

CClH_3O

CH₃OH

1961

J. Rigden

Spectrochim. Acta - 1961, 17, 1096

Микроволновой спектр метилгидрохлорида

Обл. излучения 8000 - 37000 кМс. и 49000 - 60000 кМс.
получен вращ. переходами: А, В, С.

BQD-8749-IV

1964

CH₃OCl

спектр

№ 12 Д208. Микроволновой спектр метилгипохлорита.
 Rigden John S., Butcher Samuel S. Microwave
 spectrum of methyl hypochlorite. «J. Chem. Phys.», 1964,
 40, № 8, 2109—2114 (англ.)

В диапазоне 9000—38 000 Мгц исследован микроволн.
 спектр метилгипохлорита (CH₃OCl) и некоторых его
 изотопич. образцов. Определены структурные парамет-
 ры: $d(\text{CH})_{av} = 1,099 \text{ \AA}$, $\angle \text{HCH}_{av} = 109,4^\circ$, $d(\text{OCl}) = 1,674 \text{ \AA}$,
 $d(\text{OC}) = 1,389 \text{ \AA}$ и $\angle \text{COCl} = 112,8^\circ$. Квадрупольная кон-
 станта связи CH₃OCl³⁵ равна 84,34 Мгц и $\eta = 0,408$.
 Константа связи и данные по структурным параметрам
 CD₃OCl указывают на то, что тензор квадрупольного
 взаимодействия обладает цилиндрич. симметрией. Барьер
 внутреннего вращения, рассчитанный из данных по
 расщеплению в $\nu_{\text{торсион}} = 1$ состоянии для CH₃OCl³⁵
 равен $3060 \pm 150 \text{ кал/моль}$.

ф. 1964. 12А

BOP-8749-1V

1964

CH3OCl

Сиринг

написано

V₀

9. Microwave spectrum of methyl hypochlorite. John S. Rigden (Harvard Univ.) and Samuel S. Butcher. *J. Chem. Phys.* 40 (8), 2109-14 (1964). The microwave spectra of the normal species and some isotopically substituted species of MeOCl were investigated, 9000-38,000 Mc. Analysis of the results indicates the following structural parameters $d(\text{CH})_{\text{av}} = 1.099 \text{ \AA.}$, $\angle \text{HCH}_{\text{av}} = 109.4^\circ$, $d(\text{OCl}) = 1.674 \text{ \AA.}$, $d(\text{OC}) = 1.389 \text{ \AA.}$, and $\angle \text{COCl} = 112.8^\circ$. The quadrupole coupling consts. for MeO^{35}Cl $eQq = -84.34 \text{ Mc./and } \eta = 0.408$. The coupling consts. for CD_3OCl and the structural data indicate that the quadrupole tensor is probably cylindrically symmetric. The barrier to internal rotation calcd. from splittings in the $v_{\text{torsion}} = 1$ state for MeO^{35}Cl is $3060 \pm 150 \text{ cal./mole.}$

RCJQ

C. A. 1964 60 N10 12794 el.

1969

826348 Infrared studies on rotational isomerism. III. 2-Chloro- and 2-bromoethanol. Buckley, Paul; Giguere, Paul A.; Schneider, Michel (Univ. Laval, Quebec, Que.). *Can. J. Chem.* 1969, 47(6), 901-10 (Eng). The relative intensities of the C-X stretching bands of the gauche and trans isomers in the vapor were measured as a function of temp. up to 165° for 2-chloroethanol, and up to 130° for 2-bromoethanol. From these the enthalpy differences between the two isomers were 1.20 and 1.45 ± 0.1 kcal. mole⁻¹, resp., for the two halogenated ethanols. Similar measurements on the O-H stretching bands gave values higher than the above by 0.45 kcal. mole⁻¹ for both compds. This apparent discrepancy is interpreted as due to a second gauche isomer, the OH group of which is not engaged in intramol. H bonding, and which is less stable than the trans isomer. A study of the isotopic mol. ClCH₂-CH₂OD has led to unambiguous assignment of the OH bending and torsional frequencies. The spectra of the solid show that 2-chloroethanol can exist in two different cryst. phases: a stable one consisting of gauche mols. only, and a metastable one contg. both isomers. RCCM

CH₂CH₂OH
2

Alk. chem

+ CH₂Br₂ OH

C.A. 1969. 40.18

+1

[X]

CH_3OCl

45-16262

1976

5 Д422. Некоторые эксперименты методом радиочастотно-миллиметрового двойного резонанса (частично для уровней сверхтонкой структуры). Suzuki M., Guarnieri A., Dreizler H. Some radiofrequency-millimeterwave-double resonance experiments, partly with HFS-levels. «Z. Naturforsch.», 1976, 31a, № 10, 1181—1188 (англ.)

Построен микроволн. спектрометр для измерения вращательных спектров молекул (особенно сверхтонкой структуры спектров) методом двойного РЧ-МВ-резонанса. С использованием источников накачки с частотой вплоть до 3,9 ГГц и сигнальных источников для области вплоть до 160 ГГц выполнены иллюстративные измерения сверхтонкой структуры вращательных линий молекул CH_3OCl , CD_3OCl и CH_2CHF . М. Р. Алиев

сверх-
тонкая
структ.

сп. 1976 №5

CH₃OCC

ВЭ-ХИ-8000

М.П.

Ж. 1977
N 9

9 Б214. Микроволновый зеемановский спектр, электрический дипольный момент и тензор ядерного квадрупольного взаимодействия метилгипохлорита и d_3 -метилгипохлорита. Suzuki M., Guarnieri A. Microwave Zeeman spectrum, electric dipole moment and nuclear quadrupole tensor of methyl hypochlorite and d_3 -methyl hypochlorite. «Z. Naturforsch.», 1976, 31a, № 10, 1242—1258 (англ.)

Измерены зеемановские МВ-спектры двух изотопич. образцов метилгипохлорита: $\text{CH}_3\text{O}^{35}\text{Cl}$ (I) и $\text{Cd}_3\text{O}^{35}\text{Cl}$ (II), в области частот от 10 до 50 ГГц при магнитных полях вплоть до 25 кГс. Для I и II, соотв., определены вращательные постоианные (в МГц) $A=42064,286\pm0,011$ и $32538,914\pm0,016$; $B=6296,861\pm0,006$ и $5465,222\pm0,008$; $C=5670,610\pm0,005$ и $4974,976\pm0,008$, и постоянные ^{35}Cl ядерного квадрупольного взаимодействия (в МГц) $\chi_{aa}=-84,456\pm0,026$ и $-80,045\pm0,011$; $\chi_{bb}=25,361\pm0,022$ и $21,072\pm0,011$; $\chi_{cc}=59,095$ и $58,973$; $\chi_{ab}=68,2\pm1,3$ и 70 ± 3 . По эффекту Штарка для 4 переходов определены значения компонент дипольного момента I и II, соотв. $\mu_a=1,373\pm0,004$ и $1,409\pm0,004$, $\mu_b=1,146\pm0,007$ и $1,106\pm0,008$ D и полный момент $\mu=1,788\pm0,008$ и $1,791\pm0,008$ D. По дублетному расщеплению МВ-переходов в нулевом магнитном поле из-за

1976

Ж. 16262

внутреннего вращения метильной группы определена высота барьера для I: $V_3 = 3090 \pm 50$ кал/моль. Получены данные о молек. g -факторах и анизотропии магнитной восприимчивости, на основе к-рых вычислены диагональные элементы тензора электр. квадрупольного момента, вторые ядерные моменты и вторые моменты анизотропии электронного заряда. С. Н. Мурзин

CH₃OCl

#43 - 16262

1976

91: 201433w Microwave Zeeman spectrum, electric dipole moment and nuclear quadrupole tensor of methyl hypochlorite and d₃-methyl hypochlorite. Suzuki, M.; Guarnieri, A. (Inst. Phys. Chem., Univ. Kiel, Kiel, Fed. Rep. Ger.). Z. Naturforsch., A 1976, 31A(10), 1242-58 (Eng). The microwave-Zeeman spectra of MeO³⁵Cl and CD₃O³⁵Cl were investigated with magnetic fields up to 25 kG. In addn. to the Zeeman parameters, the elec. dipole moment and the ³⁵Cl nuclear quadrupole tensor were detd.

u. l. crup.

BP-XIV-8000

C. H. 1979/124

1978

CH_3OCl
racém
комірни,
 Σ

Li W.K., et al.,
"Chem. Phys. Lett.", 1978,
57, Nd, 211-13.

● (all. CCl_2 , III)

CH_3OCl

1980

Montabone M.-C., et al.

Mol. Phys., 1980, 40, 46,
1503-7.

кв. мех.
расч.

см. CH_3Cl -11

CH_3OCl

1981

g

+2

sp. 1982,
18, v1

1 Д714. HeI-фотоэлектронные спектры алкилгипохлоритов, ROCl ($\text{R}=\text{Me}$, Et и *t*-Bu). The He(I) photoelectron spectra the alkyl hypochlorites, ROCl ($\text{R}=\text{Me}$, Et and *t*-Bu). Colbourne D., Frost D. C., McDowell C. A., Westwood N. P. C. «J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.», 1981, 23, № 2—3, 109—117 (англ.)

Получены HeI-фотоэлектронные спектры нестабильных соединений MeOCl (I), EtOCl (II) и $t\text{-BuOCl}$ (III). Вертикальные потенциалы ионизации I—III равны (в эВ): I — 10,48; 11,74; 13,08; 13,52; 16,05; 17,10; II — 10,22; 11,52; 12,34; 12,99; 13,88; 14,33; 15,28; 16,45; 17,02; III — 9,91; 11,07; 11,83; 12,22; 12,97; 14,46; 15,73; 16,57; 18,62. Фотоэлектронные спектры интерпретированы при помощи неэмпирич. расчетов энергий МО I—III (в базисе СТО-3ГФ и 4—31 ГФ), сравнения с фотоэлектронными спектрами родственных спиртов, использование правила сумм. Первые 2 потенциала ионизации I—III соответствуют удалению электронов из МО типа π и σ , локализованных на группировке C—O—Cl . Библ. 20. Ю. В. Чижев

CH_3OCl
 CD_3OCl

М.П.

ф. 1987, 18, № 3

1986

В 3 Л124. Определение постоянных центробежного искажения молекул метилгипохлорита и D_3 -метилгипохлорита по вращательному спектру в микроволновом и миллиметровом диапазонах. Centrifugal distortion constants of methylhypochlorite and $[\text{D}_3]$ -methylhypochlorite from the microwave and millimeterwave rotational spectra. Rohwer F., Suzuki M., Guarnieri A. «Z. Naturforsch.», 1986, A 41, № 9, 1166—1172 (англ.)

В диапазоне частот вплоть до 200 ГГц исследованы МВ-спектры молекул CH_3OCl и CD_3OCl . Методом двойного МВ-РЧ-резонанса идентифицированы 223 линии этих молекул в основном колебательном состоянии. Анализ спектров выполнен с использованием двух форм вращательного гамильтониана и показано, что гамильтониан Уотсона в S-редукции описывает спектры лучше в смысле слабой корреляции между параметрами. Определены значения вращательных постоянных и постоянных квартичного и секстичного центробежного искажения.

М. Р. Алиев

CH_3OCl
 CD_3OCl

Im. 25153

1986

105: 180729n Centrifugal distortion constants of methylhypochlorite and $[\text{D}_3]$ -methylhypochlorite from the microwave and millimeterwave rotational spectra. Rohwer, F.; Suzuki, M.; Guarnieri, A. (Inst. Phys. Chem., Christian-Albrechts-Univ. Kiel, 2300 Kiel, Fed. Rep. Ger.). *Z. Naturforsch., A: Phys., Phys. Chem., Kosmophys.* 1986, 41A(9), 1166-72 (Eng). The microwave and mm-wave spectra of MeOCl and CD_3OCl were investigated at ≤ 200 GHz and centrifugal distortion consts. of ≤ 6 th order were calcd. using both J. K. G. Watson's (1968) redn. and B. P. van Eijck (1974) Typeke (1976) operators. W.'s determinable parameters were obtained starting from both sets of consts.

ув спектр,
постан.

центрировани.

расширен.

с. А. 1986, 105, N 20

$H_2CO-HCl$

От 28216

1987

№ 4 Л207. Вращательный спектр и структура комплекса $H_2CO-HCl$, Rotational spectrum and structure of $H_2CO-HCl$. Fraser G. T., Gillies C. W., Zozom J., Lovas F. J., Suenram R. D. «J. Mol. Spectrosc.», 1987, 126, № 1, 200—209 (англ.)

На МВ-фурье-спектрометре с импульсной сверхзвуковой молекулярной струей исследованы МВ-спектры комплексов молекул H_2CO и D_2CO с молекулами $H^{35}Cl$ и $H^{37}Cl$ в диапазоне 6—18 ГГц. Идентифицированы линии 6 вращательных переходов с $J \leq 3$ и их квадрупольная СТС в основном колебательном состоянии. Определены значения вращательных постоянных, постоянных квартичного центробежного искажения и постоянных квадрупольной связи ядер хлора. По центробежной постоянной Δ_J оценена частота межмолекулярного колебания ($\nu_s \approx 85 \text{ см}^{-1}$). М. Р. Алиев

М.П.

ф. 1988, 18, 44

$H_2CO-HCl$

DM 28216

1987

9 Б1222. Вращательный спектр и структура $H_2CO-HCl$. Rotational spectrum and structure of $H_2CO-HCl$. Fraser G. T., Gillies C. W., Zozom J., Lovas F. J., Suenram R. D. «J. Mol. Spectrosc.», 1987, 126, № 1, 200—209 (англ.)

На микроволновом (МВ) фурье-спектрометре с импульсным соплом в обл. частот 9—16 ГГц с разрешением лучше 25 кГц измерены вращат. спектры слабосвязанных комплексов $H_2CO-H^{35}Cl$ (I), $H_2CO-H^{37}Cl$ (II), $D_2CO-H^{35}Cl$ (III) и $D_2CO-H^{37}Cl$ (IV) в основном колебат. состоянии. Анализ МВ-спектров выполнен с использованием гамильтониана Уотсона с учетом квартичного центробежного искажения, ^{35}Cl - и ^{37}Cl -ядерных квадрупольных взаимодействий. Вращат. постоянные I, II, III и IV, соотв., равны в МГц $B=2687,856(23)$, $2622,903(26)$, $2550,212(33)$ и $2487,098(32)$; $C=2527,412(23)$, $2469,831(22)$, $2377,848(34)$ и $2322,808(83)$. При ряде допущений определена плоская структура комплексов, стабилизированных H-связью. Оценены силовая постоянная связи и частота вал. кол. $85(4) \text{ см}^{-1}$.

С. Н. Мурзин

вращат.
спектр,
структура

X. 1988, 19, 49

$H_2CO-HCl$

(DM. 27045)

1987

Spackman M. A.,

теорет.
структ.,
теорет.
расчет.

J. Phys. Chem., 1987,
91, N 12, 3179-3186.

CH_3CeO^+ [om. 30490] 1988
(CH_3Oce^+) Jacox M.E.,

J. Phys. and Chem. Ref.
Data, 1988, 17, N2, 483.

CH_3OCl

1990

Wu Yun-Dong,
Houk R. N.

Ver.

J. Phys. Chem. 1990, 94,
N12, C. 4856-4861.

(cer.  CH_3OF ; III)

CH_3OCl
 CH_3ClO

[Am. 39832]

1999

Joseph S. Francisco,

Internat. J. Quantum
Chem., 1999, 73, 29-35.

cmp-ра и
хемерика,
ab initio
рацем

F: CH3OCl

P: 3

OT 39921

1999

132:27033

A CASSCF-MRCI study on the low-lying excited states of CH3OCl. Li, Yumin; Francisco, Joseph S. Department of Chemistry and Department of Earth and Atmospheric Sciences, Purdue University

West Lafayette, IN 47907-1393, USA

J.

Chem. Phys., 111(18), 8384-8388 (English) 1999 A theor. study on the excited states of Me hypochlorite (CH3OCl) has been carried out using high level ab initio MO methods. The vertical excitation energies for the lowest two 1A' states, three 1A'' states, three 3A' states, and three 3A'' states are calcd. using the multireference CI (MRCI) method with cc-pVTZ and cc-pVTZ+sp basis sets. In addn., the potential energy

C.H. 2000, 132

curves for the lowest eight states are examd. along both ClO and CO coordinates at the complete active space SCF (CASSCF) level of theory with cc-pVTZ basis set. Except for the ground state, all seven excited states are strongly repulsive along the ClO coordinate, which is good agreement with recent exptl. work. Two absorption bands with max. a 235 nm and 308 nm in the exptl. UV spectra of CH₃OCl can be assigned to $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions X1A'

F: CH3OCl

P: 3

131:9855 An ab initio study of the structures and energetics of CH3OCl and CH3ClO. Francisco, Joseph S. (Department of Chemistry and Department of Earth and Atmospheric Sciences, Purdue University, West Lafayette, IN 47907-1393, USA). Int. J. Quantum Chem., 73(1), 29-35 (English) 1999 John Wiley & Sons, Inc. CODEN: IJQCB2. ISSN: 0020-7608.

DOCUMENT TYPE: Journal CA Section: 65 (General Physical Chemistry) Section cross-reference(s): 67, 73 The equil. structures, vibrational spectra, and heats of formation for CH_3OCl and CH_3ClO have been estd. using high levels of ab initio MO theory. The lowest energy isomer is found to be CH_3OCl , and its heat of formation is estd. to be $-13.5 - 2 \text{ kcal mol}^{-1}$, in good agreement with bond additivity ests. Results for the CH_3ClO isomer are presented for the first time, and it is found to be $40.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ higher in energy relative to CH_3OCl .

F: CH3OCl

1999

P: 3

131:9855 An ab initio study of the structures and energetics of CH3OCl and CH3ClO. Francisco, Joseph S. (Department of Chemistry and Department of Earth and Atmospheric Sciences, Purdue University, West Lafayette, IN 47907-1393, USA). Int. J. Quantum Chem., 73(1), 29-35 (English) 1999 John Wiley & Sons, Inc. CODEN: IJQCB2. ISSN: 0020-7608. DOCUMENT TYPE: Journal CA Section: 65 (General Physical Chemistry) Section cross-reference(s): 67, 73 The equil. structures, vibrational spectra, and heats of formation for CH3OCl and CH3ClO have been estd. using high levels of ab initio MO theory. The lowest energy isomer is found to be CH3OCl, and



C.A. 2000

its heat of formation is estd. to be -13.5 ± 2 kcal mol⁻¹, in good agreement with bond additivity ests. Results for the CH₃ClO isomer are presented for the first time, and it is found to be 40.5 kcal mol⁻¹ higher in energy relative to CH₃OCl.



F: CH3OC1 CH3ClO

P: 3

1999

131:9855 An ab initio study of the structures and energetics of CH3OC1 and CH3ClO. Francisco, Joseph S. (Department of Chemistry and Department of Earth and Atmospheric Sciences, Purdue University, West Lafayette, IN 47907-1393, USA). Int. J. Quantum Chem., 73(1), 29-35 (English) 1999
~~Int. J. Quantum Chem.~~ The equil. structures, vibrational spectra, and heats of formation for CH3OC1 and CH3ClO have been estd. using high levels

C.A. 2000

of ab initio MO theory. The lowest energy isomer is found to be CH_3OCl , and its heat of formation is estd. to be -13.5 ± 2 kcal mol $^{-1}$, in good agreement with bond additivity ests. Results for the CH_3ClO isomer are presented for the first time, and it is found to be 40.5 kcal mol $^{-1}$ higher in energy relative to CH_3OCl .