

CCCH₂

$\tau_{\text{Cl-Cl}}$ (CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl) ^{D-1124} 1929

Debye P., Bewilogua L., Ehrhardt F.

Ber. Verhandl. sächs. Akad. Wiss.

Leipzig, 1929, 81, 29-37

"Interference measurements on ...

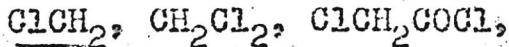
CA., 1930, 3408

CClH_2

10

1190 -IV

1955



BrCH_2COCl (ν : СИЛОВЫЕ ПОСТОЯННЫЕ)

Nakaraba

J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect.,
1955, 76, N 7, 813-820 (ЯПОНСКОЕ)

Расчет нормальных колебаний
молекул с осью ...

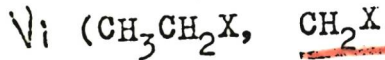
РХ., 1957, N 13, 43728



10

M 1520 - IV

1965



X = Cl, Br, J)

McDevitt N.T., Rozek A.L.,
Bentley F.F., Davidson A.D.

J.Chem.Phys., 1965, 42, N 4, 1173-1182

Infrared-absorption spectra of
chlorobromo- and iodoalkanes in the
400-to -100cm⁻¹ region

~~PX., 1966, 2042~~ J

CH₂Cl

PX., 1966, 95200

Cl. CH₂

Planje M.C.

1965

Toneman L.H.

Dallinga G.

compensate

Rec. Trav. Chim. 84(2), 232.

Electron diffraction by gases - molecular structure of monochlorodimethyl ether.

(CCOC(Cl)C)

CH_2Cl^+

Sjörger H.

1965

1053

"Arkiv för Phys"

(Ei) 1965, 31, n 11, 159-172.

CH_2Cl

м.и.

у.

с.и.

X. 1971. 5

5 Б309. Спектр инфракрасного поглощения в матрице и связывание в монохлорметильном радикале. Andrews Lester, Smith David W. Matrix infrared spectrum and bonding in the monochloromethyl radical. «J. Chem. Phys.», 1970, 53, № 7, 2956—2966 (англ.) 1870

При одновременном осаждении паров CH_2ClX , где $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ и атомарного лития (Li^6 и Li^7) на окошко CsJ при 15°K получены LiX и монохлорметильный радикал (I), идентифицированный по ИК-спектру. Подтверждение образования I получено при сравнении его спектра со спектром продуктов р-ции CHDCl_2 и CD_2Cl_2 с Li и CH_2ClBr с Na . Проведено отнесение полос поглощения I , связанных с вал. кол. $\text{C}-\text{Cl}$ сим. деф. кол. HCH и неплоским деф. кол. CH , к-рое контролировалось проведенным расчетом нормальных колебаний. Высокое значение силовых коэф. связи $\text{C}-\text{Cl}$ ($4,09 \pm 0,03 \text{ мдн/А}$) указывает на существование ($p-p$) π -связывания в I . На основании большого вклада квартичного члена в потенциальную функцию неплоского кол. I предположено, что он имеет плоскую конфигурацию. Г. Кузьянц

1

1970

CH₂Cl

103785w Matrix infrared spectrum and bonding in the monochloromethyl radical. Andrews, Lester; Smith, David W. (Dep. of Chem., Univ. of Virginia, Charlottesville, Va.). *J. Chem. Phys.* 1970, 53(7), 2956-66 (Eng). Simultaneous deposition of CH₂ClX (X = F, Cl, Br, I) with at. Li (⁶Li or ⁷Li) on a CsI window maintained at 15°K produces new ir absorptions attributable to LiX and the monochloromethyl radical. The identity of the radical is confirmed by comparing the spectra of the reactions of CHDCl₂ and CD₂Cl₂ with Li and CH₂ClBr with Na. Absorptions assigned to the sym. C-Cl stretch, the sym. H-C-H bend, and the out-of-plane H bend of the monochloromethyl radical are supported by normal coordinate calcs. The high C-Cl force const. (4.09 ± 0.03 millidynes/Å) suggests (p-p) π bonding in CH₂Cl. The large pos. quartic term in the out-of-plane bending potential function is consistent with a planar radical.

RCJO

C.A. 1970.73.20

01026.8205

Ch, Ph

Di, сипрание
Ccl; HCCl; H₂CCl
40892

1970
XIV 460

Jacox Marilyn E. Milligan Dolphus E.

Matrix-isolation study of the vacuum-ultra
violet photolysis of methyl chloride and
methylene chloride. Infrared and
ultraviolet spectra of the free radicals

CCl, H₂CCl, and CCl₂.

"J. Chem. Phys.", 1970. 53, N 7,

2688-2701

(англ.)

10

1941

CCly

Lloyd D.R.
Bassett P.Y.

J,

J. Chem. Soc., 1941,

~~ponow.~~
cuertr

(4), 641.

(Cer. CHy) III

CH₂Cl

XIV-3927

1972

N

A.P.

(+)

146545x Free radicals by mass spectrometry. XLIV. Ionization potentials and bond dissociation energies for chloro- and fluoromethyl radicals. Lossing, F. P. (Div. Chem., Natl. Res. Counc. Canada, Ottawa, Ont.). *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1972, 81(1-2), 125-34 (Eng). The measured ionization potentials (in V) are: CH₂Cl 8.80, CHCl₂ 8.45, CCl₃ 8.28, CH₂F 8.90. For CHF₂ and CF₃ only upper limits were obtained. The bond dissocn. energies (in kcal/mole) are: C-Cl 72-84 and C-F 109-29. Appearance potentials and ionic heats of formation are also given.

D₀

(ΔH_f°, D₀°)

(+4) BT

C.A. 1972 76:24

CH_2Cl ; CCl_3

CHCl_2

CH_2F ; CHF_2

(J, Dc)

(D.H.f)

XIV-3924

1982

19 B127. Масс-спектрометрия свободных радикалов. XLIV. Потенциалы ионизации и энергии диссоциации связей хлор- и фторметильных радикалов. Lossing F. P. Free radicals by mass spectrometry. XLIV. Ionization potentials and bond dissociation energies for chloro- and fluoro-methyl radicals. «Bull. Soc. chim. belg.», 1972, 81, № 1-2, 125—134 (англ.)

С использованием источника ионов с моноэнергетич. электронами уточнены потенциалы ионизации CH_2Cl (8,80 эв) CHCl_2 (8,45 эв), CCl_3 (8,28), CH_2F (8,90), CHF_2 (<8,90 эв) и потенциалы появления (AP) фрагментных ионов. Приведены AP (эв) и ΔH_f (ккал/моль)

(74) в IV A

X.1982.19

соотв.: $\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}^+ + \text{H}^-$ (12,96; 226), $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}^+ + \text{Cl}^-$ (12,15; 228), $\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{CHCl}_2^+ + \text{Cl}^-$ (11,52; 212), $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CCl}_3^+ + \text{Cl}^-$ (11,37; 208), $\text{CH}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{F}^+ + \text{F}^-$ (14,06; 198), $\text{CH}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{CHF}_2^+ + \text{H}^-$ (13,11; 142). Приведены энергии диссоциации (ккал/моль) $D(\text{C}-\text{Cl})$ и $D(\text{C}-\text{F})$ соотв. CH_3-X (84, 109), $\text{CH}_2\text{X}-\text{X}$ (76, 120), CHX_2-X (71, 127), CX_3-X (72, 129). Сообщ. XLIII см. РЖХИМ, 1971, 17Б713.

Ю. С. Некрасов

ommuu 3210

1972

CH₂Cl

CH₂Br

CH₂I

CH₃

un.n.

105674v Anharmonic potential functions for the out-of-plane modes of CH₂X radicals. Smith, David W.; Andrews, Lester (Dep. Chem., Univ. Virginia, Charlottesville, Va.). *Spectrochim. Acta, Part A* 1972, 28(3), 493-9 (Eng). First-order perturbation theory was used to calc. mixed harmonic-quartic ground-state potential functions for the out-of-plane deformations of the CH₂X (X = Cl, Br, I) radicals. The calcd. functions are then contrasted to the harmonic potential functions and used to confirm the obsd. isotopic shifts for isotopic mols. For CH₃ and CH₂X radicals the quartic consts. are large and important contributors to the potential energy.

C.A.

1972-76-18

3

Spectrochim. Acta.

" Anharmonic potential functions for
the out-of-plane modes of $\text{C}_6\text{H}_2\text{X}$ radicals:
recovered by first-order perturbation theory.
Due to C_6H_2 & $\text{C}_6\text{H}_2\text{X}$ quartic const. - Saito et al.
& Gersony & Wang to nonresonant spectroscopy.
Saito et al. nonresonant spectroscopy.

CH_3 : $\alpha_H = 0,120$ $\alpha_D = 0,105$

$$V(\theta) = \left[\frac{1}{2}(5, 57) \cdot (\Delta\theta)^2 + (0, 12)(\Delta\theta)^4 \right]$$

0 10-13 apr.

$$\text{CH}_2\text{Cl}: \quad d_H = 0,680 \quad d_D = 0,643$$

$$V(\theta) = \left[\frac{1}{2} (0,56) (\Delta\theta)^2 + (0,34) (\Delta\theta)^4 \right] \cdot 10^{-13}$$

Fundamental $0 \rightarrow 1$

CH_2Cl	396,6	395,3 - 422,3	cm^{-1}
CD_2Cl	287,8	286,9 - 306,4	

overtone $0 \rightarrow 2$

CH_2Cl	903	884 - 970	
------------------------	-----	-----------	--

CD_2Cl	642	631 - 702	
------------------------	-----	-----------	--

набл.

измер. параметр

CH_2Cl

Uehara Yoichi,
Saito Naoshi;
et al.

1973

(7)

"Chem. Lett,"
1973 (5), 495-9.

(see CF_3 ; III)

1975

CH₂Cl

1 Д434 Резонанс Кориолиса между ИК-полосами $\nu_2^0 + \nu_6^{\pm 1}$ и $\nu_5^{\pm 1} + \nu_6^{\pm 1}$ хлористого метила. Alami-
 chel C., Di Lauro C. Coriolis resonance in the $\nu_2^0 +$
 $\nu_6^{\pm 1}$, $\nu_5^{\mp 1} + \nu_6^{\mp 1}$ infra-red bands of methyl chloride.
 «Mol. Phys.», 1975, 30, № 1, 73—79 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения газообразного хлористого метила при давл. 4—6 мм рт. ст. в слое 16 м с разрешением $0,03 \text{ см}^{-1}$ в области $2380—2520 \text{ см}^{-1}$, где расположены колебательно-вращательные полосы $\nu_2 + \nu_6$ и $\nu_5 + \nu_6$. Приведены полученные спектры, выполнено отнесение вращательных линий и ветвей. Изучено кориолисово взаимодействие для этих полос, особенно сильное вблизи $K=6$ для R -ветви и $K=9$ для P -ветви. По частотам линий определены колебательные частоты, вращательные постоянные, постоянная кориолисова взаимодействия и константы центробежного растяжения. Ряд неотнесенных линий связан с парал. компонентой полосы $\nu_5 + \nu_6$ и полосой $2\nu_3 + \nu_6$, расположенной в этой же области. Библ. 11. М. В. Тонков

Ф 1976 N1

* 4-8263

1975

ClCH₂

Dewar M. J. S. et al.

Theor. chim. acta"

1975, 36, N 3, 237-39

Vertical ionization poten-
tials...



($\text{C}^{\text{val}} \cdot \text{CH}_3$; III)



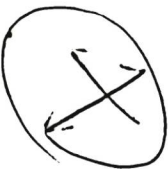
N 3849

Bernardi F u g

1976

В. мех. пария

Характер (абсолютно)



дегидроацетон

гемиформ CH_2R

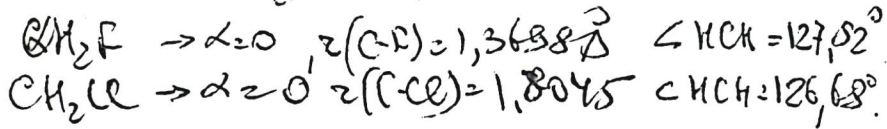
и CH_2Cl моа.н.

$\Sigma(\text{C-H})_{\text{присоед}} = 1,07 \pm 0,02$

α -группа между HCH_2 и CX ост.

Работа показывающая ● что оба радиатора
 1) парские в канале с гидридом CoCl_2
 2) группа OCH_3 и HCOOCH_3 и $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$

2) - барьер инфрак. излучения $0,5$ и $0,1$ ккал/моль
для CH_2F и CH_2Cl



Bernardi F., Spiotis N.D., Cherry W.
Schlegel H.B., Whanbo M.H., Wolfe S.
JACS, 1978, 98, 470.

60224.8724
TC, Ch, Ex-C, MGU

Кб. макс. метел
CH₂-Cl

1976

3849

Bernardi Fernando, Epiotis Nicolaos D.,
Cherry William, Schlegel H. Bernhard,
Whangbo Myung-Hwan, Wolfe Saul.

A molecular orbital interpretation of the
static, dynamic, and chemical properties
of CH₂X radicals.

"J. Amer. Chem. Soc.", 1976, 98, N 2,
469-478 (англ.)

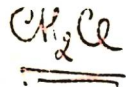
543 543

548

0556 ПМК ВИНТИ

Bischof P.

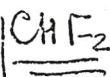
JACS, 1978, 98, 122, 6844 1976



C_s CH 1.095 Å
C-Cl 1.698 Å
 $\angle \text{HCH}$ 115.0°
 $\angle \text{HCCl}$ 115.3°



C_s CH 1.101 Å
C-Cl 1.704 Å
 $\angle \text{HCCl}$ 111.4°
 $\angle \text{ClCCl}$ 123.3°



CH 1.114 Å
CF 1.289 Å

$\angle \text{FCF}$ 138.7°
 $\angle \text{HCF}$ ~ ? (110)



CH 1.102 Å
CF 1.318 Å

$\angle \text{HCH}$ 113.1°
 $\angle \text{HCF}$ 115.4°

MINDO/3  ~~may be~~ SCF-MO ~~used~~

CH_2Cl

* 4 - 15578

1976

Bischof P.

(7)

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

HCHCl₂

[* 68-17642/

1976

Deb B. et al.

Indian J. Pure Appl.

Phys., 1976, 14, N^o 6,

442-52.

(copy)

(all. MCO₃; III)

1976

CH_2Cl
 CHCl_2

геометр.
радикала


(4) метод
ЭПР

2 1976 N 22

22 Б230. Анализ спектров ЭПР с большим квадрупольным взаимодействием. Thomas Karl-Ake, Lund Anders. Analysis of EPR with large quadrupole interaction. «J. Magn. Reson.», 1976, 22, № 2, 315—325 (англ.)

Разработан метод расчета спектров ЭПР радикалов, для к-рых ~~квадрупольное (КВ) и сверхтонное (СТВ)~~ взаимодействия сравнимы по величине, но много меньше зеемановского члена. Метод основан на диагонализации гамильтониана КВ и СТВ. Составлена программа расчета спектров ЭПР на ЭВМ для гауссовой и лоренцевой индивидуальных линий. Отмечено, что программа особенно полезна для случая нескольких взаимодействующих ядер. Метод применен для анализа структуры радикала $\cdot\text{CHCl}_2$, полученного облучением монокристаллов дихлорметана. Вывод о ~~монокристаллической~~ ^{плоской} геометрии радикала на основании этих данных подтвержден расчетами методом ССП с использованием гауссовых орбиталей. Путем моделирования спектра ЭПР и из квантово-механич. расчетов найдено, что оси симметрии тензоров СТВ и КВ параллельны. Показано, что геометрия радикала CH_2Cl также является плоской в отличие от литературных данных. В. А. Лившиц

11

CH_2Cl

1980

дл. н.
сущ. волн.
спектр.

Bolko va V. A., et al
Zh. Prikl. Spektrosk.,
1980, 32(4), 757.

● $(\text{ccc CH}_2\text{F}_2)\text{III}$

CH_2Cl^-

ammex 9592

1980

офазов.
омпес.
уоноб

Scheunemann H.-U.
etal.

Ber. Bunsenges. Phys.
Chem., 1980, 84, 580-85

CH_2Cl

1983

9 Д573. Первая полоса HeI-фотоэлектронного спектра свободного радикала CH_2Cl . The first band in the He(I) photoelectron spectrum of the CH_2Cl free radical. Andrews Lester, Dyke John M., Jonathan Neville, Keddar Nouredine, Morris Alan, Ridha Abed. «Chem. Phys. Lett.», 1983, 97, № 1, 89—93 (англ.)

Получен HeI-фотоэлектронный спектр продуктов реакций, идущих в газовой смеси $\text{F} + \text{CH}_3\text{Cl}$. Образование атомов F происходит в микроволн. разряде в смеси $\text{F}_2(50\%) + \text{He}(95\%)$. Полоса с вертикальным потенциалом ионизации $8,88 \pm 0,01$ эВ и хорошо развитой колебательной структурой ($\nu = 1020 \pm 40$ cm^{-1}) отнесена авторами к ионизации слабо разрыхляющей орбитали радикала CH_2Cl с образованием иона CH_2Cl^+ (X^1A_1). Отнесение полосы основано на сопоставлении полученного спектра с данными ИК-спектроскопии хлорметильного радикала. Авторы намерены в ближайшее время

спектр

ор. 1983, 18, N. 9

опубликовать описание усовершенствованной системы регистрации фотоэлектронов, с микроканальной пластиной, использованной в данной работе. Эта система в ~ 50 раз повышает чувствительность фотоэлектронного спектрометра. Библ. 33. М. Тимошенко



CH_2Cl
 CH_2Cl^+

1983

17 Б183. Первая полоса в фотоэлектронном спектре с возбуждением He-I свободных радикалов CH_2Cl . The first band in the He(I) photoelectron spectrum of the CH_2Cl free radical. Andrews L., Dyke J. M., Jonathan N., Keddar N., Morris A., Ridha A. «Chem. Phys. Lett.», 1983, 97, № 1, 89—93 (англ.)

С использованием многоканальной системы регистрации фотоэлектронов измерены фотоэлектронные спектры (ФЭС) с возбуждением излучением He-I для продуктов реакции атомов F с CH_3Cl . Изучены изменения в спектрах при варьировании скоростей потоков исходных реагентов и расстояния от зоны реакции до области фотоионизации. На основе анализа полученных результатов с привлечением лит. данных в измеренных ФЭС идентифицирована структурированная полоса, связанная с фотоионизацией свободных радикалов CH_2Cl . Установлено, что вертикальное значение первого ~~потенциала~~ потенциал ионизации CH_2Cl составляет $8,88 \pm$

g, k, m, n;

X. 1983, 19, 117

$\pm 0,01$ эВ, а частота колебаний в конечном состоянии равна $\nu = 1020 \pm 40$ см $^{-1}$. На основе результатов проведенных ~~полуэмпирич. расчетов. электронных структур~~ CH_2Cl и CH_2Cl^+ методом МО и лит. данных ИК-спектроскопии ~~для хлорметиловых свободных радикалов~~ и их катионов заключено, что обнаруженная в ФЭС полоса соответствует процессу ионизации $\text{CH}_2\text{Cl}(X^2B_2)$ в конечное состояние $\text{CH}_2\text{Cl}^+(X+A_1)$ с возбуждением валентных колебаний C—Cl. Увеличение частоты C—Cl колебаний при переходе от CH_2Cl ($\nu = 826$ см $^{-1}$) к катиону CH_2Cl^+ объяснено усилением C—Cl (p-p) π -связывания, вследствие удаления при ионизации электрона с разрыхляющей МО π -типа b_2 ($\text{C}2p - \text{Cl}3p$).

О. А. Басченко



CH₂Cl

1983

98: 224702s The first band in the helium(I) photoelectron spectrum on the chloromethyl (CH₂Cl) free radical. Andrews, Lester; Dyke, John M.; Jonathan, Neville; Keddar, Nouredine; Morris, Alan; Ridha, Abed (Dep. Chem., Univ. Southampton, Southampton, UK SO9 5NH). *Chem. Phys. Lett.* 1983, 97(1), 89-93 (Eng). The F atom reaction with MeCl provides the CH₂Cl free radical for observation of a structured photoelectron band at 8.88 ± 0.01 eV vertical ionization energy with 102 ± 40 cm⁻¹ vibrational intervals. This spacing is appropriate for the C-Cl fundamentals in CH₂Cl⁺ based on increase (p-p) π bonding in the cation as compared to the free radical.

(9)

opomom.crem.

C.A. 1983, 98, N 26.

CH_2Cl^+

Ом. 18522

1984

6 Л292. Фотоэлектронные спектры основных состояний CH_2Cl^+ , CHCl_2^+ и CHFCl^+ . Photoelectron spectroscopic study of the ground states of CH_2Cl^+ , CHCl_2^+ , and CHFCl^+ . Andrews Lester, Dyke John M., Ponathan Neville, Keddar Noureddine, Morris Alan. «J. Amer. Chem. Soc.», 1984, 106, № 2, 299—303 (англ.)

Измерены первые фотоэлектронные полосы свободных радикалов CH_2Cl (I), CHCl_2 (II), CHFCl (II), полученных при реакциях хлорметанов с атомами фтора, и проведен анализ их колебательной структуры. Получены следующие значения вертикальных потенциалов ионизации I, II и II: 8,87, 8,54 и 9,16 эВ. Установлено, что фундаментальные частоты симметричных колебаний растяжения-сжатия связи C—Cl в основных состояниях катионов I⁺, II⁺ и III⁺ (соответственно 1040 ± 30 , 860 ± 30 и 920 ± 40 см⁻¹) существенно превышают соответ-

спектр, I,
II)

(2) X

ф. 1984, 18, № 6

ствующие частоты в нейтральных радикалах, что свидетельствует об усилении связи $C-Si$ при переходе к катионам. Выполнены $\Delta X-F$ -расчеты вертикальных потенциалов ионизации I , и для первого ПИ с учетом и без учета корреляционных поправок получены значения 9,52 и 8,72 эВ соответственно. Библ. 47. А. В. Н.

CH₂Cl

10m. 21157

1984

102: 86755] The microwave spectrum of the chloromethyl radical, CH₂Cl. Endo, Yasuki; Saito, Shuji; Hirota, Eizi (Inst. Mol. Sci., Okazaki, Japan 444). *Can. J. Phys.* 1984, 62(12), 1347-60 (Eng). The gas phase pure rotational spectrum of CH₂Cl was obsd. for the 1st time in the millimeter wave region using a source frequency modulation microwave spectrometer equipped with a 1 m long free space absorption cell. The radical was generated by the reaction of CH₃Cl with 2450-MHz microwave discharge products of CF₄. The α -type R-branch transitions were obsd. with resolved fine and hyperfine components for both the ³⁵Cl and ³⁷Cl isotopic species in the ground vibrational state. The small pos. inertial defect, $\Delta_0 = 0.0333$ amu Å², calcd. from the rotational consts. obtained for the ³⁵Cl species indicates that the radical is planar in the ground vibronic state. The obsd. fine and hyperfine interaction consts. are consistent with ²B₁ symmetry, i.e., with the unpaired electron occupying a p-orbital extending perpendicular to the mol. plane.

Уб спек
фрагм.
по молекул.

C. A. 1985, 102, N 10

CH_2Cl

От. 21157

1984

9 Л167. Микроволновый спектр хлорметилового радикала (CH_2Cl). The microwave spectrum of the chloromethyl radical, CH_2Cl . Endo Yasuki, Saito Shuji, Hirota Eizi. «Can. J. Phys.», 1984, 62, № 12, 1347—1360 (англ.; рез. фр.)

В диапазоне 100—200 ГГц исследован МВ-спектр радикала CH_2Cl , полученного при реакции атомарного фтора с метилфторидом (фтор получается из CF_4 в разряде). Идентифицированы линии вращательных переходов с $N \leq 6$ основного электронноколебательного состояния радикалов $\text{CH}_2^{35}\text{Cl}$ и $\text{CH}_2^{37}\text{Cl}$, а также тонкая и сверхтонкая структура линий. Анализ спектров выполнен с учетом квартичного центробежного искажения, квадрупольной связи ядра хлора и электронных и ядерных спин-вращательных и спин-спиновых взаимодействий. Показано, что радикал CH_2Cl имеет плоскую структуру, основное состояние относится к типу симметрии 2B_1 , спиновая плотность неспаренного электро-

М. П.

ф. 1985, 18, 19

на на атоме хлора составляет 15,7%, а ионный характер связи $C-Cl$ составляет 30—34%. М. Р. Алиев

CH_2Cl

от 21157

1984

17 Б1250. Микроволновый спектр хлорметильного радикала, CH_2Cl . The microwave spectrum of the chloromethyl radical, CH_2Cl . Endo Y., Saito S., Hirota E. «Can. J. Phys.», 1984, 62, № 12, 1347—1360 (англ.)

На миллиметровом спектрометре с модуляцией источника и 1 м поглощающей ячейкой в свободном пространстве измерены в обл. частот 120—190 ГГц с точностью 30 кГц вращат. спектры 2 изотопич. образцов хлорметильного радикала, $\text{CH}_2^{35}\text{Cl}$ (I) и $\text{CH}_2^{37}\text{Cl}$ (II), в основном колебат. состоянии. Генерация радикала осуществлялась в хим. р-ции $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{F}$ при использовании СВЧ-разряда в газовой смеси CH_3Cl и CF_4 . В спектре I идентифицировано около 200 переходов $N=4-3$, $5-4$ и $6-5$ и в спектре II около 70 переходов $N=4-3$ и $5-4$. Анализ спектров выполнен с учетом центробежного искажения, тонкого и сверхтонкого взаимодействий. Для I и II соотв. определены вращат. постоянные (МГц): $A=274\,380$ и $274\,319$, $B=15948,0282$ и $15705,1506$, $C=15057,0443$ и $14840,3025$, квартичные постоянные центробежного искажения и постоянные спин-вращат. взаимодействия (МГц): $\epsilon_{aa}=-3149,45$ и $-3149,58$, $\epsilon_{bb}=-237,623$ и $-234,080$, $\epsilon_{cc}=11,814$ и $11,699$.

М. П., геометр.
структура

Х. 1985, 19, № 17

С. Н. Мурзин

$H_2C^+ - Cl$

1985

Bernardi Fernando,
Mangini Angelo, et al.

рефер., *J. Chem. Soc. Perkin*
ссылка на, *Trans.*, 1985, Pt 2, N 1,
до; 111-114.

(ссылка на $H_2C^+ - X$; III)

CH_2Cl

1987

У 9 Д52. Эмпирическое полное гармоническое силовое поле хлористого метилена. The empirical general harmonic force field of methylene chloride. Duncan J. L., Lawie D. A., Nivellini G. D., Ferguson A. M., Harper J., Tonge K. H. «J. Mol. Spectrosc.», 1987, 121, № 2, 294—303 (англ.)

М.П.

Впервые для расчета силового поля молекулы хлористого метилена использован полный набор экспериментально определяемых величин, достаточный для определения силового поля этой молекулы без каких-либо ограничительных допущений. Этот набор величин содержит значения 27 колебательных частот, 37 частотных изотопич. сдвига (при замещении изотопами ^{37}Cl и ^{13}C) и 10 констант центробежного искажения, взятых из литературных данных по ИК, КР и микроволн. спектрам 8-ми изотопомеров хлористого метилена. При расчете силовых постоянных и частот валентных колебаний ис-

ф. 1987, 18, № 9

пользовались стандартные методы. Обсуждаются известные из литературы расчеты силового поля хлористого метилена при использовании других координат симметрии для колебаний типа A_1 . Показано, что один из 4-х возможных вариантов выбора координат симметрии для этого типа колебаний является предпочтительным.

В. А. Морозов



СН₂Сl

1988

У 12 Д102. Неэмпирическое и эмпирическое приближение к обобщенному гармоническому силовому полю метиленхлорида. Ab initio and empirical approaches to the general harmonic force field of methylene chloride. Duncan J. L., Ferguson A. M., Harper J., Tonge K. H. «Mol. Phys.», 1988, 63, № 4, 647—654 (англ.)

Неэмпирическим методом ХФ ССП в базисе 6—31 ГФ и в базисе 6—31 ГФ (1), включающем *d*-ф-ции углерода и хлора в *p*-ф-ции водорода, вычислены длины связей и валентные углы в молекуле метиленхлорида. В варианте (1) достигнуто почти полное совпадение с эксперим. значениями геометрич. параметров. Вычисленные 17 квадратичных силовых постоянных (СП) в некоторых случаях, в особенности для фрагмента СН₂, отличаются от аналогичных СП обобщенного гармонич. силового поля (2). 74 значения частот колебаний и некоторых постоянных центробеж-

М.А.

ср. 1988, N 12

ного искажения в девяти молекулах с дейтерием и с изотопами ^{13}C и ^{37}Cl использованы для определения масштабирующих поправок к СП (1) и для уточнения первоначальных СП (2). Получено хорошее совпадение СП систем (1) и (2). Приводятся численные значения частот, вычисленных с СП (1) и (2), и эксперим. частот. В базисе (1) вычислены 36 кубичных СП метиленхлорида.

М. А. Ковнер



CA₂U

1992

12 Б1141. CH₂Cl (радикал хлорметил), наблюдаемый методом спектроскопии резонансно усиленной многофотонной ионизации. CH₂Cl (chloromethyl radical) observed by resonance enhanced multiphoton ionization spectroscopy /Johnson R. D., Hudgens J. W. //47th Ohio State Univ. Int. Symp. Mol. Spectrosc., Columbus, Ohio, June 15—19, 1992 .—Columbus (Ohio) ,1992 .—С. 185 .—Англ.

В интервале 330—420 нм измерены спектры резонансно усиленной многофотонной (2+1) ионизации радикалов CH₂Cl. Выполнены неэмпирич. расчеты электронной структуры и частот колебаний радикала и его катиона. В. М. Ковба

М.П.

X, 1992, N 12

CH₂Cl₂

1998

ab initio

param,

chem. nom

1/6 calcn,

fractation

C.A. 1998, 129, N3

129: 33854s Ab Initio Determination of the Force Field of Dichloromethane, Verified by Gas-Phase Infrared Frequencies and Intensities and Applied to a Combined Electron Diffraction and Microwave Investigation of Geometry. [Erratum to document cited in CA127:211789]. Wang, Y.; Temmel, J.; De Smedt, J.; Van Alsenoy, C.; Geise, H. J.; Van der Veken, B. (Department of Chemistry, University of Antwerp (UZA), B-2610 Wilrijk, Belg.). *J. Phys. Chem. A* 1998, 102(19), 3457 (Eng), American Chemical Society. The articles giving an ab initio detd. force field of CH₂Cl₂, verified by gas-phase IR frequencies and intensities and applied in a combined electron diffraction and microwave investigation of geometry, should have included ref. to previous work by Duncan et al, who detd. 2 complete force fields: one empirically detd. general harmonic force field, and another based on ab initio calcns. at the HF-SCF/6-31G** level. These refs. are (1) Tullini, F., Dinelli, M., Nivellini, G. D., Duncan, J. L. *Spectrochem. Acta* 1986, 42A, 1165-1169; (2) Duncan, J.L., Nivellini, G. D., Tullini, F. *J. Mol.*

Spectrosc. 1986, 118, 145-162; (3) Duncan, J. L., Lawie, D. A., Nivellini, G. D., Tullini, F., Ferguson, A. M., Harper, J., Tonge, K. H. J. Mol. Spectrosc. 1987, 121, 294-303; (4) Duncan, J. L. J. Mol. Struct. 1987, 158, 169-177; and (5) Duncan, J. L., Ferguson, A. M., Harper, J., Tonge, K. H. J. Mol. Phys. 1988, 63, 647-654. The assignment of the IR fundamental modes in the rotovibrationally complex gas-phase spectrum by Duncan et al. and Wang et al. agree to within 1 cm^{-1} and corroborate Saeki and Tanabe's conclusion (Saeki, S.; Tanabe, K. Spectrochem. Acta 1969, 25A, 1325) that the weak band at 1430 cm^{-1} is the CH_2 scissoring mode and the strong band centered at 1467 cm^{-1} is a combination band. Simple valence arguments rationalize all signs and almost all relative magnitudes of the calcd. interaction consts., which supports the reliability of the fields. The errors were not reflected in the abstr. or the index entries.

C.A. 1998, 129, N3

CH₂Cl

DM. 41310 "a"

2002

Levchenko S.V. et al.

спектр.
сир-ра,
параметры.
теория.
и коллат.
спектр

γ. Phys. Chem. 2002,
A 106, N 20, 5169-5176.