad \Delta H_1 = D(\text{CH}_3 - \text{CV}) + D(\text{H} - \text{CV}) + 4,42 \text{ eV} = 4,78 \text{ eV}$$

Then $D(\text{H} - \text{CV}) - D(\text{CH}_3 - \text{CV}) = +0,3628$, a H_2 - 0,24 eV
 Eckenberger's measure $A(\text{CH}_4) = 15,8 \text{ eV}$ vs Smith
 gives 15,3 vs McDowell, no $D(\text{H} - \text{CV}) - D(\text{CH}_3 - \text{CV}) = +0,28 \text{ eV}$,
 exposed evidence & rephosphorization.

550-IV

CH₃ (ΔH)

1952

McDowell C.A., Warren J.W.

Trans. Faraday Soc., 1952, 48,
1084-93

Ionization and dissociation of
cyanogen and methyl cyanide by electron
impact

C.A., 1953, 6761b

1852

Ch₃

Mortimer

Pritchard

Swinner

T.F.S., 1852, 48, 220

Al₂SiO₅

= +32.6%

Гурвич А.М., Фрог А.В. | 1953

Уч. занятия МГУ, сем. 164, 129
физической химии, 1953г

CH_3 , CH_2 ,
 CH и C_2

Строение, частоты нормальных
колебаний и термод. функции
свободных радикалов

CH_3 , CH_2 , метила, метилена
метила и дикарбона

CH_3 - имеет либо плоскую структуру, либо ~~она~~ не имеет.
отмывается от плоской.

CH_2 - имеет симметричное состояние $(^1A_1)$ с углом
в 140°

CH_3 - плоская структура. $II = 53,92 \cdot 10^{-120} \text{ c}^3 \text{ cm}^6$

$b = 6 \quad ^2A_1, g_c = 2$; если находить из теории,
модуль с $\chi_{\text{HCH}} = 112,12^\circ$, то $\Delta \varphi =$

$$J_1 = 2923$$

$$J_3 = 3025$$

$$J_4 = 1602$$

$$J_2 =$$

$$\begin{array}{r} 1,388 \\ 1,377 \\ \hline 0,01 \end{array}$$

CH₃

Magury T.G., Steicie E.W.

11953

Disc. Far. Soc. 114, 45

Результаты исследований
по вопросам биологии.

1854

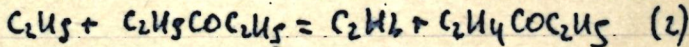
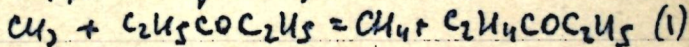
 CH_3 C_2H_5

Ausloos P., Steacie E.W.R.

Canad. J. Chem., 1954, 32, No 6, 593.

Результаты исследований ^{изотопных} переносов
с гидроксидом

и при переносе

 $t = 25-160^\circ$, $\text{P}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5} = 15-24,2 \text{ мм}$ использованы переносы: ацеталь и
ацетон

| р. 24. 7 1955-36883

перенос
ацетона
перенос

непрямая аналогия

(1) $7,0 \pm 0,2$

(2) $7,6$

Berlie M. R., Zeray D. J.

Берли, Рай

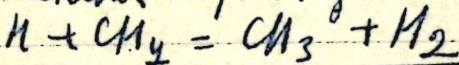
1954

CH₃

Can. J. Chem., 1954, 32, 650-9

Энтропия

Кинетика реакции



Энтропия радикала метила была
выср. при разл. T-рах и
при 163° равна $44,9 \pm 4,6$ э.е.

C.A., 1954, 11887 d

Ракунин
СНЗ

Eckstein B.H., Scheraga H.A.:

v. Artsdalen E.R.

J. Chem. Phys., 1954, 22, 28

Бракирование излучения. VII.

Бракирование излучения. Дирекция
рассеивания из кинетическими
ролями.

(ср. С.А. 46, 24109)

Д(с-и) в излучении 8,9,6 км.

Дифф. излучения
= 13,4 км

С.А. 1954-56/898

Диф
излучения
кинетики
бракирования

? (ср. С.А.)

Дан общий обзор

1. Термическое анализирование при бромировании
2. Термическое анализирование C-H при 0°K
3. Температурное бромирование при 0°K, влияние на кинетику бромирования
4. Термический анализ C-C при 0°K.

Данные, полученные исследователями кинетики бромирования, относятся к среднему давлению при 0°K.

529-1V

CH_3 (ΔH_f)

1954

Gray P.

Proc. Roy. Soc. (London), 1954, A221,
462-79

The alkyl nitrates: chemiluminescence
in decomposition and related processes

C.A., 1954, 6261g

M

1854

CH₃

Lossing F.P., Zweifel K.H., Henderson
J.H.S.,

J. Ch. Ph., 1954, 22, 1489

Измерения свободных радикалов методом
масс-спектрометрии. VI. Термическое рас-
щепление смол в некоторых соединениях
метана, алкана и бензина, измерение
некоторых алкильных групп
Измерение волнового спектра

ссылка

B- α line	Ion	A eV	σ	unc.
CH_4	CH_5^+	14.41 ± 0.03	104.8 ± 1.5	102 ± 1 104.9 ± 2
CH_3Y	$\begin{cases} \text{CH}_5^+ \\ \text{Y}^+ \end{cases}$	12.15 ± 0.03 12.88 ± 0.1	50.7 ± 1.5 56.3 ± 2.5	
CH_3Br	CH_5^+	12.83 ± 0.06	66.4 ± 2	
CH_3Cl	CH_5^+	13.44 ± 0.15	80.5 ± 3	
CH_3F	CH_5^+	14.6 ± 0.06	107 ± 12	
CH_3OH	CH_5^+	13.90 ± 0.15	91.1 ± 4	
Pyrimine	$\text{Y}(\text{CH}_5) =$	$9.95 \pm 0.03 \text{ eV}$		

CH₃

McDowell C.A.

1954

Trans. Far. Soc., 1954, 50, 423

Асимметрический коррелируемый образующий
ион метана из метана и его производных,
при электрохимическом процессе

При электрохимическом и термодинамическом
исследовании оптического метана и его производных
применялся принцип Франка-Кондона,
который позволяет выбрать между электрохимическим
и термодинамическим способами исследования
ионных, которые являются различными образцами.

сбсд

Судя по документам, в 1941 году (впервые) в СССР

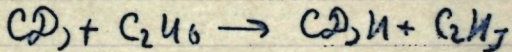
1955

CH₃

Wijnen M. H. J.,

J. Chem. Phys., 1955, 23, 1357

Реакция метилового радикала
с метаном и оксидом



первичная кинетика 11.2 ± 0.3 ккал

$T \approx 500^\circ\text{K}$

свободный

CH₃

Эрхардт, Осбергауз,

1956

Тауберт (Erhardt H. и др.)

Phys. Verhandlungen,

образование 1956, № 6, стр. 181

Масс-спектры

Масс-спектры углеводородов
при высоких Т-рах

(образование радикалов CH₃

до Т-р 1200°C)

свобод

ионизации, ионно-молекулярно-ионно.

Beltrame P., Simonetta M. 1957

C₄H₃ Rend. ist. lombardo sci., Pt I,
C₄H₂ Classe sci. mat. e nat., 1957, 91, 845

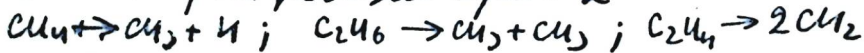
термин абомизация и теория
паракисов CH₃ и CH₂

"Методический" словарь Мухоморова
А.И. (с.л. 46, 5880d) В применении к CH₃

и = CH₂ следует возмущать не только
высшую термин абомизация, но
также выф- ина ина более свободн.

С.А. 53, № 5, 3803 с

и не асимметричные и неструктурные соеди-
нения. Для CH_2 наиболее свободная и наиболее
свободная ^{структура} между метильной и бром-
метильной (не метильной), а для CH_3 - метиль-
триметильной (плоская с $\angle \text{H}-\text{C}-\text{H} = 120^\circ$). Вычис-
лены термические потенциалы при 0°K



объем между вычисленными величинами и
экспериментом (Глоулер, с. А. 47, 108159)
расчетов и предположительно 3 ед. и расходуется по
числу атомов в молекуле. Небольшой недостаток
в метильной группе  "показатель" ~~различия~~
возникает.

IV-947-BP

1957

CD_3 , CH_4 , CD_3H , CH_3 , CD_4 , CH_3D (Kp)

Dainton F.S., Ivin K.J., Wilkinson F.

Trans. Faraday Soc., 1957, 53, N 9,

1204-1207 (ann.)

Calculation of equilibrium ...

PX., 1958, N 21, 7000

M.10

CH_3

CH₃

Gazith M., Szwarc M.,

1957

JACS, 1957, 79, 3339

Присоединение небутилового радикала
к соединению азобенола

Исследовано присоединение CH₃ к
азобеннол-соединениям. Первые опыты
по этой реакции проводились в газовой
фазе, но в слесных условиях соед. также
входят в реакцию азобенола. Соединения
азобенола с  азобенола, небутилового
и пропанового, бензеназобенола с субстанцией 2,

CH₃NO₂

сбаву)

гетероатомов со свойствами и гетероатомов со свойствами,
свойствами, но различия в реакциях. Свойства тройной
связи $C \equiv C$ по сравнению с двойной $C = C$ и наоборот
уже известны. Понимание в более широкой связи
 $C \equiv C$ объясняет свойства и соотв. для процесса
присоединения, использования связи и для электронов,
имеет большую энергию активации. С другой стороны,
химическая связь $C \equiv C$ приводит к
большой энергии активации по сравнению с
малой энергией двойной связи $C = C$.

Long L.H.

1957

CH₃

Y. Ph. Ch., 1957, 61, 821

Возникшее образование перекиси
в термической амблации органики
реакция: $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}$

Метил

Активация

реакция

с H₂

свод]

CH₃ (A H)

LV-432-BGP

1957

Moseley F., Robb J.C.

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

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

CH₃

Ausloos P., Paulson J.

J. Ph. Ch., 1858, 62, 501

Реакция метильных радикалов
с водородом на поверхности
кварца и никеля

Известия

Российского химического общества
в издательстве ИО

1858

498-IV Δ Z } (H, H₂, CH, CH₂, CH₃, CH₄, C₂H₂, C, C₂) 1958
-Kp. }

Kroepelin H., Neumann Kl.-K., Winter E.
Abhandl. Braunsch. Wiss. Ges., 1958,
10, 166-194 (нем.).

Thermodynamische Funktionen und
Hilfswerte zu ihrer Berechnung für
Kohlenstoff und Wasserstoff sowie einige
ihrer Verbindungen für den Temperatur -
bereich 1000 bis 500000 K.

PK, 1959

48704.

М, 10

Зетб. оп. к.
р. 166-179 37

IV- 499-BP

F, Kp (CH, CH₂, CH₃, CH₄, C₂H₂,
C₂H₄)

1959

Kroepelin H., Winter E.

Thermodyn. and Transp. Properties of
Gases, Liquids and Solids. N.Y.-Toronto-
London, McGraw-Hill Book Col., Inc.,
1959, 438-452 (*amm.*)

Equilibria in C+H₂ and C+2H₂ systems
at temperatures between 1000° and
6000° K

PX., 1960, 25675

μ

J(CH₃)

Clarke E. W. C.

1960

McDowell C. A.

Proc. Chem. Soc., 1960, 69.

I CH₂

CH₃

Gadgett A., Krauss M. ^{B60}
J. Chem. Phys., 1960, 32, 189

III CH₂

8043 -

IV

1961

CH_3O , CH_3 (t.d.f.)

CF_3 (t.d.f.)

OCl_3 (t.d.f.)

Jain D.V.S., Kapoor H.M.

Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1961,

A27, N 2, 101-107

Thermodynamic properties of ...

1961

C_3H_8 , C_4H_{10} , Steiner B., Giese C.F., Inghram M.G.
 C_3H_8 , C_4H_{10} J. Chem. Phys., 1961, 34, 189
 SH_2 Фотоионизация алканов. Диссертация.
 C_3H_8 и др. возбужденные молекуляр-
 ные ионы. I.

Зуб

CH₃ (ΔH_f)

564-1V

1962

Bernstein H.J.

Trans. Faraday Soc., 1962, 58, N 12,
2285-2306 (ann.)

Bond energies in hydrocarbons

P 4 ., 1963, 8D39

M, 10

7539-IV

1962

, Hf (CH , CH_2 , CH_3 , C_2H)

Cowperthwaite M., Bauer S.H.

J.Chem.Phys., 1962, 36, N 7,
1743-1753

Estimation of molecular ...

J,M

CH₃

Mortimer C.T.

1962

ΔH Oxford-London-New York-Paris,
Pergamon Press, 1962, XII (ann.)

Reaction heats and bond strengths.
Based on a series of lectures given
to postgraduate students at a Uni-
versity of Keele, 1960.

(~~CH₃~~)



1962

Pedley J.B.



Heats of formation and bond angles of molecules and radicals. II. Hydrocarbon radicals.

ΔH_f

Trans. Faraday Soc. 58, 23

C.A. 1962.57.6

6695g.

(CH₄) I (1962)

3828

-10

1962

CH_2 ; NH_2 ; CH_3 ; HCO ; HNO ; BO_2 ;

NCO ; N_2O^+ ; NO_3 (spectr)

Ramsey D.A.

Proc. Colloq. Spectros. Intern., 10th,
Univ. Maryland, 1962, 583-96

J

Optical spectra of ...

1963

 CH_3 Corbett P., Tarr A.M.,
Whittle E.

$$D_{298}(\text{CH}_3-\text{H}) = 103$$

Tr. Far. Soc., 1963, 59, 1609. ΔH_f .Бромирование и фторо-
формы и метана в га-
зовой фазе.

CH₃

ΔH

hV₀

Summer 1960

F. A. Elder

1964

et al

Final report

January 1964

comp 37-41

СН₃

(228)

IV-305-M 1964

16 Б395. Энтропии алкильных радикалов. P u g -
nell J. H., Quinn C. P. The entropies of alkyl radicals.
«J. Chem. Soc.», 1964, Oct., 4049—4052 (англ.)

Вычислены стандартные энтропии ΔS метил-, этил- и н- и изопропил-радикалов в диапазоне т-р 200—1000° К при 1 атм, в состоянии идеального газа. Описана методика расчета ΔS . Результаты расчета для СН₄ и С₂Н₅ согласуются с литературными. Предложена упрощенная методика расчета ΔS для радикалов с произвольным числом атомов С и обсуждаются сделанные при этом допущения о структуре молекул, а также о характере и частотах колебаний атомов и групп. Погрешность расчета ΔS для углеводородов с числом атомов С > 3 менее 1 энтр. ед. С. Огородников

ж. 1965. 16



CH₃

Tsuda S., et al.

1964

SH_f

J. Chem. Phys., 41, 3,
689.



(C₆₀. CCl₃)III

CH₃
ΔH_f
208

1965

The thermochemistry of the gas phase equilibrium $I_2 + CH_4 \rightleftharpoons CH_3I + HI$ and the heat of formation of the methyl radical. David M. Golden, Robin Walsh, and Sidney W. Benson (Stanford Res. Inst., Menlo Park, Calif.). *J. Am. Chem. Soc.* 87(18), 4053-7(1965)(Eng). With the aid of a Cary spectrophotometer, modified for use with high-temp. gas systems, it was possible to obtain the equil. const. for the reaction $CH_4 + I_2 \rightleftharpoons CH_3I + HI$ at 605, 630, and 667°K. From the measured value of 630°K. of $K_{eq} = 2.32 \pm 0.09 \times 10^{-4}$ and the known values, $\Delta S^\circ_{630} = 3.64$ gibbs/mole and $\Delta Cp^\circ = +0.63$ gibbs/mole, the heat of reaction at 298°K. is $\Delta H^\circ_{298} = 12.56 \pm 0.13$ kcal./mole. Combining this with known values of the heats of formation of CH_4 , I_2 , and HI yields the value $\Delta H^\circ_{298}(CH_3I(g)) = 3.28 \pm 0.16$ kcal./mole. These results together with the kinetic parameters of Flowers and Benson (CA 58, 6231c) lead

CA 1906, 64, 2

1418 6, c

to $\Delta H_f^\circ_{298}(\text{CH}_3(g)) = 34.1 \pm 0.5$ kcal./mole, $DH^\circ_{298}(\text{CH}_3\text{-H}) = 104.1 \pm 0.5$ kcal./mole, and $DH^\circ_{298}(\text{CH}_3\text{-I}) = 56.3 \pm 0.5$ kcal./mole, in good agreement with recent data on these quantities.

RCIC

CH_3F (K, $\Delta H_f^\circ 298$) IV-M 889
 CH_3 ($\Delta H_f^\circ 298$) 1965
 CH_4 (D)

Golden D. H., Walsh R., Benson
J. W.

J. Amer. Chem. Soc, 1965, 87 (18),
4053-7

M

ecob
april

CH₃

ΔH_f

BP-8357-111

Ширка W. A.
J. Chem. Phys.
48, N5, 2337

1968

Масс-спектрометриче-
ское изучение гомоло-
гизации метана.



(см. стл.) III

1968

32557y Ionization potentials of molecules and free radicals and appearance potentials by electron impact in the mass spectrometer. Williams, James M.; Hamill, William H. (Univ. of Notre Dame, Notre Dame, Indiana). *J. Chem. Phys.* 1968, 49(10), 4467-77 (Eng). An improved method of measuring ionization efficiency (I.E.) curves by the retarding potential difference technique in the mass spectrometer (to ~one ion/sec. at onset) gives ionization potentials which agree within ± 0.02 ev. of spectroscopic values and ± 0.03 ev. of photoionization. Ionization potentials have been measured for the following free radicals (ev.): CH_3 , 9.87; C_2H_5 , 8.34; C_2H_7 , 8.13; iso- C_3H_7 , 7.57; C_4H_9 , 8.01; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, 9.11; $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$, 9.20; iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$, 9.20; $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$, 9.22. Appearance potentials V have been measured for R^+/RX where $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_2H_7 , C_4H_9 and $\text{X} = \text{H}$, Cl , Br , I , and OR ; also for RO^+/ROX where $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, iso- C_3H_7 , C_4H_9 .

C.A. 1968. 70. 8

(+5) III

(+5) I



and $X = H$, NO , and R ; also for I^+/C_4H_9I , $NO^+/EtONO$, $NO^+/BuONO$, and $C_2H_5D^+/CH_3CD_2CH_3$. Values of $\Delta H_f(R^+)$, $\Delta H_f(RO^+)$, $D(R-X)$, and $D(RO-X)$ (D is bond dissocn. energy) are reported as well as electron affinities of NO , C_2H_5O , C_3H_7O , $iso-C_3H_7O$, and C_4H_9O . Whenever two or more independent measurements of V provide the same ΔH_f or D , agreement is satisfactory. The linearity of onsets does not correlate with photoionization efficiency curves according to present threshold theory. The "breaks" in I.E. curves do yield thermochem. consistent results.

RCJQ

CH₃

ΔH_f
S

X. 1969. 23

99-8356-XIV

23 B907. Абсолютные константы скорости для радикал-молекулярных реакций в широком диапазоне температур: $\text{CH}_3 + \text{DBr} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{Br}$. Теплота образования и энтропия метильных радикалов. Gas Norman A., Golden David M., Benson Sidney W. Absolute rate constants for radical-molecule reactions over a wide temperature range: $\text{CH}_3 + \text{DBr} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{D} + \text{Br}$. The heat of formation and entropy of the methyl radical. «J. Amer. Chem. Soc.», 1969, 91, № 11, 3091—3093 (англ.)

В области т-р 608—1000° К исследована р-ция CH_3 и DBr в поточной системе. Источник радикалов — распад ди-1-бутил перекиси; основные продукты: CH_3D , ацетон, CO_2 , и Br_2 . В условиях эксперимента C_2H_6 практически не образуется. Константа скорости р-ции равна $10^{8,75} \exp [(-1,7 \pm 0,6)/RT] \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Эта величина находится в соответствии с данными для р-ции $\text{Br} + \text{CH}_4$. Вычисление теплоты образования дает значение $\Delta H_{1300}^\circ (\text{CH}_3) = 33,9 \pm 0,7 \text{ ккал/моль}$ и для энтропии $S_{300}^\circ (\text{CH}_3) = 45,3 \pm 0,8 \text{ гиббс} \cdot \text{моль}^{-1}$. Л. Русин

1969

CH₃

Bsp - ~~23~~ 3813 - XIV

1971

Warnick Peter

"Z. Naturforsch"

(ΔH_f)

1971, 26a, N 12, 2047-57

помощи издать...

● (c.c. CH₂OH⁺; I)

CH₃

1973

Boerger, Ellen. et al.
Chen, Tock, (Lipziz)
1973, 25(3), 152-5.

P; Cp;

H_T = H₀

(see H; I)

Вср XII - 6870

1974

 CH_3 CH_2 (ΔH_f)

5 Б1027. Энтальпия образования метильного и метиленового радикалов при фотоионизации метана и кетена. Dibeler V. H., McCulloh K. E. Enthalpy of formation of methyl and methylene radicals by photoionization studies of methane and ketene. «Vacuum Ultraviolet Radiat. Phys. Proc. IV Int. Conf., Hamburg, 1974». [Oxford]—Braunschweig, 1974, 191—194 (англ.)

Энтальпия образования метильного и метиленового радикалов при фотоионизации CH_4 и CH_2CO изучена в зависимости от т-ры с помощью сопряженных УФ-мо-

X (+1)

20

1976 N5

нохроматора и масс-спектрометра. При понижении т-ры от 298 К до 115 К кривая выхода фотоионов смещается в сторону более высоких энергий, при этом пороговый участок кривой сводится к экспоненциальному виду, не давая таким образом доказательств существования процесса образования ионной пары, т. е. $\text{CH}_4 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}^-$. Последнее подтверждается отсутствием сколько-нибудь заметного сигнала H^- в этой области длин волн. ΔH_0° (обр. CH_3), рассчитанная по термодим. ур-ниям и энергии ионизации метила, составила $35,5 \pm 0,5$ ккал/моль. Кривая выхода CH_2^+ из CH_4 практически не зависит от т-ры, причем ΔH_0° (обр., CH_2) = $93,7 \pm 0,5$ ккал/моль. Кривая выхода CH_2^+ из CH_2CO сдвигается в сторону более высоких энергий при понижении т-ры от 298 до 120 К, ΔH_0° (обр., CH_2) = $93,5 \pm 0,4$ ккал/моль. Точность определения энтальпии по данному методу в 5—10 раз выше, чем в кинетич. измерениях и по данным электронной бомбардировки.

В. П. Ермишкин

1974

CH₃

15 Б1051. Димеризация малых радикалов. Zahradnik R., Slanina Z., Carsky P. Dimerization of small radicals. «Collect. Czech. Chem. Commun», 1974, 39, № 1, 63—70 (англ.)

(ΔH)

Статистическим методом при 298° К вычислены энтальпии образования радикалов CH₃, NH₂ и HCO, продуктов их димеризации, относит. энтальпии $H_{298}^0 - H_0^0$ этих радикалов и соединений, а также энтальпии р-ций димеризации при 298° и 0° К. Результаты табулированы и сопоставлены с эксперим. данными. Вычислены и табулированы значения $\lg K_p$ р-ций димеризации указанных радикалов в интервале 100—2500° К. Описана методика расчетов. И. Васильев

X. 1974 N 15

(+2) X

CH_3

C_2H_5

(ΔH_f)

Вср XIV - 7034

1975

У Б839. Применение метода ППЛ для стандартных термодинамических характеристик органических соединений. 15. Теплоты образования алифатических ионов карбония и ионизационные потенциалы соответствующих свободных радикалов. Istomin B. I., Lipovich V. G. Application of PPL to standard thermodynamic characteristics of organic compounds. 15. Formation heats of aliphatic carbonium ions and ionization potentials of corresponding free radicals. В сб. «Реакц. способность орган. соедин.» Т. II. Вып. 4. Тарту, 1975, 933—949 (англ.)

Величины ΔH_{298}^0 образования газ. карбониевых ионов CH_3^+ , C_2H_5^+ , $\text{n-C}_3\text{H}_7^+$, $\text{изо-C}_3\text{H}_7^+$, $\text{n-C}_4\text{H}_9^+$, $\text{изо-C}_4\text{H}_9^+$,

(+1) ☒

X 1976 N 9

втор- $C_4H_9^+$, трет- C_4H_9 рассчитаны на основе лит. данных величин ионизац. потенциалов J и теплот образования соотв-щих радикалов. Расчет произведен с использованием корреляц. зависимости между ΔH_{298}^0 (обр.) иона и величинами J радикалов, основанной на модели ф-взаимодействия. Сравнение эксперим. лит. данных и расчетных величин ΔH_{298}^0 (отр.) ионов не подтверждает гипотезы о гиперконъюгативной стабилизации как алкильных катионов, так и соотв-щих радикалов. Сообщ. 14 см. РЖХим, 1975, 1Б702. По резюме

1975

 CH_3 C_2H_5 OH CCl_3 CF_3 (ΔH_f)

9 Б845. Корреляционный метод оценки энтальпии образования свободных радикалов из энергий диссоциации связей. Istomin B. I., Lobanov A. D. The correlation method of estimation of formation enthalpies for free radicals from bond dissociation energies. В сб. «Реакц. способность орган. соедин.» Т. II. Вып. 4. Тарту, 1975, 951—962 (англ.)

На основе лит. данных с использованием соотношения $D^\circ(\text{X}-\text{Y}_1) - D^\circ(\text{H}-\text{Y}_1) = [\Delta H_f^\circ(\text{X}) - \Delta H_f^\circ(\text{H})] -$

X 1976 №9



ОИЯ
ИИ

(+4) с загл. ст. сг.

$-\left[\Delta H_f^\circ(XY_l) - \Delta H_f^\circ(HY_l)\right]$, где D° — энергия диссоциации соотв-щей связи, а ΔH_f° — энтальпия образования указанного компонента, методами корреляц. и регрессионного анализов на ЭВМ определены станд. величины теплот образования свободных радикалов $\underline{\text{CH}_3^\cdot}$, $\underline{\text{C}_2\text{H}_5^\cdot}$, $\text{изо-C}_3\text{H}_7^\cdot$, $\text{трет-C}_4\text{H}_9^\cdot$, $\underline{\text{HO}^\cdot}$, $\underline{\text{CCl}_3^\cdot}$, $\underline{\text{CF}_3^\cdot}$, $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\cdot$, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^\cdot$, составившие при 298°K соотв. $33,06 \pm \pm 0,32$, $24,86 \pm 0,72$, $17,48 \pm 1,77$, $7,83 \pm 3,08$, $9,73 \pm \pm 0,69$, $13,93 \pm 1,17$, $-112,79 \pm 0,24$, $72,09 \pm 0,55$, $45,56 \pm 0,20$, $38,21 \pm 2,44$. Полученные значения согласуются с величинами, рассчитанными на основе корреляц. соотношения $\Delta H_f^\circ(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{C}^\cdot) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{R}^i\text{H}) = f(\Phi^i)$.
 Найденные величины сравнены с лит. данными и являются более надежными, чем имеющиеся в литературе.
 Ж. Василенко

CH_3

paginated

(ΔH_f)

QTT. 4824

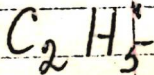
1975

Kerr J. A., et al.

Handbook Chem. Phys.,
55th Ed., 1974-75.

*4-9482

1975



темплата
образов (ΔH)
2H. связи (D)

23 Б51. Электростатика и химическая связь. III. Свободные радикалы. Luria Menachem, Benson Sidney W. Electrostatics and the chemical bond. III. Free radicals. «J. Amer. Chem. Soc.», 1975, 97, № 12, 3342—3345 (англ.)

Предложенная ранее электростатич. модель (см. пред. реф.) для расчета теплот образования (ТО) и дипольных моментов (ДМ) углеводородов распространена на случай углеводородных радикалов. Рассчитанные значения ТО и энергий связей С—Н метильного, этильного, неопентильного и изомерных пропильных и бутильных радикалов отличаются от опытных значений максимально на 0,7 ккал/моль, что по порядку величины отвечает точности эксперим. измерений. ДМ этильного и изопропильного радикалов оценены в 0,46 и 0,28 D соответственно. В. Л. Лебедев

X1975 N23

43 м. (гип. мол.)

CH₃

McCulloch R. E.

1976

"J. Chem Phys" 1976, 64,

NH, 4445-4450 (amu)

ΔHf

(see CH₃⁺ / ~~(T)~~)

45-13930

CH_3

* 13 - 15578

1976

Bischof P.

(ΔH_f)

J. Amer. Chem Soc
1976, 98, 122 6844-49

CH_3

оттиски 5890

1977

таблица

т. гуи.

св-в.

Watson R.T.

J. Phys. and Chem Ref. Data,
1977, 6, 916-17.

CH₃

1979

(ΔH)

16 Б829. Изучение кинетики и равновесия процесса $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{HCl}$ при 298 К и очень низком давлении. Теплота образования радикала CH_3 . Baghal-Vayjooee Mohammad H., Colussi Augustin J., Benson Sidney W. The very-low-pressure study of the kinetics and equilibrium: $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{HCl}$ at 298 K. The heat of formation of the CH_3 radical. «Int. J. Chem. Kinet.», 1979, 11, № 2, 147—154 (англ.)

Из измерений констант реагирующих в-в в процессе пиролиза при очень низком давл. определены константа скорости р-ции $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3$ (I) + HCl (I), при 298 К равная $(0,93 \pm 0,05) \cdot 10^{-13}$ см³/моль·сек, а также значение константы равновесия (I) равное $1,3 \pm 0,35$. С использованием лит. значений энтропий реагентов в (I) и полученных данных найдено значения ΔH° (обр. I, 298 К), составившее $35,1 \pm 0,15$ ккал/моль. Значение энергии диссоциации связи $\text{CH}_3\text{—H}$, составившее в соответствии с полученными данными $105,1 \pm 0,15$ ккал/моль, согласуется с лит. данными. Ж. Г. Василенко

Х. 1079, N 16

CH₃

Sumner 8384 | 1979

Houle F.A., et al.

(ΔH_f)

J. Amer. Chem. Soc.

1979, 101 (15), 4067-74

CH₃

[Dmmuck 12765]

1981

Kemas.

Heroy G., Peeters D.,

J. Mol. Struct. 1981, 85,
133-152.

CH₃(2)

[Om. 21314]

1982

McMillen D.F., Golden D.M.;

Ann. Rev. Phys. Chem. 1982,
33: 493-532

$\Delta_f H^\circ$

СМЗ

- 1982

№15 Б67. Расчеты геометрии метильного радикала ограниченным и неограниченным методами Хартри—Фока. Pacansky J. Restricted and unrestricted Hartree—Fock calculations on the geometry of the methyl radical. «J. Phys. Chem.», 1982, 86, № 4, 485—488 (англ.)

Неэмпирическими методами ССП МО ЛКАО в различных базисах с использованием ограниченного и неограниченного формализмов проведены расчеты различных структур метильного радикала. Показано, что пирамидальность радикала, предсказываемая расчетами в малых базисах (типа ОСТ-ЗГФ) исчезает при расширении базиса.

И. Абронин

расчет
геометр.,
структур

X. 1982, 19, N 15.

$C_2H_5^\bullet$

1984

№ 16 Б4029. Кинетика реакций и термохимия этильного радикала. Период индукции в процессе пиролиза этана. Kinetics and thermochemistry of the ethyl radical. The induction period in the pyrolysis of ethane. Pacey.

Philip D., Wimalasena Jayantha H. «J. Phys. Chem.», 1984, 88, № 23, 5657—5660 (англ.)

Исследована кинетика пиролиза этана при 902 К кварцевом реакторе струевого типа, Пв к-рого предварительно обрабатывали конц. HNO_3 и дистиллированной H_2O ; конц-ия C_2H_6 в исходных газовых смесях составляла $1,8 \cdot 10^{-4} - 4,5 \cdot 10^{-3}$ М; время контакта 0,01—2,0 с; степень превращения C_2H_6 не превышала 0,2%. Наблюдаемый период индукции пиролиза интерпретирован авторами как время установления стационарной конц-ии этильных радикалов $C_2H_5^\bullet$ в системе. На основе известной кинетич. схемы пиролиза определены величины констант скорости нескольких

ΔH_{298}°

Х. 1985, 19, N 16

(11)

$C_2H_5^\bullet$

р-ций: константа скорости р-ции $2\text{C}_2\text{H}_5^\bullet \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$ составляет $(9 \pm 2) \cdot 10^9$ л/(моль·с), константа скорости диспропорционирования $2\text{C}_2\text{H}_5^\bullet \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$ равна $(4 \pm 1) \cdot 10^9$ л/(моль·с). Оцененные константы скорости мономолек. р-ций $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}^\bullet$ и $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3^\bullet$ зависят от давл. На основе полученных и лит. данных, а также вычисл. величин изменения энтропии оценены величины $\Delta H_{f, 298}^0$ для радикалов $\text{CH}_3^\bullet$ и $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$, равные соотв. (147 ± 2) и (119 ± 2) кДж/моль.

А. Б. Ма залецки



CH_3

C_2H_6

methanol
cb - ba

1982

97: 79964b Ideal gas thermodynamic properties of methyl, methyl-d₃, methane-d₄, ethyne-d₂, ethene-d₄, ethane-d₆, ethane, dimethyldiazene, and dimethyldiazene-d₆. Pamidi-mukkala, Krishna M.; Rogers, David; Skinner, Gordon B. (Dep. Chem., Wright State Univ., Dayton, OH 45435 USA). *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1982, 11(1), '83-99 (Eng). Ideal gas thermodyn. properties of formation for CH_3 , CD_3 , CD_4 , C_2D_2 , C_2D_4 , C_2D_6 , C_2H_6 , $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$ and $\text{CD}_3\text{N}_2\text{CD}_3$ at 0-3000 K and at 1 atm were calcd. by statistical thermodyn. methods from spectroscopic and other mol. consts. The rigid rotor harmonic oscillator model was used. Estd. uncertainties in the thermodyn. properties due to uncertainties in the mol. properties and ests. of the effects of vibrational anharmonicities were reported for each compd. at 3 temps.

⊗ (+2)

$\text{CD}_3, \text{CD}_4,$

$\text{C}_2\text{D}_2, \text{C}_2\text{D}_4, \text{C}_2\text{D}_6,$

$\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3, \text{CD}_3\text{N}_2\text{CD}_3$

C.A. 1982, 97, N10

CH₃

1983

100: 109360b Optimization of geometry of mono- and biradicals in the half-electron method. Nesterenko, A. M. (Inst. Org. Khim., Kiev, USSR). *Zh. Strukt. Khim.* 1983, 24(6), 106-9 (Russ). Geometry optimization by minimization of total energy was considered and anal. formulas were derived for calcn. of total energy gradients for mono- and biradicals within the half-electron method (M. J. S. Dewar et al., 1968). Theor. results for the mol. structure and heats of formation for CH₃, methylene, and vinyl radicals obtained by the MINDO/3 approxn. agree well with literature data.

ΔH,
структура,
теор. данные

(+2) ☒

C.A. 1984, 100, N 14

CH_2 , вичисл. разикант

CH₃(1)

Om. 21 101

4984

Lossing F.P., Holmes J.L.,

J. Amer. Chem. Soc.,

1984, 106, 6917-6920.

ΔH° ,
A. Carey

CH₃(2)

[Om. 20 502]

1984

Nicholas A.M., Arnold Dr;

ASH, Dejeu

Can. J. Chem., 1984, 62, N9,
1850 - 1859.



CH₃(2)

com. 24603

1985

Leroy B.,

"Adv. Quant. Chem. Vol. 17".

ΔfH, S; Orlando e. a. 1985, 1;
35-80; 91-95.

CH₃

[Dm. 23060]

1985

Leroy G.,

Bull. Soc. Chim. Belg., 1985,
94, N 11-12, 945-989

$\Delta_f H$,

CH₃

[Om. 22042]

1985

Pople J.A., Luke B.T.,
Frisch M.J., et al.,

$\Delta_f H$
(pacerem)

J. Phys. Chem., 1985, 89,
N 11, 2198-2203.

$\text{CH}_3^-(2)$ [oece, 24622] 1986

Ewig P.S., Van Wazer J.R.

$\Delta_f H_i$ J. Phys. Chem., 1986, 90,
N18, 4360-4363.

изграти CH₃

1986

106: 91179m Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by a heat-flow calorimeter. Handa, Y. P. (Div. Chem., Natl. Res. Counc. Canada, Ottawa, ON Can. K1A 0R9). *J. Chem. Thermodyn.* 1986, 18(10), 915-21 (Eng). Compns., heats of dissocn., and heat capacities at 85-270 K were detd. for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane by using a Tian-Calvet heat-flow calorimeter. The enthalpy of dissocn. was also measured for isobutane hydrate. Molar heat-capacity contributions from the guests to their hydrates were comparable with the ideal-gas heat capacity for methane and somewhat higher for ethane and propane.

(Cp, DH_{qucc})

(+2)

⊗

изграти

C₂H₆

●

C₃H₈

— — —

C.A. 1987, 106, N12

CH₃

(Om. 28440)

1987

Fliszár S., Minichino C.,

(Δ+H) Can. J. Chem., 1987,
65, N 10, 2495-2503.

CH₃

[OM. 30262]

1988

(ΔH_f, ΔG_f)

Russell J. J., Lectula J. A.,
Senkan S. M., et al.,

Int. J. Chem. Kinetics,

1988,
773.

20, N 10, 759-

CH₃

[am. 29716]

1988

Russell J. J., Lettula J. A.,
et al.,

(Kp)

J. Amer. Chem. Soc.,
1988, 110, N10, 3092-
3099

CH₃

[om 33872]

1990

Kodama S.,

(AH₊)

Bull. Chem. Soc. Jpn.,
1990, 63, N 3, 867-876

CH₃

1992

117: 35936w Mass spectroscopic study of methyl CH₃ radicals produced in a hollow cathode discharge cell. Sanz, M. M.; Abad, L.; Herrero, V. J.; Tanarro, I. (Inst. Estruct. Mater., CSIC, Madrid, Spain 28006). *J. Appl. Phys.* 1992, 71(11), 5372-5 (Eng). Neutral CH₃ radicals in a hollow cathode discharge cell contg. methane were detected with a quadrupole mass spectrometer, using the threshold ionization technique. With the exptl. conditions employed in this work the measured efficiency in CH₃ prodn. was 0.2%, which is higher than that shown for other types of discharges in the bibliog. On the other hand a high depletion of the CH₄ d. was obsd. and the mass spectrum of the discharge shows the appearance of compds. at $m = 25, 26$, and 27 , proceeding from recombination processes.

(масс-спектр.
исслед.)

C.A. 1992, 117, N 4

CH₃

Deutsch H., Cornelissen C., 1993
et al.,

поперечные
срезовые
попытки,
6

Int. J. Mass Spectrom. Ion
Processes 1993, 129, 143-8

(CH₃ ● CH₃, I)

CH₃

1996

16Б417. Константы равновесия и константы скорости реакций $RI \rightleftharpoons R+I$, $I+RI \rightleftharpoons I_2+R$ ($R=CH_2Cl$, CH_2I) при 300—700K / Скоробогатов Г. А., Дымов Б. П., Недозрелова И. В. // Ж. общ. химии. — 1996. — 66, № 11. — С. 1834—1840. — Рус.

Методом изотермического пиролиза иодидов CH_2ClI и CH_2I_2 при 500—700K измерены константы равновесия ($K_{c,1}=k_1/k_{-1}$) и константы скорости реакций $RI \xrightleftharpoons[k_{-5}]{k_5} R+I$,

$I+RI \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} I_2+R$ ($R=CH_2Cl$, CH_2I). Использование теоретической точки $K_{c,5}(T=\infty)=A_5$ позволило получить эксперим. значения $\Delta E_5=E_D^0(R-I)$ с погрешностью более низкой, чем во всех пред. работах. Полная совокупность имеющихся результатов позволяет рекомендовать значения $\Delta_f H_{298.15}^0$ 145.3±1.6, 244±5 и —467±2 кДж/моль для радикалов CH_3 , CH_2I и CF_3 соответственно.

(ΔH_f)

Δ

(f₂)

X. 1997, N 16

CH₂I, CF₃

CH₃

1997

128: 117099s High-precision calorimetry to determine the enthalpy of combustion of methane. Dale, Andrew; Lythall, Christopher; Aucott, John; Sayer, Courtney (Dep. Trade Industry, Leicester, UK). *PTB-Ber. ThEx - Phys.-Tech. Bundesanst.* 1997, (PTB-ThEx-1, Brennwertbestimmung von Gasen im geschäftlichen Verkehr), 55-67 (Eng). A high-precision, const.-pressure gas-burning calorimeter is previously presented was used to det. the combustion enthalpy of CH₄ at 25° which is the most important property used in the detn. of the calorific value of natural gas. A value of 890.61 kJ/mol with an uncertainty of 0.21 kJ/mol was obtained which is in good agreement with the value of 890.63 kJ/mol proposed in the draft ISO 6976.

$\Delta H_{\text{combust}}$

C.A. 1998, 128, N10

CH₃

1998

Paddison, S.F.; et al.,

(A+H)

Int. J. Thermophys.
1998, 19(3), 719-730

(coll. CH₃R; I)

CH₃

[Om. 90420]

1999

Branko Ruscic⁺ et al.,

Do J. Phys. Chem. ~~1999~~, 103,
N43, 8625-33

CH₃

(Om. 40 544)

2000

Forma A. Seetula,

A & H,
ab initio
paper

Phys. Chem. Chem. Phys.,
2000, 2, 3807-3812

F: CH3

P: 3

134:357966 **Ionization Energy of Methylene Revisited: Improved Values for the Enthalpy of Formation of CH2 and the Bond Dissociation Energy of CH3 via Simultaneous Solution of the Local Thermochemical Network.** [Erratum to document cited in CA131:314675]. Ruscic, Branko; Litorja, Maritoni; Asher, Robert L. Chemistry Division, Argonne National laboratory, Argonne, IL, USA. J. Phys. Chem. A (2000), 104(37), 8600. in English.

In both Table 3 and in the abstr., the value for the ionization energy of Me. should read $EI(CH_3) = 9.8380 \pm 0.005$ eV, rather than 9.3830 eV. Note that the value for this quantity, as cited and used elsewhere in the text and tables, in the thermochem. network, and implied by the resulting thermochem. values [e.g., the difference $\Delta H^\circ_f(CH_3^+) - \Delta H^\circ_f(CH_3)$] is correct.

CH_3OH

(+1)

2000

F: $\frac{\text{CH}_3\text{OH}}{3}, \frac{\text{SiH}_3\text{OH}}{3}$
P: $\frac{\text{CH}_3\text{OH}}{3}, \frac{\text{SiH}_3\text{OH}}{3}$

01.08-19Б1.52. Равновесная структура и функция вращательной потенциальной энергии метанола и силанола. The equilibrium structure and torsional potential energy function of methanol and silanol / Koput Jacek // J. Phys. Chem. A. - 2000. - 104, N 44. - С. 10017-10022. - Англ. Равновесная структура, спектроскопические константы, функции потенциальной энергии для внутреннего вращения и гармонические силовые поля молекул CH_3OH и SiH_3OH исследованы неэмпирическим методом связанных кластеров (CCSD (T)) с использованием базисов cc-pVnZ с $n=2, 3, 4, 5$. Обсуждено влияние корреляции оставших электронов и колебаний небольшой амплитуды на рассчитанные молек. параметры.

F: CH3C2CH3
P: 3

2002

03.09-19Б1.42. Неэмпирические расчеты барьера внутреннего вращения в молекуле диметилацетилен / Фролов Ю. Л., Книжник А. В. // Ж. структур. химии. - 2002.- 43, N 5. - С. 922-924. - Рус.

Цель настоящей работы - оценить возможности неэмпирических квантово-химических расчетов при вычислениях барьеров внутреннего вращения много меньших кТ. В качестве исследуемого соединения выбран диметилацетилен (ДМА), обладающий одним из самых малых вращательных барьеров, известных в орг. химии. ДМА является "хрестоматийным"

примером практически свободного
относительного внутреннего вращения
метильных групп. В представленной работе
проведены расчеты разности энергий
скошенной ($D[3d]$) и заслоненной ($D[3h]$)
конформаций молекулы ДМА. Использован
комплекс программ GAUSSIAN-94. Для
оптимизации геометрии применялись методы
HF, BLYP, B3LYP, MP2 и наборы базисных
функций -от 6-31G(d) до 6-311G++(3df, 3p).
Расчеты конформеров при замороженном
торсионном угле выполнены с полной
оптимизацией всех остальных геометрических
параметров. Метод MP4 применялся для
уточнения энергии конформеров, структура
которых оптимизирована методом MP2. Библ.

2002

F: CH₃Li CLi₆

P: $\bar{3}$

03.09-19Б1.5. О природе C-Li-связывания в литиированных углеводородах и литиоуглеродных соединениях. On the nature of C-Li bonding in lithiated hydrocarbons and lithiocarbons / Ponec R., Roithova J., Girones X., Lain L., Torre A., Bochicchio R. // J. Phys. Chem. A. - 2002. - 106, N 6. - С.1019-1025. - Англ.

Природа химических связей C-Li в CH[3]Li и CLi[6] исследована с использованием двух недавно предложенных теоретических

подходов - на основе анализа обобщенных
заселенностей и анализа дырок Ферми.
Расчеты проведены в неэмпирическом
приближении Хартри-Фока с применением
базиса 6-311G{**}. Библ.70.

CH₃OH

2002

F: CH₃OH

P: 3

03.07-19Б1.39. Природа предпочтительной скрещенной конформации метанола. Origin of staggered conformational preference in methanol / Pophristic Vojislava, Goodman Lionel // J. Phys. Chem. A. - 2002. - 106, N 8. - С. 1642-1646. -Англ.

В рамках модели Хартри-Фока исследована природа конформационной предпочтительности молекулы метанола. Показано, что сверхсопряжение между метильной и гидроксильной группой (т. е. вицинальная делокализация), а не

обменное отталкивание, как предполагалось ранее, ответственно за скрещенную равновесную конформацию молекулы. Библ. 23.

CH_3OOCH_3

2002

F: CH_3OOCH_3

P: 3 $\Rightarrow$

03.07-19Б1.51. Торсионный потенциал диметилпероксида - все еще трудноразрешимая проблема для теории. The torsional potential of dimethyl peroxide: Still a difficult case for theory / Tonmunphean Somsak, Parasuk Vudhichai, Karpfen Alfred // J. Phys. Chem. A. - 2002. - 106, N 2. - С. 438-446. - Англ.

Неэмпирические методы MP2, MP3, MP4 (SDQ), MP4 (SDTQ), CCSD, CCSD(T) и метод теории функционала плотности (B3LYP, BLYP и PW91PW91) в различных расширенных базисах использованы для детального сравнительного изучения торсионного потенциала относительно одинарной химической связи O-O молекулы CH_3OOCH_3 , для

которой не удастся достичь хорошего согласия между экспериментальными и теоретическими результатами, и двух других молекул - CH_3OOH и HOOH . Библ.70.



CH₃CO

2002

F: CH₃CO

P: $\bar{3}$

03.07-19Б1.213. Поляризованный инфракрасный спектр поглощения матрично-изолированного радикала метилпероксила CH₃OO в состоянии X₂A''.

F: CH₃CO

F: CH₃CO

P: 3

03.07-19Б1.213. Поляризованный инфракрасный спектр поглощения матрично-изолированного радикала метилпероксила CH₃OO в состоянии X₂A''. Polarized infrared absorption spectrum of matrix-isolated methylperoxyl radicals, CH₃OO X₂A'' / Nandi Sreela, Blanksby Stephen J., Zhang Xu,

Nimlos Mark R., Dayton David C., Ellison G. Barney // J. Phys. Chem. A. -2002. - 106, N 33. - С. 7547-7556. - Англ.

Описан синтез в матрицах из аргона при 20 К радикалов CH₃OO по реакции CH₃с O[2]. Импульсный пучок метильных радикалов производился при расширении

азометана через нагретое сопло, через второе сопло, открывающееся синхронно с первым, подавалась смесь аргона с кислородом. Оба газовых потока конденсировались на холодной подложке, продукты регистрировались по ИК-спектрам. Для интерпретации использовалось изотопозамещение по углероду, дейтерию и кислороду, а также поляризационные измерения. Зарегистрировано и отнесено 10 из 12 полос CH_3CO .

CH_3I

1999

F: CH_3I
P: $\overline{3} =$

2B174. ИК-Спектроскопия высокого разрешения полос , фундаментальных колебаний $\{13\}\text{CH}[3]\text{I}$. High resolution infrared spectroscopy on the fundamental bands of $\{13\}\text{CH}[3]\text{I}$ / Alanko Seppo // Acta univ. ouluen. A. - 1999. - 321. - С. 1-173. - Англ.

Рассмотрены основные аспекты колебательно-вращательной теории и ИК-спектроскопии полужестких молекул симметрии $\text{C}[3v]$ и проиллюстрированы на примере молекулы $\{13\}\text{CH}[3]\text{I}$. Библ. 151.

C_2H_2

1996

F: C_2H_2

P: $\overline{3}$

01.08-19B1.91. Спектральные свойства
"хаотического" ацетилен. Spectral
patterns of chaotic acetylene / Rose John P.,
Kellman Michael E. // J. Phys.
Chem. A. - 2000. - 104, N 45. - С. 10471-
10481. - Англ.

С использованием метода диабатической
корреляционной диаграммы, впервые
примененной для молекулы $H[2]O$ (// J. Chem.
Phys. - 1996 .- 105 .- С. 7348),
исследованы особенности высокоэнергетического
спектра молекулы $C[2]H[2]$,

моделируемого с помощью эффективного
спектроскопического гамильтониана.



CH_3NO_3

1299

F: CH_3NO_3

P: $\overline{3}$ =

01.08-19Б1.211. Динамика внутреннего вращения в молекуле нитрометана при низких

температурах. Internal rotation dynamics of nitromethane at low temperatures /

Grosev Vlasta Mohacek, Stelzer Franz, Jocham Daniel // J. Mol. Struct. - 1999.

- 476, N 1-3. - С. 181-189. - Англ.

Изучены спектры КР нитрометана в интервале температур от комнатной до 15 К. В области предплавления (243-244 К) по спектральным и калориметрическим данным обнаружено образование мезо-фазы, промежуточной между устойчивым кристаллом и жидкостью и

представляющей собой, как минимум, упорядоченную слоистую структуру. На основании измерения температурной зависимости ширины линии симметричного валентного колебания группы $\text{CN}[3]$ в интервале 15-235 К определен барьер внутреннего вращения в молекуле (интерпретированный как разность энергии между нулевым торсионным уровнем и максимумом барьера), который составил 25 ± 1 мэВ.

CH₃ OH

2001

F: CH₃OH

P: $\bar{3}^+$

03.08-19B1.340. Фурье-спектры и инверсная торсионная структура для фундаментального деформационного колебания группы CH[3] в CH[3]OH. Fourier transform spectra and inverted torsional structure for a CH[3]-bending fundamental of CH[3]OH / Lees R. M., Xu Li-Hong, Kristoffersen Anna K., Lock Michael, Winnewisser B. P., Johns J. W. C. // Can. J. Phys. - 2001. - 79, N 2-3. - С. 435-447. - Англ.; рез. фр.

В области 1400-1650 см⁻¹ с высоким разрешением получены ИК-фурье-спектры поглощения CH[3]OH. Зарегистрированы переходы,

связанные с деформационным колебанием группы CH_3 этой молекулы. Отмечена аномальная картина торсионно-колебательных энергий для низких значений K . Она оказалась инверсной относительно обычной картины для торсионных уровней с $n=0$, с согласия с недавними теоретич. предсказаниями. Библ. 24. Т. А. Ш.

CH₃COCN

2002

F: CH₃COCN

P: $\bar{3}^=$

03.08-19B1.263. Неэмпирическое изучение поверхностей потенциальной энергии для диссоциации CH[3]COCN в низлежащих состояниях. An ab initio study of potential energy surfaces of CH[3]COCN dissociation on the low-lying states /Ding Wan-Jian, Fang Wei-Hai, Liu Ruo-Zhuang // Chem. Phys. Lett. - 2002. -351, N 1-2. - С. 9-17. - Англ.

В рамках неэмпирического приближения CAS(8,7)/cc-pVDZ исследован механизм диссоциации CH[3]COCN на рассчитанных S[1]- и T[1]-поверхностях потенциальной энергии. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными.