

C_2ClH_5O

4757-12

1949

CH₃OCH₂Cl, CH₂ClOCH₂Cl (mol.str.)

Katayama M., Morino J.

R epts.Radiation Chem.Research
Inst.,Tokyo Univ., 1949, N4, 1-2

Raman spectra of...

J



C₂ClH₅O

C_2H_5ClOH Книга Shimanouchi 1951.
есть у Ивана

Mizushima S, Shimanouchi T.

Miyazawa T, Abe K,
Yasumi M.

J. Chem. Phys, 1951, 19 (12)

1977-78

Internal Rotation in C_2H_5ClOH

1246-11

1953

Vi (ClCH₂Cl, BrCH₂Br, ClH₂CCH₂Cl,
BrH₂.CCH₂Br, ClH₂CCH₂OH, CH₃CH₂OH,
CH₃CH₂Cl, CH₃.CH₂Br)

Mizushima S., Schimanouchi T.,
Nakagawa J., Miyake A.

J.Chem.Phys., 1953, 21, N 2,
215-219 (mm.)

The configurations of rotational

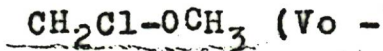
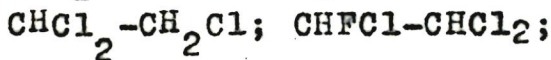
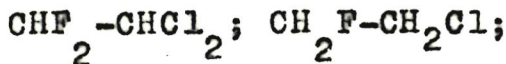
PX., 1954, N 4, 15939

to

C₂CClH₅O

4860 - IV

1955



Di Giacomo A., Smyth C.P.

J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, N5,
1361-1364

Dipole moment



J

C_2H_4ClOH

1955

Hakawawa

(Vi)

J. Chem Soc. Japan. Pure
Chem. Sec., 1955, 76 N3,
336-40

(com. $C_2H_4Cl_2$; III)

4752 - 12

1959

C_2H_4ClOH (Vi cūpaeuue)

Mazumder M.

Indian J. Phys., 1959, 33, N 8,
346-356

J

C_2ClH_5O

1960

 $\text{CH}_3\text{OSCH}_2\text{Cl}$ $\text{CH}_3\text{OSCH}_2\text{Br}$

x.1961.12

12Б72. Электронографическое исследование строения молекул монохлор- и монобромдиметилвых эфиров. Акишин П. А., Вилков Л. В., Соколова Н. П. «Изв. Сибирск. отд. АН СССР», 1960, № 5, 59—65.— Электронографически исследовано строение молекул $\text{CH}_3\text{OSCH}_2\text{Cl}$ (I) и $\text{CH}_3\text{OSCH}_2\text{Br}$ (II). Расшифровка электронограмм производилась на основе визуальной оценки относительных интенсивностей и визуального измерения диаметров дифракционных колец методом радиального распределения и последовательных приближений. Получены следующие значения межатомных расстояний (А) и углов: I, C—H 1,10; C—O $1,42 \pm 0,03$; C—Cl $1,87 \pm 0,02$; $\angle \text{ClCO}$ $109,5^\circ \pm 2^\circ$, $\angle \text{COC}$ $113^\circ \pm 3^\circ$, угол между плоскостями ClOC и COC φ $76^\circ \pm 5^\circ$ (гош-форма); II, C—H 1,10 (принято); C—O $1,41 \pm 0,03$; C—Br $2,02 \pm 0,02$; $\angle \text{BrCO}$ $109^\circ \pm 2^\circ$, $\angle \text{COC}$ $113^\circ \pm 4^\circ$; φ $77^\circ \pm 7^\circ$ (гош-форма); в парах II присутствует также транс-форма, причем соотношение кол-в гош- и транс-форм составляет приблизительно 3:1. В I и II обнаружено резкое увеличение межатомных расстояний C—X (X = Cl, Br) по сравнению со средними значениями, характерными для связей C—X тетраэдрич. типа в молекулах галогенопроизводных углеводородов.

В. Спиридонов

Отмеч 1177

1965

IV-4-242

 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ CH_3Cl

ср.семе

Electron diffraction by gases-molecular structure of monochlorodimethyl ether. M. C. Planje, L. H. Toneman, and G. Dallinga (Koninkl.-Shell Lab., Amsterdam). *Rec. Trav. Chim.* 84(2), 232-40(1965)(Eng). The structure of MeOCH_2Cl was reinvestigated by electron diffraction of the vapor phase. The radicals ClCH_2 and CH_3 have restricted rotation; the Cl is in the gauche position with regard to the O-C bond. The C-Cl bond length of 1.81 Å. is larger than in the chloroalkanes. The C-O-C bond has a dihedral angle of 74° . The bond between the chloromethyl C and the O has a length of 1.368 Å., which is lower than in aliphatic ethers. S. G. Zipp

+2

C.A. 1965.62.11

125539

7



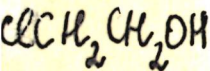
1967

(109738h) The infrared spectra and structure of β -haloethanol molecules. E. Wyn Jones and W. J. Orville-Thomas (Univ. Salford, Engl.). *J. Mol. Struct.* 1(1), 79-89(1967)(Eng). The ir spectra of various $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{or F}$) in the liq., soln. (CCl_4 or CS_2), and vapor phases, the spectra of partially deuterated OH-OD mixt., and the liq. and soln. spectra of the iodo deriv. were examd. Frequency assignment shows that the chloro, iodo, and bromo derivs. exist as rotational isomers with the gauche conformer being the more stable owing to an internal H bond. This bond stabilizes the gauche form of the fluoro deriv. to such an extent that there is no conclusive evidence for the occurrence of a trans form. No doubling of any bond was observed, indicating that if the trans form exists, it must be to a very small extent, while the equil. const. for 2-fluoroethanol at 28° is 0.197, calcd. from the Gibbs free-energy value in soln. CDJN

H.K. Chae

C.A. 1968. 68. 24





1967

8 Д360. ИК-спектры и структура молекул $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. W y n — Jones E., Orville — Thomas W. J. The IR spectra and structure of $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ molecules. «J. Molec. Struct.», 1967, 1, № 1, 79—89 (англ.)

Исследованы ИК-спектры $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) в парообразном и жидком состояниях, а также в растворах. Отнесение колебаний позволило сделать вывод, что хлор-, бром- и йодпроизводные существуют в виде вращательных изомеров, причем *гош*-форма наиболее стабильна благодаря внутримолекулярной водородной связи. В случае фторпроизводного установлено наличие только *гош*-формы. Библ. 7.

оп. 1968. 8Д



$CH_3CH_2CH_2OH$

М.В. Вранц.
спектр

X. 1970. 24

1970
24 B210. Микроволновые спектры и внутримолекулярная водородная связь в 2-галогенэтанолах. Молекулярная структура и константы квадрупольного взаимодействия для 2-хлорэтанола и 2-бромэтанола. Azrak Raymond G., Wilson E. Bright. Microwave spectra and intramolecular hydrogen bonding in the 2-haloethanols molecular structure and quadrupole coupling constants for 2-chloroethanol and 2-bromoethanol. «J. Chem. Phys.», 1970, 52, № 10, 5299—5316 (англ.)

Исследованы МВ-вращательные спектры 9 изотопич. разновидностей молекул 2-хлорэтанола (I) и 4 изотопич. разновидностей молекулы 2-бромэтанола (II) в основном I, II и четырех возбужденных I колебательных состояниях в области $\sim 9000-40\,000$ МГц ($J_{\max} \approx 30$). Приведены определенные из МВ-спектров вращательные постоянные A, B, C и 5 постоянных центробежного растяжения. В обоих случаях I, II обнаружено присутствие только *gauche*-форм. Определены

+1

W

геометрич. параметры этих *гош*-форм, а также кон-
станты квадрупольного взаимодействия для изотопич.
разновидностей I и II. Распределение заряда вблизи
атома NaI близко к распределению для соотв-щих этил-
галогенидов, т. е. влияние образования связи $H...X$
мало. Дано отнесение возбужденных колебательных со-
стояний I: крут. кол. $C-C$ ($\nu_T = 1,55 \pm 15 \text{ см}^{-1}$), крут.
кол. $C-C$ ($\nu_T = 2,300 \pm 40 \text{ см}^{-1}$) деф. кол. $CCCl$ ($\nu_1 =$
 $= 1,310 \pm 30 \text{ см}^{-1}$); и крут. кол. $C-O$ ($\nu_2 = 1, \sim 350 \text{ см}^{-1}$).
Обсуждены относит. силы $H-NaI$ и $D-NaI$ взаимодей-
ствий. Взаимодействие $H...NaI$ в I, II носит преиму-
щественно чисто электростатич. характер типа диполь-
дипольного взаимодействия между нормальными свя-
зями $O-H$ и $C-H$.
А. П. Александров

1970

$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$

11 Д598. Микроволновые спектры и внутримолекулярные водородные связи в 2-галогэтаноллах. Молекулярная структура и постоянные квадрупольного взаимодействия связи для 2-хлорэтанола и 2-бромэтанола. Azrak Raymond G., Wilson E. Bright. Micro-wave spectra and intramolecular hydrogen-bonding in the 2-haloethanols molecular structure and quadrupole coupling constants for 2-chloroethanol and 2-bromoethanol. «J. Chem. Phys.», 1970, 52, № 10, 5299—5316 (англ.)

Исследование микроволн. спектров *гош*-форм изотопич. молекул 2-хлорэтанола (ХЭ) и 2-бромэтанола (БЭ) позволило установить молекулярную структуру этих молекул. Минимальной потенциальной энергией обладает структура с максимально приближенными атомами Н и Х, т. е. *гош-гош*-форма с двухгранным уг-

исслед.
св-во.

09. 1970. 11Д

лом (ССХ—СОН) $\sim 60^\circ$. Угол (ССХ—ССО) составляет для Cl— $63,2^\circ$, Br— $64,2^\circ$, F— $72,2^\circ$. Связи ОН ($\sim 1,5 \text{ \AA}$) и ССl почти параллельны. Расстояние О...Х близко к сумме ван-дер-ваальсовских радиусов, Н...Х — на $\sim 0,5 \text{ \AA}$ меньше ее. Постоянные квадрупольного взаимодействия ($\chi_{zz} = -70 \text{ мгц}$, $\eta_b = 0,02$, $\theta_z = 20'$ для Cl) указывают на близость распределения зарядов в окрестностях галогенных атомов к распределению в этилгаллидах. Обнаружено Н—Х-взаимодействие диполь-дипольного типа.

В. Л. С.

1970



20201b) Microwave spectra and intramolecular hydrogen bonding in the 2-haloethanols: molecular structure and quadrupole coupling constants for 2-chloroethanol and 2-bromoethanol. Azrak, Raymond G.; Wilson, Edgar Bright, Jr. (Mallinckrodt Chem. Lab., Harvard Univ., Cambridge, Mass.). *J. Chem. Phys.* 1970, 52(10), 5299-316 (Eng). A proposed intramol. H bond in the 2-haloethanols has been investigated with anal. of the microwave spectra of 2-chloroethanol and 2-bromoethanol. For each mol., only a form gauche about the C-C bond has been observed. For the chloro compd. nine isotopic species have been studied to yield the mol. coordinates of the Cl, O, hydroxyl H, and C atoms, and thus a mol. structure. For bromoethanol a mol. structure has been found based on the coordinates of the Br and hydroxyl H atoms. Principal structural conclusions are that, of the probable rotameric forms, the lowest energy form is the one allowing close approach of H and halogen, namely the gauche-gauche for dihedral angles (CCX)(COH) close to 60° . The O-H bond length in chloroethanol is 1.008 Å, about .5% longer than in EtOH. The H...X distance is ~ 0.5 Å less than

u. b. v. p. a. y.
чекір

C. A. 1970-73. 4



the sum of the atom van der Waals radii for $X = \text{Cl}, \text{Br}$. The $\text{O}\dots\text{X}$ distance is approx. equal to the sum of the van der Waals radii. The $(\text{CCX})-(\text{CCO})$ dihedral angles are quite similar ($63.2^\circ, 64.2^\circ$, resp., for $X = \text{Cl}, \text{Br}$ vs. 72.2° for $X = \text{F}$). The OH and CCl bonds are nearly parallel. The quadrupole coupling consts. of the Cl nucleus have been detd. from anal. of fortuitous 2nd-order effects: $\chi_{zz} = -70.0 \pm 2 \text{ MHz}$, $\eta_b = +0.02 \pm 0.03$, $\theta_z = 20' \pm 20'$. Approx. coupling consts. have been detd. for 2-bromoethanol. These quadrupole data reveal that the charge distribution in the vicinity of the halogen atom is similar to that in the corresponding ethyl halide, despite the $\text{H}\dots\text{X}$ interaction. Vibrationally excited states for 2-chloroethanol have been assigned to the $\text{C}-\text{C}$ torsion (155 cm^{-1}), the $\angle \text{CCCl}$ bend (310 cm^{-1}), and the $\text{C}-\text{O}$ torsion (350 cm^{-1}). The relative strengths of the H -halogen and D -halogen interactions have been considered. These results clearly indicate a H -halogen interaction in the 2-haloethanols and strongly suggest that this interaction is electrostatic in nature, possibly of the dipole-dipole type.

RCJQ

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

1971

ном.
стр.

1/8 Б123. Конформационный анализ. Структура, состав, разница энергии и энтропии транс-гош-конформеров этиленхлоргидрина, определенные методом электронографии. Almenningen A., Bastiansen O., Fernholt L., Hedberg Kenneth. Conformational analysis. The structure, composition, and trans-gauche energy and entropy differences for ethylene chlorohydrin as determined by electron diffraction. «Acta chem. scand.», 1971, 25, № 6, 1946—1958 (англ.)

Методом газовой электронографии изучена структура молекулы этиленхлоргидрина. Установлено, что при 200° содержание транс-конформации 15—25%, а при 37° менее 10%. Это приводит к след. оценке разницы транс-гош-энергии $E_T - E_G = 2,6 (+1,9 - 0,8)$ ккал/моль и эн-

X. 1972.8

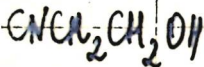
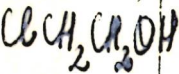
тропии $S_T - S_G = 3,6 (+2,5 - 1,8)$ э. е. Грубая оценка энергии водородной связи $O \dots Cl$ составляет $3,8 (+2,0 - 1,0)$ ккал/моль. Найдены след. значения межъядерных расстояний (А): $\langle C-C, O \rangle$ (среднее из длин связей $C-C$ и $C-O$) $1,45_9$ (0,015), $\Delta(C-C, O)$ (разница в длинах этих связей) $0,10$ (0,02), $C-C$ $1,51_6$ (0,02), $C-O$ $1,41_6$ (0,02), $\langle C, O-H \rangle$ (среднее из длин связей $C-H$ и $O-H$) $1,08_2$ (0,010), $\Delta(C, O-H)$ (разница в длинах этих связей) $0,10$ А (принято), $C-H$ $1,10_7$, $O-H$ $1,00_7$, $C-Cl$ $1,80_2$ (0,013); углов: $CCCl$ $110,6$ (2,1)°, CCO $111,8$ (3,2)°, HCH 108° (принято), двугранный угол между плоскостями $CCCl$ и CCO составляет $60,6$ (3,9)° при $37^\circ C$ и $70,2$ (2,0)° при $200^\circ C$; среднеквадратичных амплитуд колебаний (А): $u(C-C) = u(C-O) = 0,060$ (0,017), $u(C-H) = u(O-H) + 0,02 = 0,093$ (0,012), $u(C-Cl) = 0,057$ (0,004), $u(C \dots Cl) = 0,076$ (0,027), $u(C \dots O) = 0,086$ (0,014), $u(O \dots Cl) = 0,125$ (0,015) при $37^\circ C$ и $0,170$ (0,019) при 200° .

В. Спиридонов

C_2H_4ClOH ; C_2H_4BrOH (Di, ΔE) 1972
(24) (24) /Bp XIV 4547

Kastha G. S., Roy S. B., Nandy
S. K., Indian J. Phys., 1972,
46, N7, 293-99

ЕСТЬ ОРИГИН.



(V:)

105869n Infrared studies on rotational isomerism. VI. Normal-coordinate analysis of 2-chloro-, 2-bromo-, and 2-cyano-ethanol. Giguere, Paul A.; Schneider, Michel (Dep. Chim., Univ. Laval, Quebec, Que.). *Can. J. Chem.* 1972, 50(2), 152-61 (Eng). A normal-coordinate anal. of 3 substituted ethanol mols. $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (where $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{or CN}$) was carried out by using the simple valence force field model, and a computer program of Schacht-schneider translated into Fortran language by Brooks. The effect of internal H bonding was studied by adding one extra symmetry coordinate, $\text{H}\dots\text{X}$ (2, $\text{H}\dots\text{C}$ and $\text{H}\dots\text{N}$, in the case of $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$). The corresponding force consts. show a good correlation with the H bond strengths. Most of the other force consts. maintain the same value in the gauche and the trans rotamers. In general the calcd. fundamental frequencies agree closely with the obsd. ones. The potential energy distribution confirms the extensive coupling between certain vibrations; particularly the skeleton stretching and the CH_2 twisting and rocking. Only the C-X stretching and the skeleton bending vibrations are strongly affected by rotational isomerism.

1876

C.A. 1972. 76. 18

41017.4542

Ch, TC

(список)
8940
СССН₂ОСН₃ м.б. список

1974

*4-6982

Hayashi Michiro, Kuwada Kazumori, Imaiishi
Hisae. The microwave spectra of halo-
methyl-methylethers. "Chem. Lett.",
1974, N 8, 913-918
(англ.)

0213 пик

178 179

ВИНИТИ

41211.1853

TC, Ph, Ch

 C_2H_5OCl

41125

02

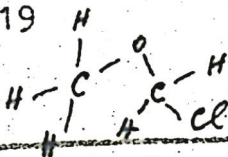
1974

4-7589

Ikeda Tatsuya, Curl R.F., Jr, Karlsson
Hasse. Microwave spectrum of chloromethyl
methyl ether.

"J. Mol. Spectrosc.", 1974, 53, N 1, 101-

119



(англ.)

0255 цик

XIV-6110

231 235 0 247

ВИНИТИ

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

* 4-7589

1974

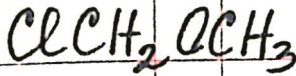
З Д574. Микроволновый спектр хлорметилметило-
вого эфира. Ikeda Tatsuya, Sugi R. F., Jr,
Karlsson Hasse. Microwave spectrum of chloro-
methyl methyl ether. «J. Mol. Spectrosc.», 1974, 53,
№ 1, 101—119 (англ.)

В диапазоне 12,4—40 Гц измерен микроволн. спектр
молекулы $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ (I). Идентифицированы линии
вращательных переходов типа a и c молекулы I —
 ^{35}Cl в основном колебательном состоянии и в первых
возбужденных состояниях крутильных колебаний ме-
тильной и хлорметильной групп, а также некоторые ли-
нии молекулы I — ^{37}Cl в основном состоянии. Опреде-
лены значения вращательных и центробежных посто-
янных и постоянных квадрупольной связи ядра хлора.
По величине расщепления A—E найден барьер внут-
реннего вращения метильной группы в I. Показано,
что I имеет *gash*-форму.

М. Р. Алиев

(м.п.;
спектр)

Ф. 1975
N 3



1974

м.п.,
геометр.

5 Д606. Микроволновый спектр, структура и тензор постоянных квадрупольной связи хлорметилметилэфира. Imaishi Hisae. The microwave spectrum, structure and quadrupole coupling constant tensor of chloromethylemethylether. «J. Sci. Hiroshima Univ.», 1974, A38, № 1, 33—50 (англ.)

В диапазоне 8,4—36 Гц измерены микроволн. спектры молекул $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$, $\text{ClCD}_2\text{OCH}_3$ и $\text{ClCH}_2\text{OCD}_3$ и их ^{37}Cl -замещенных в естественном содержании. Идентифицированы линии вращательных переходов основных колебательных состояний и квадрупольная сверх-



99. 1975. №5

тонкая структура линий. Определены значения вращательных постоянных и компонентов тензора квадрупольной связи ядра хлора. Вычислены параметры r_s -структуры хлорметилметилэфира: $C-Cl=1,788$ Å, $CH_2-O=1,410$ Å, $ClCO=111^\circ$, $OCH=111^\circ$, $ClCH=106^\circ$, $COC=111,5^\circ$ (молекула имеет гошформу с диэдрич. углом $70,5^\circ$). Верхний предел барьера внутреннего вращения оценен в $2,5$ ккал/моль. М. Р. Алиев

CCl_3OCH_3

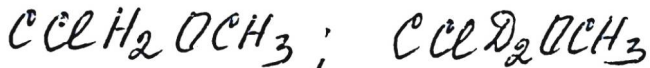
(м.и.)

x 1975 N10.

10 Б255. Микроволновый спектр, структура и тензор постоянных квадрупольного взаимодействия хлорметилметилового эфира. Imaishi Hisae. The microwave spectrum, structure and quadrupole coupling constant tensor of chloromethylemethylether. «J. Sci. Hiroshima Univ.», 1974, A38, № 1, 33—50 (англ.)

Изучены МВ-спектры шести изотопических образцов хлорметилметилового эфира, ^{35}Cl , ^{37}Cl и дейтерированных, в области частот от 8,4 до 36 ГГц при т-ре сухого льда. Для всех образцов определены вращательные постоянные и моменты инерции, для нормального образца вращательные постоянные в МГц: $A=14233,407 \pm 0,531$, $B=3481,430 \pm 0,170$, $C=3032,845 \pm 0,199$. Из анализа сверхтонкой структуры определены для всех образцов постоянные квадрупольного взаимодействия, для нормального образца: $\chi_{aa}=-27,0 \pm 2,9$, $\chi_{bb}=-3,3$, $\chi_{cc}=-30,3$. При ряде предположений выполнены модельные расчеты молек. структуры и результаты сопоставлены с полученными МВ-данными. Предложена модель, к-рая дает относительно лучшие результаты. Установлено, что молекула принадлежит гош-форме с двугранным углом $70^\circ 30'$. Обсуждены характеристики тензора постоянных квадрупольного взаимодействия молекулы относительно связи C—Cl.

С. Н. Мурзин



1975

20 Б159. Влияние растворителей на валентное колебание C—Cl хлорметилметилового эфира. Imaishi Hisae. Solvent effect of the C—Cl stretching vibration of chloromethylmethylether. «J. Sci. Hiroshima Univ.», 1975, A39, № 3, 337—355 (англ.)

Измерены ИК- и КР-спектры $\text{CClH}_2\text{OCH}_3$ (I) и его дейтероаналогов $\text{CClD}_2\text{OCH}_3$ и ClCH_2CD_3 в жидк. и газ. состоянии в области $200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Выполнено отношение наблюдаемых полос и рассчитаны частоты нормальных колебаний с использованием силового поля Юри—Брэдли с 22 коэф. Частоты вал. кол. $\nu(\text{C—Cl})$ заметно зависят от р-рителя (в газе 679 см^{-1} , в жид-

И.К., КР
спектры
(Vi)

1975-11/1

X, 1976, №21

кости 645, тв. состояний 633, н-гептане 663,5, н-гексане 662,5, сероуглероде 654, трихлорэтилене 652, толуоле 654, о-ксилоле 654, м-ксилоле 654, ацетонитриле 642,5, ацетоне 642); между смещениями $\Delta\nu(\text{C—Cl})$ и величинами $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ наблюдается удовлетворительная линейная зависимость, из которой выпадают точки для ароматич. р-рителей. Построены корреляции между $\Delta\nu(\text{C—Cl})$ I и $\Delta\nu(\text{C—Cl})$ метилхлорида и цис-дихлорэтилена в одних и тех же р-рителях и обсуждены факторы, влияющие на сдвиги $\Delta\nu(\text{C—Cl})$ (диэлектрич. постоянная и диполь-дипольные взаимодействия). Измерены также хим. сдвиги протонов CH_2 и CH_3 I в спектрах ПМР в различных растворителях. Б. В. Рассадин

60510.9026

Ch, TC

96615

(температура)
 $\text{CH}_2\text{ClOCH}_3$

1976

*4-12847

Weck-Ardalan Z.de. Lucken E.A.C.,
Weber J. Nuclear quadrupole resonance
and stereochemistry. V. CNDO studies.
"J. Mol. Struct.", 1976, 32, N 1, 101-
110 (англ.)

0616 ЛБК

589 5906.02

ВИНИТИ

C_2H_5OCl

ВФ-ХIV-9473

1978

22 Б266. Микроволновый спектр этилгипохлорита. Suenram, R. D., Lovas F. J., Johnson D. R. Microwave spectrum of ethyl hypochlorite. «J. Mol. Spectrosc.», 1978, 69, № 3, 458—472 (англ.)

Измерены в области частот 20—60 ГГц МВ-спектры двух изотопич. образцов этилгипохлорита $C_2H_5O^{35}Cl$ (I) и $C_2H_5O^{37}Cl$ (II) в основном колебательном состоянии и I в низшем возбужденном колебательном состоянии. Этилгипохлорит синтезирован в волноводе как продукт р-ции между хлоринитратом и этанолом. Анализ спектров выполнен с учетом квадрупольного взаимодействия. Для II в основном состоянии и I в возбужденном состоянии использовано приближение жесткого волчка, для I в основном состоянии учтено кватричное центробежное искажение. В основном состоянии вращательные постоянные I равны (МГц) $A=31582,01$ (7), $B=2691,084$ (10), $C=2560,916$ (8), а постоянные центробежного искажения (кГц) $\tau_1=1,3$ (4,6), $\tau_2=-1,13$ (48), $\tau_3=450$ (80), $\tau_{aaaa}=-577$ (90), $\tau_{bbbb}=-1,77$ (20), $\tau_{cccc}=-1,37$ (19). Постоянные ^{35}Cl -ядерного квадруполь-

М.П.

00-1978, 1022

ного взаимодействия равны (Мгц) $\chi_{aa} = -93,96 (62)$,
 $\chi_{bb} = 35,76 (39)$, $\chi_{cc} = 58,20 (28)$. По эффекту Штарка
2-го порядка определены компоненты дипольного мо-
мента I $\mu_a = 1,632 (10) D$, $\mu_b = 1,097 (5) D$ и полный
дипольный момент $\mu = 1,97 (1) D$. Для низшего колеба-
тельного состояния получено значение частоты 125
 $(23) \text{ см}^{-1}$, к-рое отнесено к торсионному колебанию
около связи C—O. На основе полученных данных опре-
делена возможная структура I. С. Н. Мурзин

C_2H_5OCl

BP-XIV-9473 1978

kb. mex.
fact

88:143693f Microwave spectrum of ethyl hypochlorite. Suenram, R. D.; Lovas, F. J.; Johnson, D. R. (Natl. Bur. Stand., Washington, D. C.). *J. Mol. Spectrosc.* 1978, 69(3), 458-72 (Eng). The microwave spectrum of EtOCl was analyzed in detail in the region of 20-60 GHz. Obsd. transitions for EtO³⁵Cl in the ground state were fit to a Hamiltonian model which includes p^4 centrifugal distortion terms. The lowest vibrationally excited state of EtO³⁵Cl and the ground state and lowest vibrationally excited state of EtO³⁷Cl were analyzed with a rigid rotor model. This lowest vibrational mode lies at 125 ± 23 cm^{-1} and is most likely the torsional motion about the C-O bond. The dipole moment was measured and had 2 nonzero components; $\mu_a = 1.623 \pm 0.010$ D, $\mu_b = 1.097 \pm 0.005$ D. No $A-E$ torsional splittings were obsd. in either the ground state or the $v = 1$ state implying a lower limit for the barrier to internal rotation of ~ 3.0 kcal/mol. EtOCl was synthesized in the waveguide by the reaction of ClNO₂ with EtOH.

C.A. 1978, 82 N20

C_2H_5OCl

ВВ-ХИВ-9473

1978

10 Д388. Микроволновый спектр этилгипохлорита. Suenram R. D., Lovas F. J., Johnson D. R. Microwave spectrum of ethyl hypochlorite. «J. Mol. Spectrosc.», 1978, 69, № 3, 458—472 (англ.)

В диапазоне 20—60 ГГц измерены микроволн. спектры молекул C_2H_5OCl ^{35,37}, полученных непосредственно в волноводе при реакции этанола с хлорнитратом. Идентифицированы линии вращательных переходов с $J \leq 25$ основного колебательного состояния и первого возбужденного состояния крутильного колебания вокруг связи CO (с частотой 125 см^{-1}), а также квадрупольная сверхтонкая структура линий. Определены значения вращательных и квартичных центробежных постоянных

и дипольного момента ($\mu_a = 1,623$, $\mu_b = 1,097$ ед. Дебая).
М. Р. Алиев

м. в.
спектр.

ср, 1978, №10

$\text{C}^2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

оптмиса 8418

1979

1 Д430. Микроволновый спектр, структура и барьер внутреннего вращения хлорметилметилэфира. Microwave spectrum, structure, and internal rotation of chloromethylmethylether. Hayashi Michiro, Kato Higo shi. «J. Mol. Spectrosc.», 1979, 76, № 1—3, 412—429 (англ.)

В диапазоне 8—40 ГГц измерены микроволн. спектры 22 изотопич. разновидностей молекулы $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ (I). Идентифицированы линии вращательных переходов и их квадрупольная сверхтонкая структура в основном состоянии и в первых возбужденных состояниях крутильных колебаний групп CH_3 и CH_2Cl . Определены значения вращательных постоянных и барьера внутреннего вращения метильной группы. Вычислены структурные r_s -параметры молекулы I. М. Р. Алиев

М. П.

Р. 1080. N1

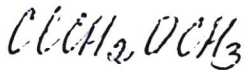
1970

$$C_2H_2OCH_3$$

91: 65545e Microwave spectrum, structure, and internal rotation of chloromethyl methyl ether. Hayashi, Michiro; Kato, Hiroshi (Fac. Sci., Hiroshima Univ., Hiroshima, Japan 730). *J. Mol. Spectrosc.* 1979, 76, 412-29 (Eng). Microwave spectra of ClCH_2OMe and its 21 isotopically substituted species were measured. The r_s structure of this mol. was detd. from the obsd. moments of inertia under several assumptions which were necessary to avoid the use of unreliable r_s coordinate values. Structural parameters obtained for this mol. are roughly close to those reported by T. Ikeda et al. (1974). However, 1 of 3 CH bond lengths for the Me group exhibits a remarkably high value (1.130 Å). From the structure obtained, the barrier to internal rotation of the Me group was calcd. taking into account the coupling effect with the skeletal torsion.

4, 17.

C.A. 1949, 51, N8



м.д; 110

2/980. N2

Оттиски 8418 1979

2 Б311. Микроволновый спектр, структура и внутреннее вращение в хлорметилметилом эфире. На-
yashi Michio, Kato Hiroshi. Microwave spect-
rum, structure, and internal rotation of chloromethyl-
methylether. «J. Mol. Spectrosc.», 1979, 76, № 1—3,
412—429 (англ.)

Измерены в области частот 8,5—34,0 ГГц МВ-спект-
ры хлорметилметилового эфира, $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ (I), и его
21 D-, ^{13}C - и ^{37}Cl -изотопных замещенных в основном
колебательном состоянии. Анализ спектров выполнен с
учетом эффектов центробежного искажения и квадрупо-
льного взаимодействия. Для I вращательные посто-
янные равны (в МГц) $A=14233,21$ (II), $B=3481,57$ (3),
 $C=3032,84$ (4), постоянные центробежного искажения

равны (кгц) $d_J = 21(7)$, $d_{JK} = -2,0(4)$ и постоянные ^{35}Cl -ядерного квадрупольного взаимодействия, равны (в Мгц) $\chi_{aa} = -26,6(39)$, $\chi_{bb} - \chi_{cc} = -33,3(28)$. Для всех молекул определены главные моменты инерции и дефекты инерции. При ряде допущений вычислена возможная структура I. Эти данные использованы для расчета параметров внутреннего вращения метильной группы. Высота барьера внутреннего вращения равна $V_3 = 1819(95)$ кал/моль. Полученные структурные параметры и параметры внутреннего вращения хорошо согласуются с известными данными.

С. Н. Мурзин

C_3H_5OCl

1979

2 Д444. Микроволновые спектры и конформации хлорметилоксирана. Цис- и гош-2-формы. The microwave spectra and conformations of chloromethyl oxirane cis and gauche-2 forms. Mohammadi M. A., Brooks W. V. F. «J. Mol. Spectrosc.», 1979, 78, № 1, 89—94 (англ.)

Исследованы микроволн. спектры двух конформаций молекулы C_3H_5OCl . Определены вращательные постоянные для гош-2-формы. И. Б.

М. В. Савицкий

Ф-1580.112

$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ common 7700 1979

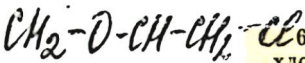
nb. max.
facts

Jaffrey G. A.; et al

J. Amer. Chem. Soc.

1979, 101(4), 820-25

1979



Б211. Микроволновые спектры и конформации хлорметилоксирана цис- и гош-2 формы. Mohammedi M. A., Brooks W. V. F. The microwave spectra and conformations of chloromethyl oxirane. Cis and gauche-2 Forms. «J. Mol. Spectrosc.», 1979, 78, № 1, 89—94 (англ.)

м. в. спектр
м. п.

Измерены в области частот 8—40 ГГц МВ-спектры двух конформеров хлорметилоксирана, ($CH_2-O-CH-CH_2-Cl$): гош-2-формы (I) с транс-положением атома хлора по отношению к атому кислорода и цис-формы (II) с атомом хлора в цис-положении по отношению к кольцу. Анализ спектров выполнен с учетом центробежного искажения. Для I и II, соответственно, вращательные постоянные равны (Мгц) $A=12739,351$ (87) и $8378,665$ (23), $B=2066,829$ (9) и $2840,666$ (9), $C=1881,486$ (9) и $2510,554$ (9) и постоянные центробежного искажения — (в кгц) $\Delta_{JK}=5,2$ (4) и $-0,9$ (1), $\Delta_K=4772$ (25) и 191 (2), $\delta_K=-0,8$ (3) и $3,98$ (7). Полученные данные использованы для определения возможной структуры обоих конформеров. С. Н. Мурзин

α1980. N6



1980

20 Б251. Взаимодействие крутильных колебаний в 2-галогидэтанолх: данные инфракрасных спектров, результаты неэмпирического квантовохимического расчета и обработка двухмерной модели. Meyer R., Perttälä M. Torsional interaction in 2-haloethanols: infrared data, ab initio results and treatment of a two-dimensional model. «J. Mol. Struct.», 1980, 64, 1—13 (англ.)

Измерены ИК-спектры газ. 2-галогидэтанолов $\text{XCH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ [$\text{X}=\text{Cl}$ (I), Br (II), I (III)] и $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{OD}$ (IV). Полоса в спектрах I—IV в области $344-325 \text{ см}^{-1}$ расщеплена. Компоненты расщепления отнесены к крут. вал. вокруг связи $\text{C}-\text{O}$ с возбуждением низкочастотного ($148-154 \text{ см}^{-1}$) крут. кол. вокруг связи $\text{C}-\text{C}$. Взаимодействие крут. колебаний обусловлено наличием внутримолекулярной H -связи $\text{CX}\dots\text{HO}$. Величина расщепления и частота крут. кол. уменьшаются в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, что связано с ослаблением H -связи в этом ряду. Выполнен неэмпирич. квантовохим. расчет ядерных конфигураций молекул I и $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (V). Для V наиболее выгодна цис-цис-конформация.

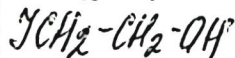
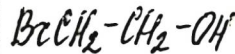
2;
молекул.
геометрии

☒ (13)

8056
9408
Синтез

РЖХ N20

для I — Gg' -конформация, в к-рой $\alpha_{CO} = \pm 60^\circ$, $\alpha_{CC} = \pm 30^\circ$ (α_{CO} — угол между связями OH и CO, α_{CC} — угол между связями CO и CCl). Построена потенц. поверхность крут. кол. молекул I и V для двух степеней свободы (α_{CO} , α_{CC}). Относительно малые коррекции необходимо внести в потенц. функцию, чтобы достигнуть хорошего согласия рассчитанных и эксперим. частот крут. кол. вокруг связи C—O и наблюдаемой величины расщепления этого колебания. И. А. Гарбузова



кв. мех.
расчет
и к. спектры

(+2) $\boxtimes$

Ф 1980 ~ 10

10 Д362. Взаимодействие крутильных колебаний в 2-галогэтанолах: ИК-спектры, расчет ab initio и рассмотрение двумерной модели. Torsional interaction in 2-haloethanols: infrared data, ab initio results and treatment of a two-dimensional model. Meyer R., Perttälä Matti. «J. Mol. Struct.», 1980, 64, 1—13 (англ.)

Изучены ИК-спектры ($400\text{—}250\text{ см}^{-1}$) газообразных 2-галогэтанолов $\text{XCH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ (I), где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Обнаружено расщепление полос крутильных колебаний гидроксильных групп I, обусловленное ослаблением внутримолекулярных водородных связей при возбуждении. Абс. величина смещения боковых компонент от центра полос убывает в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Выполнен расчет ab initio потенц. поверхности крутильных колебаний I в рамках двумерной модели. Отмечено, что приближение чистых вращательных движений и простых диполь-дипольных $\text{CCl} \dots \text{HO}$ -взаимодействий согласуется с данными эксперимента только путем локальной модификации величин потенц. поверхности с учетом расчетных (ab initio) значений. Показана неадекватность потенц. поверхностей крутильного колебания гидроксильной группы в этаноле и транс-2-хлорэтаноле. Сделан вывод о неэффективности расчета силовых полей I в рамках модели с фиксированными углами и связями. Библ. 22.

И. В. А.

1980

8046

оммис

(EtOCl)
C₂H₅OCl

1981
Colbourne D., et al.

7. Electron Spectrosc.
and Relat Phenom.,
1981, 23, N2-3, 109-117.

(see. CH₃OCl ; III)

$\text{ClH}_2\text{COCH}_3$

[om-24627]

1986

Stølevik R., Bakken P.,

теор.
расчет

J. Mol. Struct., 1986,
145, n3-4, 303-307.

$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COCH}_3$

1991

4.Б1157. Электронографическое исследование структуры и конформации молекулы хлорацетона в газовой фазе. Electron diffraction study of the molecular structure and conformation of gaseous chloroacetone / Shen Quang, Hagen Kolbjørn // J. Phys. Chem.— 1991.— 95, № 20.— С. 7655—7658.— Англ.

Структура и конформация молекулы хлорацетона ($\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COCH}_3$) определены методом газовой электронографии при $T=322\text{K}$. Большинство молекул находится в гош-конформации с углом вращения $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{Cl}$ $\Phi_g=137(7)^\circ$. Только небольшой максимум на потенциальной кривой отличает две эквивалентные гош-формы $V_0=0,2(2)$ ккал/моль. В газе может также

М.П.

Х. 1992, № 4

присутствовать небольшое кол-во цис-конформеров ($\Phi_g=0$), где связь C—Cl проектируется на связь C=O. При уточнении (МНК) была рассчитана мольная доля цис-формы $\alpha=0,05(8)$. Получены след. геометрич. параметры: $r(\text{C—H})=1,109(7)\text{ \AA}$, $r(\text{C=O})=1,216(3)\text{ \AA}$, $r(\text{CHCl—CO})=1,537(18)\text{ \AA}$, $r(\text{CH}_3\text{—CO})=1,507(16)\text{ \AA}$, $r(\text{C—Cl})=1,787(3)\text{ \AA}$, $\angle \text{CH}_2\text{Cl—C=O}=121,5(16)^\circ$, $\angle \text{C—C—C}=119,5(9)^\circ$, $\angle \text{C—C—Cl}=113,7(9)^\circ$, $\angle \text{C}_2\text{—C}_3\text{—H}=110,0^\circ$ (принято), $\angle \text{C}_2\text{—C}_1\text{—H}=107,0(3)^\circ$, $\angle \text{H—C}_1\text{—H}=109,0^\circ$ (принято). Полученные данные сопоставляют с данными по родственным молекулам и с результатами неэмпирич. расчетов. А. Л. Детистова



ИК,
структурн.
параметры,
ab initio

C.A. 1994, 121, N6.

1993
121: 68291t Far-IR spectra, barriers to internal rotation, structural parameters and ab initio calculations of chloromethyl methyl ether. Guirgis, G. A.; van der Veken, B. J.; Liu, Jian; Durig, J. R. (Dyes, Pigment. Org. Div., Miles, Inc. Corp., Charleston, SC 29411 USA). *Spectrochim. Acta, Part A* 1993, 49A(13-14), 1947-65 (Eng). The far-IR spectra from 350 to 50 cm^{-1} of gaseous chloromethyl Me ether, ClCH_2OMe , along with 3 of the D isotopomers, were recorded at a resolu. of 0.10 cm^{-1} . The fundamental asym. torsional and Me torsional modes are extensively mixed and were obsd. at 180 and 133 cm^{-1} , resp. An est. is given for the potential function governing the asym. torsion. From a 1-dimensional model the barrier to internal rotation of the Me moiety is $556 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ($1.59 \pm 0.01 \text{ kcal mol}^{-1}$). Using previously reported rotational consts. for 7 isotopomers, structural parameters are detd. The heavy atom parameters (distances in angstroms angles in degrees) are: $r(\text{C}_1\text{-Cl}) = 1.818 \pm 0.003$; $r(\text{C}_1\text{-O}) = 1.371 \pm 0.004$; $r(\text{C}_2\text{-O}) = 1.430 \pm 0.001$; $\angle\text{ClC}_1\text{O} = 113.01 \pm 0.07$; $\angle\text{C}_1\text{OC}_2 = 114.03 \pm 0.10$ and dihedral $\angle\text{ClC}_1\text{OC}_2 = 70.20 \pm 0.15$. A complete vibrational assignment is given for the $\text{ClCD}_2\text{OCD}_3$ mol. The fundamental vibrational frequencies, barrier to internal rotation and structural parameters which were obtained exptl. are compared with those obtained from ab initio Hartree-Fock calcns. employing the 3-21G* and 6-31G* basis sets along with the 6-31G* basis set with electron correlation at the MP2 level. All of these results are discussed and compared with the corresponding quantities obtained for some similar mols.