

C2 H2D

W-4154

1938

C_2H_2O ($\angle C-C; \angle C=O$)

PCl_3 ($\angle P-Cl; \angle P-S; \angle ClPCL$)

Beach J.Y., Stevenson D.F.

J. Chem. Phys. 1938, 6, 75-80

"The electron-diffraction investigation of the molecular structures of ketene and thiophosphoryl chloride"

10 1

C.A., 1938, 2, 314

10

IV-4153

1950

H₂CCO, HDCCO, D₂CCO (моа. спектр)

Bak B., Knudsen E.S., Madsen E.,
Rastup-Andersen J.

Phys. Rev., 1950, 79, 190

Preliminary analysis of the microwave
spectrum of ketene.

10

CA, 1950, 44, 8775f

IV-4159

1951

H₂C₂O₄, HDC₂O₄, D₂C₂O₄ (We)

Johnson H.R., Strandberg M.W.P.

Mass. Inst. Technol. Research Lab.,
Electronics Tech. Rept. 1951, N 192,
20 pp.

Microwave ...

C₂H₂O

J

C₂H₂O (I)

IV - 4161

1951

Price W.C., Tegan J.P., Walsh A.D.

J. Chem. Soc., 1951, 920-6

The absorption spectrum of ketene in
the far ultraviolet

2

10

C.A., 1951, 6055b

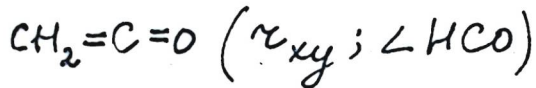
IV-4155 1952
CH₂CO, F₂CO, C₂F₄ (molecular compounds)

Brown T.T., Livingston R. L.

J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 6084-91.

An electron-diffraction investigation of the molecular structures of ketene, carbonyl fluoride, and tetrafluoroethylene

10 4
C.A., 1953, 36356



4150 - $\overline{\text{IV}}$
7166 - $\overline{\text{IV}}$

1953

Arendale W.F., Fletcher W.H.

J. Chem. Phys., 1953, 21, N10, 1898 (anne.)

The geometry of ketene.

2

PJX, 1954, N13, 32034

10

C_2H_2O (2)

IV - 4158

1955

Igarashi M.

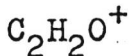
Bull. Chem. Soc. Japan, 1953, 26, 330-1

Reinvestigation of the structure of ethylene
oxide by electron diffraction

2

10

e.g., 1954, 27, 271



514-17

1953

Long F.A., Friedman L.

J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, 11 12,
2837-2840 (*ann.*)

Mass spectra and appearance potentials of ketene monomer and dimer;
relation to structure of dimer

PX., 1955, 51235

10.11

CH₂CO

[Bop-4152-IV]

-1954

Bak B
Andersen F.

Vi
A, B, C -
 $-(F-E^0)/T$

J. Chem. Phys. 22, N6,
1954, 1050-53

Infrared Spectrum of Ketene.



III карт.

IV

4162

1-254

C_2H_2O (vi)

Stone S.A.

J. Chem. Phys., 1954, 22, 925-7

A theoretical evaluation of the normal
frequencies of vibration of the ethylene
oxide molecule

2.

10

C. A., 1954, 12482a

CH_2CO

1955

Мажоринский А.Е.
Успехи химии 1955, 24, 730

Радиоспектроскопия и
строение молекул (обзор
около 1300 страниц) гинетал
данные для углов связи
и межатомные расстояния

см CO.

CH_2CO ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$, β ; ~~ν_{CH} , $\text{A}-\text{B}$~~ ;
 ~~ν_{CH_2} , $\text{A}-\text{B}$~~)

1956

4371-IV

CD_2CO ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) ~~$\text{A}-\text{B}$~~

Arendale W. F., Fletcher W. H.

J. Chem. Phys., 1956, 24, 43, 581-584 (ours).

Some vibration-rotation bands of
ketene.

Pnc X-ray, 1958, 59206

W

3

Керен B.P. - 4151-IV 1957
 Arendale W.F., Fletcher W.K.

J. Chem. Phys., 1957, 26, 793.

CH₂CO μ-парамагнитный спектр Керена и
 CHDCO его гетерогенных буферов.

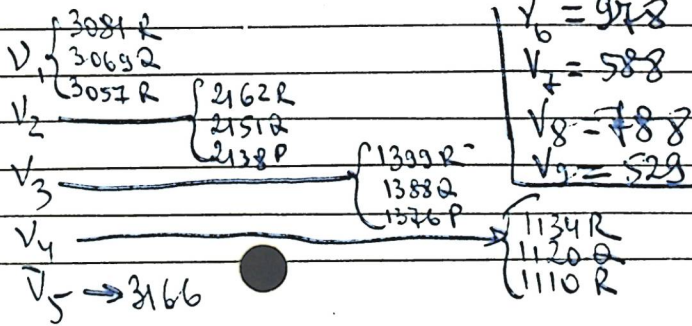
У.к. спектр.

$\angle C-H = 1.44^\circ$

$\angle C=C = 1.35^\circ$

$\angle C=O = 1.74^\circ$

$\gamma = 120^\circ$



Ишловие по сурьянке

$$K_{CH'} = 5,325 \cdot 10^5 \text{ дин см}^{-1}$$

$$K_{CC} = 7,60$$

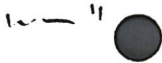
$$K_{CO} = 19,50$$

$$H_{\gamma}' = 0,318$$

$$K_{CO}^{CC} = 2,92$$

$$K_{\gamma}^{CC} = -0,152$$

HCH angle
interaction



C-H stretch.

C-C " — "

C-O " — "

$K_{CH}'' = 5,276$ C-H stretch

$H_{\beta}' = 0,421$ ^{in plane} ^{neum.} CH₂ rocking

$H_{\alpha} = 0,448$ ^{in plane} ^{neum.} C-CO bend

$h_{\beta\alpha}' = 0,061$ interaction

$H_{\alpha}' = 0,396$ out of plane C-CO bend

$H_{\alpha} = 0,071$ out of plane CH₂ wag

CH_2CO

^{ВР IV-4156} 1958
($\nu_i, \nu_o, A_o, \tau_{\text{с-н}}, \tau_{\text{с=с}}, \tau_{\text{с=о}}, \tau_{\text{н-н}}$)

Butler P. E., Eaton D. R., Thompson H. W.

Spectrochim. acta, 1958, 13, 53, 223-235 (англ).

Колебательно-вращательные полосы
кетена.

РЖХ, 1959, 518, 63458

10 ✓ (ф) ²

CH_2CO (длина связей, Do ^{1V-227}) 1958

Glockler G.,
J. Phys. Chem., 1958, 62, N 9, 1049-
1054 / англ. /

Энергии и длины связей углерода с
кислородом

РХ., 1959, N 8, 26104

М.Ю

8030 - IV

1958

I (HCOCH_3 , CH_2OH , HO)

A.P. (COCH_3^+ , COCH_2^+)

Murzeler H., Inghram M.G.,
Morrison J.D.

J.Chem.Phys., 1958, 28, II 1, 76-82
(Ann.)

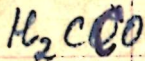
Photon impact studies of molecules
using a mass spectrometer

PX., 1958, 52640

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

10

ECTL P. R.



(структур.
параметры)

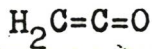
Bp - 4157 - IV

1959

Determination of internuclear distances in ketene from spectroscopic measurements. A. P. Cox, L. F. Thomas, and J. Sheridan (Univ., Birmingham, Engl.). *Spectrochim. Acta* 1959(Aug.), 542-3(in English). On the basis of rotation spectra, the following consts. were detd. for $\text{H}_2^{13}\text{CCO}$ and $\text{H}_2\text{CC}^{18}\text{O}$, resp.: ($B_0 + C_0$), 19,568.07 and 19,182.46 Mc. and ($B_0 - C_0$), 335.73 and 340.24 Ic. The length of the bond between the methylene C atom and the O atom is 2.475 Å. From the values calcd. for B_0 and C_0 together with earlier values for these consts., detd. with the compds. H_2CCO and HDCCO , the following structural consts. were calcd.: $d_{\text{CH}} (= d_{\text{CO}})$ 1.083 Å.; $\angle \text{HCH} (= \angle \text{DCD})$ 122°35'; d_{CC} 1.314 Å.; and d_{CO} 1.161 Å. From CZ 1960(35), 11602. M. G. Moore

C.A. 1964.60.3

2448a



4163-15
(D_J , D_{JK} , D_K)

~~4163~~

1959

Sundaram S.

Spectrosc. Molec., 1959, 8, N 89,

51

Вращательное возмущение в некото-
рых многоатомных молекулах

PX., 1960, № 18, 72278

10

10

$H_2C=C=O$

$D_2C=C=O$

Сил. кон-
станты

Т. 9

ВФ-4164-IV 1

1960

6Б379. Постоянные потенциальной энергии, постоянные возмущения вращения и термодинамические свойства $H_2C=C=O$ и $D_2C=C=O$. Sundaram S., Cleveland and Forrest F. Potential energy constants, rotational distortion constants, and thermodynamic properties of $H_2C=C=O$ and $D_2C=C=O$. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 5, 1554—1556» (англ.).—На основании колебательных спектров методом подбора вычислены 24 силовых постоянные потенциальной энергии кетена, представленной общей квадратичной функцией. Авторы задавались значениями силовых постоянных, соответствующих растяжениям связей (испытывался ряд вариантов), и вычисляли остальные, добиваясь лучшего совпадения. Значения подобранных силовых постоянных растяжения связей $C=O$ и $C=C$ значительно отличаются от данных Арендейла и Флетчера (РЖХим., 1957, № 24, 76429). По силовым постоянным были рассчитаны частоты кетена (I) и дейтерокетена (II) и

См.
н/об

ж. 1961. 6

сравнены с наблюдаемым. Результаты работы были использованы также для вычисления постоянных возмущения I и II по методу Кивельсона и Вильсона (Kivelson D., Wilson E. B. «J. Chem. Phys.», 1952, 20, 1575; 1953, 21, 1229; РЖХим, 1955, № 17, 36678). Табулированы D_j , D_{jk} , D_k , R_5 , R_6 и δ_j . Частоты колебаний (в случае II рассчитанные) были применены для вычисления термодинамич. функций I и II (гармонич. колебания, жесткое вращение). Табулированы $(H^0 - E_0^0)/T$, $-(F^0 - H_0^0)/T$, S^0 и cp^0 для идеального газового состояния в интервале 100—1000° K (ср. Drayton L. G., Thompson H. W. «J. Chem. Soc.», 1948, 1416).

И. Годнев

CH₂CO

1962

8 Б485. Образование кетена при реакции атомов кислорода с ацетиленом. Haller Ivan, Pimentel George C. Reaction of oxygen atoms with acetylene to form ketene. «J. Amer. Chem. Soc.», 1962, 84, № 15, 2855—2857 (англ.)

Атомы кислорода получались облучением N₂O ксеноновой резонансной лампой ($\lambda \sim 1470 \text{ \AA}$) при 20° K в матрице азота. Образовывались атомы O в состоянии ³P. Фотолиз проводился в присутствии либо C₂H₂, либо смеси C₂D₂ + C₂H₂. Методом ИК-спектроскопии обнаружен кетен, образующийся по р-ции O*(³P) + C₂H₂ → CH₂CO (1). Так как атомы O*(³P) имеют энергию возбуждения 8,1 ккал/моль, то энергия активации р-ции (1) должна быть равна или меньше этой величины. Авторы предполагают, что р-ция (1) происходит в две стадии и должна приводить к образованию молекулы кетена в возбужденном триплетном состоянии.

С. Поляк

X. 1963. 8

1962

Bep - 8910-IV

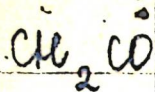
H₂CCO
NH₂CNCH₃N₂H₂
m.b. creep

Microwave spectroscopic studies of near-linear molecules of the type H₂XYZ. J. Sheridan (Univ. Birmingham, Engl.). *Proc. Intern. Meeting Mol. Spectry., 4th, Bologna 1959, 139-47* (Pub. 1962). Work on microwave spectra of diazomethane, ketene, and cyanamid is reviewed. Rotational consts. for numerous isotopic forms of these mols. were measured. The elec. dipole moment of diazomethane was measured; the nuclear quadrupole splittings in diazomethane are described and include a definite coupling of the central N nucleus.

Graham S. Pearson

C.A. 1963 · 59 · 8

8279ef



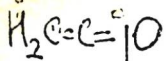
М.В. Мещеряков

B97-8910-IV 1962
Sheridan F.

Advances Molec. Spectrosc. v.1,
1962, 139.

Исследование пороги см-
нейных молекул типа
 N_2 , X_2 , YZ методом микро-
волновой спектроскопии.

(см. CH_2N_2)



Вср-9181-IV

1962

3 Б107. Силовое поле Юри—Бредли для кетона и дейтерокетона. Venkateswarlu K., Rajalakshmi K. V., miss. Urey—Bradley force field-ketene and ketene-d₂. «Proc. Indian Acad. Sci.», 1962, A56, № 5, 258—261 (англ.)

Молекула кетона $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ($\text{D}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$) принадлежит к точечной группе C_{2v} и имеет 9 активных колебаний типов $4A_1 + 3B_1 + 2B_2$. Ее потенциальная функция выбрана в форме Юри—Бредли. Длина связи $\text{C}-\text{H}$ принята равной 1,075, связи $\text{C}=\text{C}$ 1,315 и связи $\text{C}=\text{O}$ 1,160 Å. Угол $\text{HCH}=122^\circ$. В функцию Юри—Бредли введено 8 констант (растяжения связей и изменения валентных углов и взаимодействия несвязанных атомов $\text{H}-\text{H}$ и $\text{H}-\text{C}$). Для плоских колебаний силовые постоянные связей $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ равны соответственно 14,507, 10,05 и $4,526 \cdot 10^5$ дн/см. Л. Грибов

X. 1964.3

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

Вор-9181-IV

1962

8 Д51. Силовое поле Юри — Брэдли в кетене и кетене- d_2 . Venkateswarlu K., Rajalakshmi K. V., miss. Urey-Bradley force field-ketene and ketene- d_2 . «Proc. Indian Acad. Sci.», 1962, A56, № 5, 258—261 (англ.)

Определены силовые постоянные Юри — Брэдли для кетена и кетена- d_2 . Для этих молекул приведены выражения, связывающие члены F -матрицы Вильсона с силовыми постоянными Юри — Брэдли. Значения частот, рассчитанные на основе найденных силовых постоянных, совпадают с экспериментом и с расчетами других авторов.

ф. 1963. 87

ВФ - 7540-IV

1963

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

5 Б122. Основные колебательные частоты в кетене и дейтерокетенах. Cox A. Peter, Esbitt Alan S. Fundamental vibrational frequencies in ketene and the deuteroketenes. «J. Chem. Phys.», 1963, 38, № 7, 1636—1643 (англ.)

Основная трудность в интерпретации ИК-спектров кетена (I) заключается в отсутствии точного отнесения перпендикулярных полос (B_1 и B_2) в области 400—1000 cm^{-1} . С целью точного отнесения этих полос измерены относительные интенсивности вращательных переходов в основном и первом колебательном состоянии I, монодейтерокетена (II) и дидейтерокетена (III). Микроволновые спектры I—III получены при комнатной т-ре и при т-ре сухого льда. По отношению интенсивностей линий переходов $0_{00} \rightarrow 1_{00}$, в предположении, что полуширина микроволновых линий при колебательном переходе не меняется, рассчитаны значения ν_7 , ν_9 , ν_6 (в cm^{-1}), соответственно равные для I 443, 527 и 617, для II 397, 506 и 558, для III 386, 437 и 528. Правильность этого

см. таб.

X. 1964.5

расчета подтверждена последующим изучением ИК-спектров поглощения кристаллич. образцов I—III при -192° в области $300\text{—}400\text{ см}^{-1}$. Приведен анализ ИК-спектров I—III и определены значения всех 9 основных частот этих молекул. При использовании приближения гармонич. осциллятора рассчитаны в интервале $100\text{—}1000^{\circ}\text{ К}$ значения следующих термодинамич. функций I: энтальпия, свободная энергия, энтропия и теплоемкость.

А. Александров

CH_2CO
спектр.

ВФ-7540-IV

1963

✓ 1 Д216. Основные колебательные частоты в кетоне и дейтерокетонах. Cox A. Peter, Esbitt Alan S. Fundamental vibrational frequencies in ketene and the deuteroketenes. «J. Chem. Phys.», 1963, 38, № 7, 1636—1643 (англ.)

Измерены частоты и относит. интенсивности вращательных переходов в кетоне и его дейтеропроизводных: CH_2CO , CD_2CO и CHDCO , в основном и первом возбужденном колебательных состояниях. Наименьшие основные частоты при комнатной т-ре для CH_2CO 443, 527 и 617 см^{-1} , для CD_2CO 386, 437 и 528 см^{-1} и для

ф. 1964. 18 216

CHDCO 397, 506 и 558 см^{-1} . Наинизшая частота оказалась примерно на 100 см^{-1} меньше величины, известной из литературных данных по измерениям ИК-спектра. Ввиду этого с целью проверки микроволн. данных исследован также ИК-спектр твердой фазы при -192°C в области 300—4000 см^{-1} . Данные по девяти частотам приведены в таблицах. Низкочастотный ИК-спектр находится в хорошем согласии с микроволн. данными: для CH_2CO 433, 513 и 613 см^{-1} , для CD_2CO 366, 459 и 522 см^{-1} и для CHDCO 394, 510 и 558 см^{-1} . Полученные эксперим. данные использованы для пересчета термодинамич. характеристик. Приведены результаты расчета теплоемкости, свободной энергии, энтальпии и энтропии для CH_2CO в интервале t -р 100—1000° K.

Е. Пшеничников

CH₂CO -
спектр.

11-8458-0691

12 Б130. Инфракрасный спектр и колебательная потенциальная функция кетена и его дейтерозамещенных. Moore C. Bradley, Pimentel George C. Infrared spectrum and vibrational potential function of ketene and the deuterated ketenes. «J. Chem. Phys.», 1963, 38, № 12, 2816—2829 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения CH₂CO (I), CD₂CO (II) и CHDCO (III) в газообразном и твердом состояниях, а также в матрице Ar при 20° K и соотношениях Ar:I (II, III) от 350 до 450. На основании полученных результатов выполнено отнесение всех основных частот I—III и, в частности, для плоских и неплоских водородных колебаний найдены величины (в см⁻¹) ν_7 438, 371 и 398, ν_8 591, 542 и 555, ν_9 525, 432 и 493 (для I, II и III соответственно в матрице), что отличается от величин, предложенных другими авторами. Это отнесение подтверждено проверкой по правилам сумм и произведений. Проведен также анализ нормальных координат молекулы, вычислены силовые постоянные и по этим данным найдены постоянные центробежного растяжения и кориолисовой связи.

1963

11-8458-0691

ж. 1964. 12

В результате анализа вращательной структуры ряда полос уточнены значения структурных параметров молекулы кетена и найдены $\angle \text{HCH} = 122,3 \pm 0,2^\circ$ и $r(\text{C—H}) = 1,079 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Полученные данные по основным частотам и структурным параметрам использованы для расчета термодинамич. функций (C_p^0 , S^0 , $-(F^0 - H_0^0)/T$, $(H^0 - H_0^0)/T$ и в идеальном состоянии при давл. 1 атм в интервале т-р $273,15 - 1500^\circ \text{ K}$. Расчет проводился в приближении жесткий ротатор — гармонич. осциллятор.

В. Юнгмак



Зер-8923.-IV

1963

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

е 7

Вруч

спектр

Зер-8456-IV

ф. 1964. 19

1 Д187. ИК-спектр и колебательная потенциальная функция кетона и дейтерированных кетонов. Moore C. Bradley, Pimentel George C. Infrared spectrum and vibrational potential function of ketene and the deuterated ketenes. «J. Chem. Phys.», 1963, 38, № 12, 2816—2829 (англ.)

В ИК-спектрах твердого кетона и кетона в аргоне измерены основные НЧ-полосы поглощения (CH_2CO 438 см^{-1} ; CD_2CO 371 см^{-1} ; CHDCO 398 см^{-1}). Совместно со спектрами кетонов в газообразном состоянии эти спектры послужили основой для новой идентификации колебательного спектра. Вычислены кориолисовы постоянные, колебательная потенц. ф-ция, постоянные центробежного растяжения и термодинамич. характеристики кетона. Значение силовой постоянной неплоских деф. кол. водорода оказалось весьма малым (порядка 1/3) по сравнению с этиленом. Анализ вращательной структуры позволил с большей точностью вычислить момент инерции, угол HCH ($122,3^\circ$) и длину C—H -связи (1,079 Å) кетона. Библ. 37 назв.

1963

 H_2CCO

Energy

Tern. q-sum

2 us

Fundamental vibrational frequencies in ketene and the deuteroketenes. A. Peter Cox and Alan S. Ebbitt (Harvard Univ.). *J. Chem. Phys.* 38, 1636-43(1963). Accurate microwave relative intensity measurements were made on rotational transitions of ketene and its deuterio derivs. in the ground and 1st-vibrational states. The results allow the 3 lowest fundamental frequencies of these mols. to be pos. detd. For CH_2CO these modes are 443, 527, and 617 cm^{-1} . The lowest frequency is nearly 100 cm^{-1} lower than any fundamental previously cited from infrared data for ketene. To substantiate the microwave results solid-state infrared spectra of the mols. at -192° were investigated, 300-4000 cm^{-1} . The low-frequency spectra are in good agreement with the microwave data, and a complete analysis allows the 9 fundamentals of CH_2CO , $CHDCO$, and CD_2CO to be evaluated. The 3 lowest fundamentals of CH_2CO in the solid are found at 433, 513, and 613 cm^{-1} . The thermodynamic properties of ketene were recalcd. CA

C.A. 1963.58.11

10854 de

CH_2CO

ИК-спектр

В92-9823-IV

✓ 4 Б155. Инфракрасные спектры и колебательные потенциалы функции кетена и diazometane. Pimentel George C., Moore C. B. The infrared spectra and vibrational potential functions of ketene and diazomethane. Abstract. «Sympos. Molec. Struct. and Spectrosc., Columbus, 1963». Columbus, Ohio, s. a., 57 (англ.)

С использованием матриц (N_2 или Ar при 20°K) или чистых твердых в-в получены ИК-спектры кетена (I) и diazometane (II) в области низких частот. Сделано отнесение частот для I и II и их моно- и дидейтерозамещенных производных. Анализ перпендикулярных полос в газовой фазе позволил получить точные значения для наименьших моментов инерции. На основе эксперим. частот получено силовое поле указанных молекул и некоторые особенности потенциальных функций обсуждены в связи с характером связи в I и II. Напр., силовая постоянная для неплоских деф. кол. группы CH_2 имеет значительно меньшую величину, чем в молекулах этилена или формальдегида.

Резюме авторов

1963

х. 1965.4



CH₂CO

(мол. мол.)

8910 - IV

1963

Sheridan J.

Microwave spectroscopic studies
of near-linear molecules of the type
H₂XYZ.

"Advances Molec. Spectrosc. Vol. 1."
Oxford - London - New York -
Paris, Pergamon Press, 1962, 139-147
(англ.)

Рф., 1963, 4 D155

10

C₂H₂O

Есть оригинал.

1964

 C_2H_2O у.чиз
назв
энергии

7518-11

№ 2 Б90. Потенциальные функции для неплоских деформационных колебаний CH_2 в диазометане, кетене и родственных молекулах. Moore C. Bradley, Pimental George C. Out-of-plane CH_2 bending potential functions of diazomethane, ketene, and related molecules. «J. Chem. Phys.», 1964, 40, № 6, 1529—1534 (англ.). Приводится таблица численных значений силовой постоянной неплоских деф. кол. CH_2 в олефинах. Эти значения аномально низки, так что частота первого оборота этого колебания в молекуле диазометана превосходит удвоенное значение основной частоты более чем на 5%. В связи с этим уровни энергии вычисляются с потенциальной функцией, содержащей четвертую степень колебательной координаты. Такие вычисления выполнены для молекулы диазометана и молекул $CHDN_2$, CD_2N_2 , $CH_2N^{15}N$. Отмечается большое отклонение от гармонич. правила произведений. Вычислены значения силовой постоянной и постоянной ангармоничности и построена потенциальная функция с двумя минимумами, особенностями которой объясняются в связи с электронной структурой кетена и диазометана. М. Ковнер

ж. 1965. 2

С₂Н₂О
2 Д196. Спектр поглощения кетена в видимой и близкой УФ-области. Dixon R. N., Kirby G. H. Absorption spectrum of ketene in the visible and near ultra-violet. «Trans. Faraday Soc.», 1966. 62, № 6, 1406—1410 (англ.)

Ф₀
Получен спектр поглощения кетена в видимой и ближней УФ-области с длиной пути до 24 м. Обнаружен диффузионный характер многих полос, который исчезает после 4735 Å. Среднее расстояние между соседними полосами изменялось от $365 \pm 50 \text{ см}^{-1}$ для ВЧ-области до $475 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ для области ниже 26000 см^{-1} , что связано с существованием двух электронных переходов. Это подтверждено расчетом, который позволил отнести наблюдаемые переходы к типам $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$ и $^1A_1 \rightarrow ^3A_2$. Диффузность полос объясняется преддиссоциацией. На этом основании энергия диссоциации кетена оценена в 61 ккал/моль. Г. Коган

ф. 1967. 22

$CH_2 = CO$

(Do)

2 Б107. Спектр поглощения кетена, в видимой и ближней ультрафиолетовой областях. Dixon R. N., Kirby G. H. Absorption spectrum of ketene in the visible and near ultra-violet. «Trans. Faraday Soc.», 1966, 62, № 6, 1406—1410 (англ.)

Получен спектр поглощения кетена в видимой и ближней УФ-областях. Толщина поглощающего слоя достигала 24 м·атм. Обнаружен диффузионный характер многих полос, к-рый исчезает после 4735 А. Ср. расстояние между соседними полосами изменялось от $365 \pm 50 \text{ см}^{-1}$ для высокочастотной области до $475 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ для области ниже $26\,000 \text{ см}^{-1}$, что связано с существованием 2 электронных переходов. Это подтверждено расчетом по методу самосогласованного поля МО ЛКАО в приближении Паризера, Парра и Попла, к-рый позволил сделать отнесение наблюдаемых переходов к типу $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$ и $A_1 \rightarrow ^3A_2$. Диффузия полос объясняется преддиссоциацией, на основании к-рой удается оценить верхний предел нижней энергии диссоциации кетена 61 ккал/моль. Г. Коган

1966

7-01m-cba

изер - м 498-IV

X. 1967. 2

$CH_2 = CO$

$CH_2 N_2$

(м.н.)

Термод.

ф-ции

[ВФ - М167-IV] 1966

3 Д136. Молекулярные постоянные плоских молекул типа X_2YZW . Venkateswarlu K., Rajalakshmi K. V., Malathy Devi V., Miss. Molecular constants of planar X_2YZW molecules. «Bull. Soc. roy. sci. Liège», 1966, 35, № 5—6, 350—363 (англ.)

С использованием силового поля Юри — Брэдли вычислены силовые постоянные диазометана и его дейтеропроизводного. Приведены величины обобщенных среднеквадратичных амплитуд колебаний и оценен эффект сокращения при $300^\circ K$ для кетена, диазометана и их дейтеропроизводных. В приближении жесткий ротатор — гармонич. осциллятор рассчитаны термодинамич. ф-ции диазометана- d_2 при 11 различных т-рах в интервале $100—1000^\circ K$. А. Шинкарев

ф. 1967. 38



$CH_2 = CO$

ВФ-М-1671-IV

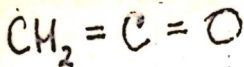
1966

11 Б63. Молекулярные постоянные плоских молекул типа X_2YZW . Venkateswarlu K., Rajalakshmi K. V., Malathy Devi V., Miss. Molecular constants of planar X_2YZW molecules. «Bull. Soc. roy. sci. Liège», 1966, 35, № 5—6, 350—363 (англ.)

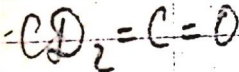
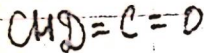
С использованием силового поля Юри-Бредли вычислены силовые постоянные диазометана и его дейтерированного аналога. Приведены величины средне-квадратичных амплитуд колебаний и эффектов «сокращения» при $300^\circ K$ для кетена, диазометана и их дейтеропродуктов. В приближении «жесткий ротатор — гармонический осциллятор» рассчитаны термодинамич. функции диазометана- d_2 при 11 различных t -рах в интервале $100—1000^\circ K$. А. Шинкарев

ж. 1967. 11

ⓧ



1966



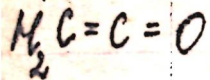
24178c Hydrogen spin-spin, spin-rotation, and deuterium nuclear quadrupole interactions in ketene, ketene-d₁, and ketene-d₂. V. W. Weiss and W. H. Flygare (Univ. of Illinois, Urbana). *J. Chem. Phys.* 45(9), 3475-6(1966)(Eng). High-resolution microwave spectra were obtained and analyzed. Values of $M_{bb}^H = 1$ and $M_{cc}^H = 4$ kc./sec. and $\chi = 240 \pm 20$ kc./sec. were found.

John W. Ward

ub chem P

C.A. 1967.66.6

1967



6 Д486. Эффект Зеемана кетена в микроволновой области. Takagi Kojiro. Microwave Zeeman effect of ketene. «J. Phys. Soc. Japan», 1967, 23, № 5, 1107—1109 (англ.)

Исследован эффект Зеемана вращательных переходов $2_{11} \leftarrow 1_{10}$, $2_{12} \leftarrow 1_{11}$ и $1_{01} \leftarrow 0_{00}$ молекулы $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$. Получены следующие значения компонент g -тензора вращательного магн. момента: $|g_{aa}|=0,428$, $|g_{bb}|=0,0400$, $|g_{cc}|=0,0158$. Все компоненты g имеют одинаковые знаки, причем по аналогии с молекулами CO , OCS , OCSe и H_2CO им приписывается отрицат. знак. Подчеркивается, что величины g -компонент H_2CCO почти на порядок меньше соответствующих величин для формальдегида. Библ. 9. Э. В. Б.

ф. 1968. 6 я

H_2CCO

Takeshi Oka
J. Chem. Phys.,
47, N1, 13-26

1967
346

Микроволновое исследование
индуцированных при
столкновении переходов
между вращательными
уровнями. II. Наблюдения в
 H_2CO , HCN и H_2CCO .

(см. H_2CO) III

1968

 CH_2CO

сил. пост.

8 Б56. Силловые постоянные и кориолисовы константы взаимодействия в некоторых плоских молекулах типа X_2YZW . Venkateswarlu K., Puthushothaman C., Rajalakshmi K. V., Malathy Devi V., Miss. Potential constants and coriolis coupling constants in some planar X_2YZW type molecules. «Bull. Soc. roy. sci. Liège», 1968, 37, № 3—4, 249—255 (англ.)

С использованием потенциальной функции Юри — Бредли вычислены параметры силового поля молекул CH_2CO (I) и CD_2CO (II). Произведен теоретич. расчет

кориолисовых констант взаимодействия в I, II, CH_2N_2 и CD_2N_2 .
В. А. Сипачев

X. 1969. 8



CH_2CO

2;
см. выше;
у

Bodor N., et al.

1970

J. Amer. Chem. Soc.,

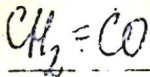
92, 13, 3854.

Основные составные
молекулы с σ -связями.

X. Распространение молекул
группы  рованского и
иода ироменитового

преобретение дисфорен
уловными прикормками
на сосиски, соевые
и другие продукты.





Импульсный
фотолиз.

22 Б1250. Импульсный фотолиз кетена и диазометана. Образование и кинетика реакций триплетного и синглетного метилена. Braun W., Bass Arnold M., Pilling M. Flash photolysis of ketene and diazomethane: the production and reaction kinetics of triplet and singlet methylene. «J. Chem. Phys.», 1970, 52, № 10, 5131—5143 (англ.)

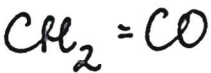
Исследована фотодиссоциация кетена и диазометана в области вакуумного УФ-света и кинетика вторичных р-ций продуктов распада — синглетного (I) и триплетного (II) метилена. Кинетика роста конц-ии II (основное состояние CH_2) определялось методом кинетич. спектроскопии. Увеличение конц-ии II после импульса отнесено вторичным р-циям I с CH_4 и H_2 , а также процессам электронной дезактивации I при столкновениях с атомами инертных газов. Получены абс. величины констант ряда элементарных процессов при T 298° К. По-видимому, все р-ции I протекают после завершения колебательной релаксации.

Е. Дашевская

X. 1970. 22

(71)



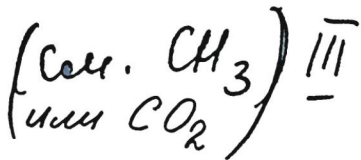


Burdett J.

1970

J. Chem. Phys., 52(6),
2983.

Chem. N.



CH_2CO

XIV-906

1970

5 Д139. Средние амплитуды колебаний кетена, метилкетена и диметилкетена. Cyvin S. J., Alfheim I. Mean amplitudes of vibration of ketene, methyl ketene and dimethyl ketene. «Indian J. Pure and Appl. Phys.», 1970, 8, № 10, 629—633 (англ.)

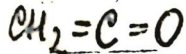
см. н.

Выполнен анализ норм. координат молекулярной модели XY_2ZW с симметрией C_{2v} . Из эксперим. частот и структурных параметров вычислены силовые постоянные и средние амплитуды колебаний молекул CH_2CO , CH_3CHCO и $(\text{CH}_3)_2\text{CCO}$. Отмечена высокая характеристичность средних амплитуд колебаний атомных пар $\text{C}=\text{O}$ (0,035 Å), $\text{C}=\text{C}$ (0,041 Å) и $\text{C}\dots\text{O}$ (0,044 Å) кетеновой группы в ряду рассматриваемых молекул.

М. Р. Алиев

Ф. 1971.52





амплитуды
колебаний

X-1971. 10

Средне-квадратичные 1970

10 Б59. Средне-квадратичные амплитуды колебаний кетена, метилкетена и диметилкетена. Cyvin S. J., Alfheim I. Mean amplitudes of vibration of ketene, methyl ketene and dimethyl ketene. «Indian J. Pure and Appl. Phys.», 1970. 8, № 10, 629—633 (англ.)

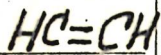
Вычислены средне-квадратичные амплитуды колебаний обычной и дейтерированной молекул кетена (I), метилкетена и диметилкетена (II) при 0° и 298,16° K. Приведены значения силовых коэф. молекул I и II в координатах симметрии. Отмечена характеристичность значений средне-квадратичных амплитуд колебаний кетеной группы $>\text{C}=\text{C}=\text{O}$ при 0° и 298° K: $u(\text{C}=\text{O}) = 0,035$, $u(\text{C}=\text{C}) = 0,041—0,042$ и $u(\text{C}\cdots\text{O}) = 0,044—0,045$ Å. Предложен метод вычисления средне-квадратичных амплитуд колебаний больших молекул, основанный на использовании декартовых координат смещений, удобный для вычислений на ЭВМ. А. П. Александров

X11-906

(+1)



C₂H₂O



0

ИК-спектр
в матрице

8 Д470. Изучение молекулярных самоассоциаций в аргонной матрице при помощи ИК-спектров. Случай этиленоксида и этиленсульфида. Le Brumant Jacques. Etude par absorption infrarouge de l'autoassociation moléculaire dans une matrice d'argon solide (10° K): application à l'oxyde et au sulfure d'éthylène. «C. r. Acad. sci.», 1970, 270, № 12, B801—B803 (франц.)

Получены ИК-спектры этиленоксида и этиленсульфида в области 400—4000 см⁻¹ в матрице из аргона при t-ре 10° K. Образцы приготовлены конденсацией газовой смеси на охлажденное окно KBr или AgCl. Полосы этиленоксида имеют дублетную структуру, относит. интенсивность компонент меняется с изменением конц-ии газовой смеси. Эффект объяснен образованием комплексов в матрице за счет взаимодействия водорода с электронами цикла. В спектрах этиленсульфида изменения интенсивностей при вариации конц-ии не замечено. Авторы считают, что в этом случае агрегаты образуются в газовой фазе. Библ. 5.

М. В. Тонков

ф. 1970. 82

(+1)

✕

1970

H_2CO

Kirby G.H.,
Miller K.

1971

ном.
сп-ра

J. Mol. Struct.,
1971, 8, 24, 343.

($Am. H_2CO$) III

$CH_2 = CO$

1971

12 Б184. Низшие возбужденные состояния кетена.
Laufer Allan H. Keller Richard A. Lowest excited states of ketene. «J. Amer. Chem. Soc.», 1971, 93, № 1, 61—63 (англ.)

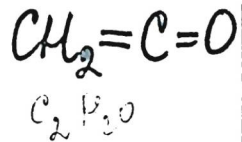
Измерен спектр поглощения кетена (I) в газовой фазе в области 3800—4500 Å ($p=150$ мм) и в области 3300—7500 Å в присутствии O_2 ($p(O_2)=100$ атм и $p(I)=150$ мм). В последнем случае использовалась специальная оптич. кювета высокого давления. В спектре поглощения газ. I наблюдались диффузные полосы, наложенные на широкий континуум без разрешенной структуры. Измерены максимумы полос и разность между положениями соседних полос I, величины к-рых затабулированы и представлены графически. Принято, что наблюдавшаяся колебательная прогрессия ($\Delta\nu_{\text{средн.}}=459$ см⁻¹, соотв.щее, вероятно, деф. скелетному колебанию I в верхнем возбужденном электронном состоянии) относит-

Х. 1971.

12

ся к единственному синглет-синглетному переходу, причем энергия низшего синглетного состояния I имеет величину < 61 ккал/моль по сравнению с основным электронным состоянием. Оценена эффективная постоянная анггармоничности I — $1,54$ см $^{-1}$. Введение O $_2$ до давл. $p = 100$ атм проявлялось только в сглаживании диффузной полосатой структуры I, что находится в согласии с предположением о том, что наблюдавшийся спектр I обусловлен спин-разрешенными переходами. В исследованном при -78° К спектре поглощения жидк. I полосатая структура не обнаружена. Использование техники флеш-фотолиза и кинетич. спектроскопии [p (I) = 550 мм] в области 3700—6200 Å не привело к прямому обнаружению триплет-триплетного поглощения I как и при использовании остальных спектроскопич. методов. По аналогии с родственными молекулами оценено нижнее значение триплетного многообразия $I \leq 54$ ккал/моль. Обсуждены причины ненаблюдения триплетных переходов в исследованных спектрах поглощения I.

А. П. Александров



McKean D.C., 1971
 Deencan Y.Y.

сш.н.

Spectrochim. acta,
 1971, A24, ~9, 1879.

● (сш. C_2H_4) III

CH_2CO

Pearson, R. G.

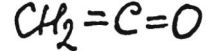
1971

См. также.

"Chem. Phys. Lett."

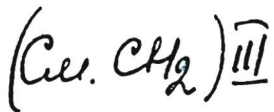
1971, 10, № 1, 31-4.

● (см. SO_2 ; III)



Учен.
заметки

Pilling M.J., et al. 1971
Chem. Phys. Lett.,
1971, 9, ~ 2, 147.



H_2CCO

3 Б239. Основное состояние кетена. Johns J. W. C., Stone J. M. R., Winnemisser G. The ground state of ketene. «J. Mol. Spectrosc.», 1972, 42, № 3, 523—535 (англ.)

Исследованы МВ- и ИК-спектры высокого разрешения ($\sim 0,04 \text{ см}^{-1}$) молекулы кетена (H_2CCO). Проанализирована вращательная структура ИК-полос ν_7 и $\nu_2 + \nu_8$. В миллиметровом диапазоне МВ-спектра (до 200 Гц) идентифицированы линии вращательных переходов основного состояния и первых возбужденных состояний колебаний ν_5 , ν_6 и ν_9 . Из частот чисто вращательных переходов и их комбинац. разностей частот колебательно-вращательных переходов методом наименьших квадратов вычислены вращательные и центробежные постоянные для основного состояния кетена: $A = 282081$, $B + C = 20209,21$, $B - C = 378,73$ Мгц; $D_I = 3,394$, $D_{IK} = 476,04$, $D_K = 23535$, $R_5 = -164,8$, $\delta_I = 0,1453$ Кгц; $H_{KI} = -710,3$; $H_{IK} = 8,4$ Гц. Вычислены частоты вращательных переходов, к-рые могут быть обнаружены в спектрах излучения межзвездной среды. М. Р. Алиев

(м.п.)

Х. 1973 № 3

1972

отис 3247

H₂CCO

2-468. Основное состояние кетона. John s J. W. C., Stone J. M. R., Winnewissor G. The ground state of ketene. «J. Mol. Spectrosc.», 1972, 42, № 3, 523—535 (англ.)

Исследованы микроволн. и ИК-спектры высокого разрешения ($\sim 0,04 \text{ см}^{-1}$) молекулы кетена (H_2CCO). Проанализирована вращательная структура ИК-полос ν_7 и $\nu_2 + \nu_8$. В миллиметровом диапазоне микроволн. спектра (до 200 Гц) идентифицированы линии вращательных переходов основного состояния и первых возбужденных состояний колебаний ν_5 , ν_6 и ν_9 . Из частот чисто вращательных переходов и из комбинационных разностей частот колебательно-вращательных переходов методом наименьших квадратов вычислены вращательные и центробежные постоянные для основного состояния кетена: $A = 282\,081$, $B + C = 20\,209,21$, $B - C = 378,73$ Мгц; $D_J = 3,394$, $D_{Jk} = 476,04$, $D_k = 23\,535$, $R_5 = -164,8$, $\delta_J = 0,1453$ Кгц; $H_{kJ} = -710,3$, $H_{Jk} = 8,4$ Гц. Вычислены частоты вращательных переходов, которые могут быть обнаружены в спектрах излучения межзвездной среды.
М. Р. Алиев

1972

1726 мм

ИК спектр

Спектр 73-2

1972

HCOOH

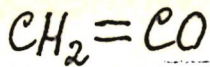
22 B70. Исследование конформаций с помощью разбиения энергии на компоненты в формализмах ППДП, ЧПДП и ПДДП; барьер вращения в муравьиной кислоте. Сообщ. IV. Применение анализа разбиения энергии на компоненты в полуэмпирических методах МО. Köhler Hans-Joachim, Birnstock Frieder. Konformationsuntersuchungen mit Hilfe der Energieaufteilungsanalyse im CNDO- und NDDO-Formalismus; Die Rotationsbarriere in der Ameisensäure. «Z. Chem.», 1972, 12, № 5, 196—198 (нем.)

Методом ССП МО ЛКАО в валентных приближениях ППДП, ЧПДП и ПДДП рассчитаны потенциальные кривые внутреннего вращения в молекуле муравьиной к-ты. Вычисленный барьер внутреннего вращения составляет 5,32 ккал/моль для метода ППДП, 7,35 ккал/моль — для

X. 1972. 22

метода ЧПДП и 13,42 ккал/моль — для ПДДП (эксперим. значение 10,9 ккал/моль). Анализ кривых внутреннего вращения проведен в двух вариантах: 1) разбиение на «одноатомный» ΣE_A и «двухатомный» ΣE_{AB} вклады и 2) разбиение на резонансный, обменный и электростатич. вклады. Показано, что в варианте 1) ΣE_A и ΣE_{AB} меняются в противофазе, независимо от того, какое приближение используется в расчете. В варианте 2) поведение трех вкладов в различных методах имеет сходный характер, однако абс. энергии несколько различаются, что и приводит к различным оценкам барьеров внутреннего вращения. Сообщ. III см. РЖХим, 1972, 15Б64.

В. Г. Дашевский



XIV-4425-BP

1972

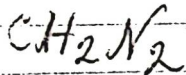
4 Б144. Триpletное состояние кетена. McIntosh John S. E., Porter Gerald B. The triplet state of ketene. «Can. J. Chem.», 1972, 50, №14, 2313—2317 (англ.; рез. франц.)

Триpletный кетен тушит фосфоресценцию триpletных биацетила (I) и гексафторацетона (II). Вычислены константы скоростей соотв-щих процессов: $K^I = 6,4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$, $K^{II} = 8,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{сек}^{-1}$. На основании значений K^I оценена энергия низшего триpletного состояния кетена

$(61 \pm 1 \text{ ккал/моль})$. Обсуждается механизм фотохим. превращений кетена. Р. Г. Микаэлян

(E)

Х. 1973. №4.



Электр. ср.
геометр.

Ф. 1975
N 3

Витисек 2789

1974

3 Д226. Электростатические молекулярные потенциалы для основных и первых возбужденных состояний кетена и диазометана. Caballol Rosa, Carbó Ramon, Martín Miguel. Ground and first excited states electrostatic molecular potentials of ketene and diazomethane. «Chem. Phys. Lett.», 1974, 28, № 3, 422—426 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении ЧПДП исследовано электронное строение кетена (I) и диазометана (II) в основных 1A_1 и первых возбужденных $^1A''$ - и $^3A''$ -состояниях. Для возбужденных состояний расчеты проводились ограниченным методом Хартри—Фока. Использована эксперим. геометрия, а для возбужденных состояний геометрия варьировалась. Обнаружено, что при возбуждениях обе молекулы изгибаются (валентные углы C—C—O найдены равными 137° и 133° для $^1A''$ - и $^3A''$ -состояний I соответственно, а для II углы C—N—N 158° и 152° соответственно), но остаются плоскими. Приведены и подробно обсуждены контурные карты молекулярных электростатич. потенциалов и распределения электронной плотности, а также на их основе — реакционная способность I и II.

В. Л. Лебелев



CH_2CO

Commerce 3005 1974.

McCrory J.H., Hall G.G.

" J. Amer. Chem Soc. "

1974, 96, (26), 7875-7878.

Patent 3,442,000

51215.6688

Ch, Ph, TC, DB

Кемек
96615 H_2CO (см. н.с.)

1975

ХУ-10285

Gleghorn J.T., McConkey F.W. Semi-
empirical studies of molecular vibra-
tions. Part I. "J. Mol. Struct.", 1975,
29, N 1, 133-152

(англ.)

(см. CO: II)

 CO_2

0.524 пик

489 491

ВИНИТИ

$C_2H_2O^-$

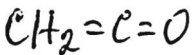
1975

Lindinger W.
Albritton D. L.

(A. e.)

"J Chem Phys" 1975, 63
n 8, 3238-3242 (annu)

(cu $C_2H_3O^-$; I)



74-13198

1976

18 Б60. Расчет возбужденных электронных состояний кетена. Dykstra Clifford E., Schaefer Henry F., III. Excited electronic states of ketene. «J. Amer. Chem. Soc.», 1976, 98, № 10, 2689—2695 (англ.)

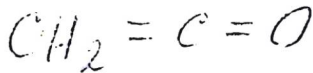
Неэмпирическим методом МО ССП проведен расчет возбужденных электронных состояний $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ (I). Использованы базисы из гауссовских функций (ГФ): 1) базис из двухэкспонентных функций $[\text{C}(9s5p/4s2p), \text{O}(9s5p/4s2p), \text{H}(4s/2s)]$; 2) такой же базис, дополненный диффузными ГФ s - и p -типа с экспонентами для атома С $\alpha_s=0,0474$ и $0,0146$ и $\alpha_p=0,0365$ и $0,0117$, а для атома О соотв. $0,0862$; $0,0261$; $0,0637$ и $0,0190$; 3) базис из двухэкспонентных функций, дополненный 6 поляризац. функциями d -типа (для атомов С и О) и функциями p -типа (для атомов Н). Значения экспонент поляризац. функций равны: $\alpha_d(\text{C})=0,75$ $\alpha_d(\text{O})=0,8$ $\alpha_p(\text{H})=1,0$. Оптимизация геометрии проводилась только в базисе (1).

(Э. Г. М. П.)

х. 1976, 18

Значения энергий основного и 18 возбужденных состояний рассчитаны для оптимизированной конфигурации с использованием всех 3 базисных наборов. Вычисленная равновесная геометрия основного состояния хорошо согласуется с экспериментом: $n(\text{CO}) = 1,168$ ($1,161 \pm 0,01$), $n(\text{CC}) = 1,311$ ($1,314 \pm 0,01$), $n(\text{CH}) = 1,070$ ($1,079 \pm 0,002$) Å, $\varphi(\text{HCH}) = 120,1^\circ$ ($122,3 \pm 0,2$). Предсказанные значения дипольного момента основного состояния равны 2,16; 2,22 и 1,81 D соотв. в базисах 1, 2 и 3, что несколько больше эксперим. величины (1,41—1,44 D). Из расчета энергий возбужденных состояний следует, что: 1) электронная корреляция оказывает значительное влияние на положения уровней, 2) для 5 низших состояний: 1^1A_1 , 3^1A_2 , 1^1A_2 ; 3^1A_1 и 2^1A_1 эффекты, обусловленные введением поляризационных и диффузных функций, невелики.

Э. Герман



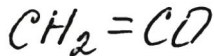
Ж-13198.

1976

11 Д395. Электронно-возбужденные состояния кетена. Dykstra Clifford E., Schaefer Henry F., III. Excited electronic states of ketene. «J. Amer. Chem. Soc.», 1976, 98, № 10, 2689—2695 (англ.)

Приведены результаты неэмпирич. расчетов геометрии и энергий возбуждения низколежащих электронных состояний молекулы кетена $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}$. Выполнено сравнение результатов, полученных с тремя различными наборами базисных ф-ций. Результаты расчета геометрии молекулы в основном электронном состоянии хорошо согласуются с экспериментом. Расчетное значение дипольного момента в основном состоянии (1,81 ед. Дебая) выше экспериментального (1,41—1,44 ед. Дебая). Предсказана геометрия 8 низших возбужденных состояний кетена. Библ. 48.

ф. 1976 № 11



XIV-7921

1976

14 Б106. Возбужденные электронные состояния кетена. Frueholz Robert P., Flicker Wayne M., Kuppermann Aron. Excited electronic states of ketene. «Chem. Phys. Lett.», 1976, 38, № 1, 57—60 (англ.)

Спектр

энергетич.
потерь

При энергиях электронов от 30 до 50 эв и углах рассеяния от 5 до 80° измерен спектр энергетич. потерь электронов на молекулах кетена. Обнаружены полосы $n \rightarrow \pi^*$ -переходов $\tilde{X}^1A_1 \rightarrow ^1A_2$, $\tilde{X}^1A_1 \rightarrow ^3A_1$ и ридбергова перехода $n \rightarrow 3s$ при 3,7, 5,3 и 5,86 эв соответственно.

М. Р. Алиев

электронов

X. 1976 n 14

CH_2CO

5 Б40. Описание в рамках метода обобщенных валентных схем низколежащих состояний кетена. Harding Lawrence B., Goddard William A., III. The generalized valence bond description of the low-lying states of ketene. «J. Amer. Chem. Soc.», 1976, 98, № 20, 6093—6099 (англ.)

1976

Кв. мех.
расчет,
м

Неэмпирическим методом обобщенных валентных схем с учетом конфигурац. взаимодействия (КВ) изучены основное и возбужденные состояния молекулы кетена. Использован двухэкспоненциальный базис сгруппированных гауссовских функций, геометрия молекулы взята из эксперимента для основного состояния. Вычислены полные энергии основного (1A_1) и возбужденных (3A_2 , 1A_2 , $1\ ^3A_1$, $2\ ^3A_1$) состояний. Энергии вертикальных переходов в различных вариантах расчета сопоставлены с эксперим. данными и результатами др. расчетов. Расчеты с учетом КВ удовлетворительно согласуются с наблюдаемыми методом электронного удара энергиями возбуждений. Вычисленный для основного состояния молекулы дипольный момент, 1,62 D, согласуется с эксперим. значением (1,41). Для возбужденных состояний вычисленные дипольные моменты имеют след. значения: 2,76 (3A_2), 3,43 (1A_2), 2,43 ($1\ ^3A_1$) и 0,27 D ($2\ ^3A_1$).
Ю. А. Борисов

15951-57

Х. 1977
N 5

H_2CCO

1976

3 Д136. Описание низколежащих состояний кетена в рамках обобщенного метода валентных схем. Harding Lawrence B., Goddard William A., III. The generalized valence bond description of the low-lying states of ketene. «J. Amer. Chem. Soc.», 1976, 98, № 20, 6093—6099 (англ.)

Е.И. М.И.

Обобщенным методом валентных схем (ОВС) и методом ОВС с учетом конфигурац. взаимодействия (ОВС + KB) рассчитана электронная структура основного и пяти возбужденных состояний кетена H_2CCO . Анализ характера связей и свойств этих состояний выполнен на основе ф-ции ОВС. Расчеты производились в сжатом гауссовом базисе типа $[4s2p/2s]$ с использованием экспериментально установленной геометрии основного состояния. Вычисленные значения энергий

ф. 1977 N 3

возбуждения (эв) и дипольных моментов возбужденных состояний (приведены в ед. Дебая) равны: ${}^3A_2^3(n \rightarrow \bar{\pi}^*)$ — 3,62 (2,76), ${}^1A_2^1(n \rightarrow \pi^*)$ — 3,69 (3,43), ${}^1{}^3A_1^3(\pi \rightarrow \pi^*)$ — 5,39 (2,43) и $2{}^3A_1^3(\bar{\pi} \rightarrow \bar{\pi}^*)$ — 7,37 (0,27). Эксперим. значения энергий возбуждения равны 3,8 (1A_2) и 5,35 эв (3A_1). Теоретич. значение дипольного момента основного состояния (1,62 ед. Дебая) хорошо согласуется с экспериментальным (1,41 ед. Дебая). Произведен сравнительный анализ энергий возбуждения и структуры связей в кетене, этилене и формальдегиде.

О. В. Сизова

$\text{CH}_2=\text{CO}$ (кетен)

1976°

ХЧ - 13910

23 Б250. Силовое поле и r_z -структура кетена. Mal-
linson P. D., Nemes L. The force field and r_z struc-
ture of ketene. «J. Mol. Spectrosc.», 1976, 59, № 3,
470—481 (англ.)

Недавно определенные константы кориолисова взаи-
модействия кетена (I) и I- d_2 и центробежного искаже-
ния для I, I- d_1 и I- d_2 позволили определить 16 из
19 силовых коэф. (СК) I. Неоднозначность выбора
между двумя наборами СК в классах A_1 и B_1 умень-
шена. С помощью полученных величин вращательных
постоянных определена r_0 - и r_z -структура, причем по-
следняя — впервые.

Резюме

сил. пост.
I:

Х. 1976. №23



1976

ЖУ - 13910

11 Д158. Силовое поле и r_z -структура кетена. Mal-
linson P. D., Nemes L. The force field and r_z struc-
ture of ketene. «J. Mol. Spectrosc.», 1976, 59, № 3,
470—481 (англ.)

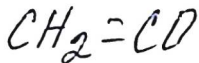
сил. поле
геометрия

Из эксперим. данных для частот колебаний, постоян-
ных центробежного искажения, дефекта инерции и
постоянных кориолисова взаимодействия молекулы ке-
тена и ее изотопич. разновидностей вычислены квадра-

Ф. 1976 N 11

тич. силовые постоянные кетена (H_2CCO). По полученным значениям силовых постоянных вычислены гармонич. колебательные поправки к вращательным постоянным, а из эксперим. значений вращательных постоянных с учетом этих поправок вычислены структурные r_z -параметры кетена и ее изотопзамещенных. Для H_2CCO получено: $\text{CH}=1,0797$, $\text{C}=\text{C}=1,3171$, $\text{C}=\text{O}=1,1608\text{\AA}$, $\text{HCH}=121,97^\circ$.

М. Р. Алиев



1976

2 Б232. Инфракрасные и микроволновые исследования кетена и его дейтеропроизводных в газовой фазе. Nemes László. A keten molekula és deuterált származékainak gázfázisú infravörös és mikrohullámú spektroszkópiai vizsgálata. «Kém. közl.», 1976(1977), 46, № 3—4, 434—440 (венг.; рез. англ.)

М.Н.

Измерены ИК- ($4000\text{—}250\text{ см}^{-1}$) и МВ-спектры кетена и его дейтерированного в газовой фазе аналога. Приведены структурные параметры кетена, полученные на базе сочетания анализов ИК- и МВ-спектров. Приведены также значения A_0 , B_0 и C_0 и констант центробежного растяжения, обсуждено кориолисово взаимодействие α -типа между формами b_1 и b_2 , соотношения между r_0 и r_z . Все выкладки проведены на основе симметрии C_{2v} .

Резюме

X, 1978, N2

CH_2CO

XU-11881

1976

) 15 Б63. Неэмпирические расчеты потенциальных поверхностей с учетом всех электронов. III. Диссоциация кетена на CH_2 и CO . Pendergast Phil, Fink William H. Allelectron nonempirical calculations of potential surfaces. III. Dissociation of ketene into CH_2 and CO . «J. Amer. Chem. Soc.», 1976, 98, № 3, 648—655 (англ.)

Проведены расчеты неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО основного и низколежащих возбужденных состояний кетена (I) и потенциальной Пв р-ции диссоциации I на CH_2 и CO . Выбор базиса и детали расчета основного состояния аналогичны использованным в сообщ. II (см. РЖХим, 1972, 15Б61). При расчетах возбужденных состояний использованы две процедуры: ССП для открытых оболочек и метод ограниченного учета конфигурац. взаимодействия (КВ). Для основного (1A_1) и первого триплетного ($^3A''$) возбуж-

кв. мех.
расчет
потенц.
пов-ств.

X, 1976, 15

денного состояний проведена частичная оптимизация геометрич. параметров. Минимум энергии соответствует $R_{CC}=1,31$ А, $R_{CO}=1,23$ А и $\angle OCC=180^\circ$ (1A_1) и $R_{CC}=1,59$ А, $R_{CO}=1,35$ А и $\angle OCC=138^\circ$ ($^3A''$). Рассмотрены два пути р-ции: линейный, соотв-щий диссоциации из основного состояния и изогнутый, отвечающий диссоциации из геометрии возбужденного $^3A''$ состояния. При движении по пути р-ции геометрия фрагментов оставалась неизменной. Приведены корреляц. диаграммы МО для рассматриваемой р-ции, энергии ССП, энергии КВ, веса конфигураций; обсуждены нек-рые вопросы фотохимии кетена.

И. Абронин

60319.4768

Ch, Ph, TC, MGU

96201

 CH_2CO (прото.ин)
(саксир)

1976

ХС-11841

Simons J.W., Curry Roberta. Threshold energies for production of $\text{CH}_2(^3\text{B}_1)$ and $\text{CH}_2(^1\text{A}_1)$ from ketene photolysis. The $\text{CH}_2(^3\text{B}_1) \longleftrightarrow \text{CH}_2(^1\text{A}_1)$ energy splitting. "Chem. Phys. Lett.", 1976, 38, N 1, 171-175 (англ.) 0581 ПКК

562 563

573

ВИНИТИ

60929.1890

TC. Ch

C_2H_2O (oxirene)

40777 кв. мек.
(сбрана, расет)

1976

от. 4667

Strausz O.P., Gosavi R.K., Dones A.
S., Csizmadia I.G. Mechanism of the Wolff
rearrangement. 6. Ab initio molecular or-
bital calculations on the thermodynamic
and kinetic stability of the oxirene mole-
cule. (см. прод.) 0140

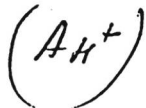
"J. Amer. Chem. Soc.", 1976, 98, N 16,
4784-4786 (англ.)



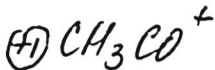
1974

17696. Ausloos, P., Lias, S. G., The proton affinity of ketene and the heat of formation of CH_3CO^+ , *Chem. Phys. Lett.* 51, No. 1, 53-56 (Oct. 1, 1977).

Key words: acetone; acetyl ion; heat of formation; ketene; proton affinity; proton transfer.



The equilibrium for proton transfer involving acetone and ketene ($\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{H}^+ + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^+ + \text{CH}_3\text{COCH}_3$) has been studied in a pulsed ion cyclotron resonance spectrometer. Values of 193.6 ± 1 and 194.1 ± 1 kcal/mole (1 kcal/mole = 4.18 kJoules) are obtained for the proton affinities of acetone and ketene, respectively (based on a proton affinity of 193.5 ± 1 kcal/mole for isobutene). A value of 161.5 ± 1 kcal/mole for $\Delta H_f(\text{CH}_3\text{CO}^+)$ is derived from these results.



J. Res. NBS, 1979,
84, 11

H_2C_2O

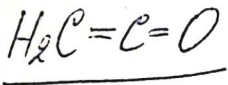
1974

Brown L. D.; et al.

суд. наст;
кв. сел.
пассе

J. Amer. Chem. Soc.
1974, 99, 3968-79

(сел. C_3 ; IV)



[* 18-18367/ 1972

(pactes
kod. zoch.)

Dewar Michall J.S.
J. Amer. Chem. Soc.
1977. 99, No. 1685-9/

HOCCM

Comm 5378

1977

структ.
м.в. сущ/р
расхот 5Н.
М.

Eijck B. P., et al.

J. Mol. Struct., 1977,
39, 157-63.

H_2CO ommea 5690 1974

Fabricant B., et al.

J. Chem. Phys., 1974, 67,
1576-86

Molecular beam electric
resonance study...

(in H_2CO) III



Электронное
строение

(+1) $\boxtimes$

Ф. 1978 n 2

аттест 5710

1974

2 Д119. Электронное строение кетеновых катион-радикалов. Hall Desmond, Maier John P., Rosmus Pavel. Electronic states of ketene radical cation, «Chem. Phys.», 1977, 24, № 3, 373—378 (англ.)

Экспериментально методами фотоэлектронной спектроскопии исследованы дублетные электронные состояния $\tilde{X}^2B_1$, $\tilde{A}^2B_2$, $\tilde{B}^2B_1$, $\tilde{C}^2B_2$, $\tilde{D}^2A_1$, $\tilde{E}^2A_1$ и $\tilde{F}^2A_1$ кетенового (H_2CCO^+): (I) и дейтерированного кетенового (D_2CCO^+). (II) катион-радикалов, полученные фотоионизацией излучением HeI α (58,4) и HeII α (30,4 нм). Теоретически методом ССП МО ЛКАО в базисе гауссовских орбиталей 9s5p1d для С и О и 5s1p для Н и в двухэкспоненц. базисе для d-АО вычислены орбитальные энергии, вертикальные потенциалы ионизации и полная энергия I. Электронная корреляция учитыва-

лась в приближении псевдонатуральных орбиталей взаимодействия электронных пар (ПНО—ПВЭП). Вычисленные значения потенциалов ионизации хорошо согласуются с экспериментальными. Подробно обсуждается влияние перестройки электронной оболочки и корреляционных эффектов на вычисляемые энергии и потенциалы ионизации. Приведены фотоэлектронные спектры I и II, наблюдаемые колебательные частоты, частоты некоторых валентных и деформационных колебаний и наблюдаемые и вычисленные методом ССП и ПНО—ПВЭП потенциалы ионизации рассмотренных состояний. В. А. Корсунов



От тиски 5710

1974

4 Б127. Электронные состояния катион-радикала кетена. Hall Desmond, Maier John P., Rosmus Pavel. Electronic states of ketene radical cation. «Chem. Phys.», 1977, 24, № 3, 373—378 (англ.) $\text{CH}_2=\text{CO}$

Исследованы фотоэлектронные спектры кетена (I) и дейтерированного-I (II) (возбуждение He-I и He-II). Отнесение электронных состояний катион-радикалов I и II сделано на основе анализа зависимостей спектров от энергии возбуждения, влияния дейтерирования на частоты колебаний и расчетов потенциалов ионизации (ПИ) неэмпирич. методами ССП, конфигурац. взаимодействия в базисе парных натуральных орбиталей и связанных электронных пар. В последнем случае разность рассчитанных и эксперим. ПИ не превышает 0,3 эв. Получен след. порядок электронных состояний катион-радикала I (в скобках приведены энергии в эв относительно основного состояния I): 2B_1 (9,63), 2B_2 (13,84), 2B_1 (14,60), 2B_2 (16,08), 2A_1 (16,7), 2A_1 (18,2), 2A_1 (24,3). Проведен анализ поправок к теореме Купменса, связанных с эффектами реорганизации и корреляции. Отмечено, что корреляц. поправка положительна для трех первых и меняет знак для выше лежащих состояний. В. Фаустов

(y)

2: 1978, NY

CH_2CO

1977

1 Д464. Исследование ИК- и микроволновых спектров молекул кетена и его дейтеропроизводных в газовой фазе. Nemes László. A keten molekula és deutertált származékainak gázfázisú infravörös és mikrohul-

lámú spektroszkópiái vizsgálata. «Kém. közl.», 1976 (1977), 46, № 3—4, 434—440 (венг.; рез. англ.).

Получены микроволн. спектры и спектры ИК-поглощения паров кетена CH_2CO , CHDCO и CD_2CO при низкой т-ре и давлении. Выполнено отнесение вращательных и колебательно-вращательных линий, определены энергии уровней и вращательные постоянные молекул различного изотопного состава, константы центробежного растяжения и кориолисова взаимодействия. Рассмотрен механизм кориолисова взаимодействия между колебаниями типа B_1 и B_2 . Вычислены моменты инерции и определены геометрич. параметры равновесной конфигурации.

М. Тонков

М. П.

Ф. 1978 № 1

C.H₂CO

Journal 5316 / 1977

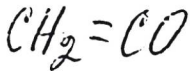
(photolysis)
Kr

Pilling M. J. et al.

968 - 984.

Flash photolysis of ketene

В статье не указан назв прибора.



См. № 5
Кв. мх,
раств.

Кетены

отгисн 5307

1974

23 Б255. Теоретическое определение спектров молекулярных колебаний кетена и диазометана полуэмпирическим методом и ab-initio. Pouchan Claude, Dargelos Alain, Chaillet Max. Détermination théorique des spectres de vibrations moléculaires a partir de methodes semi-empiriques et ab initio: cétène et diazométhane. «Spectrochim. Acta», 1977, A33, № 3—4, 253—259 (франц.; рез. англ.)

Методами MiND0/2 и ab-initio (STO/3G) вычислены гармонич. силовые коэф. для кетена и диазометана. Получено удовлетворительное согласие с эксперим. данными для обоих случаев, а также с лит. данными. Валентные силовые постоянные, рассчитанные методом MiND0/2, дают частоты примерно на 20% выше экспериментальных. Недиagonalная силовая постоянная взаимодействия связей CH мала по величине и положительна по знаку. Деформац. силовые постоянные, вычисленные методом ab-initio, лучше, чем в остальных.

Ж. 1974 № 23

случаях, удовлетворяют эксперим. частотам. Проведены
расчеты интенсивностей ИК-полос, средних амплитуд
колебаний и постоянных корнелисова взаимодействия.
Е. Разумова



CH_2CO
 CH_2N_2

mmccc 5307 1977

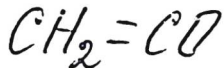
Ref. max.
paccy

87: 174896h Theoretical determination of molecular vibrational spectra by semiempirical and ab initio methods: cetene and diazomethane. Pouchan, Claude; Dargelos, Alain; Chaillet, Max (Lab. Chim. Struct., Inst. Univ. Rech. Sci., Pau, Fr.). *Spectrochim. Acta, Part A* 1977, 33A(3-4), 253-9 (Fr). Complete quadratic force fields are calcd. for CH_2CO and CH_2N_2 using MINDO/2 and ab initio STO/3G wavefunctions by a numerical method agree with exptl. data. Calcd. IR intensities, vibrational frequencies, dipole moment derivs., and Coriolis coupling consts. are compared with avntl. data.



C.A. 1977. 87. N22

1947



Страница 5307

J₂

12 Д148. Теоретическое определение спектров молекулярных колебаний на основании полуэмпирических и неэмпирических методов: кетен и диазометан. Pouchan Claude, Dargelos Alain, Chaillet Max. Détermination théorique des spectres de vibrations moléculaires a partir de méthodes semi-empiriques et ab ini-

(+1) ~~18~~

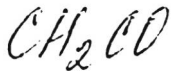
ЭЛЫ

Р. 1947, №12

tio: cétène et diazométhane. «Spectrochim. Acta», 1977, A33, № 3—4, (франц.; рез. англ.)

С помощью расчетных методов МЧПДП/2 и неэмпирич. методов вычислены геометрич. параметры и силовые постоянные в координатах симметрии молекулы кетена и диазометана. С этими силовыми постоянными рассчитаны частоты колебаний с отнесением их к типам симметрии, средние колебательные амплитуды и постоянные Кориолиса. Во всех случаях получено удовлетворительное совпадение с эксперим. данными. Найденные волн. ф-ции использованы также для определения производных дипольного момента по нормальным координатам и интенсивностей в ИК-спектрах. Преимущество квантового расчета силовых постоянных и электрооптич. параметров в сравнении с их полуэмпирич. определением заключается в однозначности найденных величин. Улучшение совпадений вычисленных и эксперим. значений может быть достигнуто путем учета взаимодействия конфигураций.

М. А. Ковнер



47

2.1978.10.22

22 Б1106. Изучение свойств и реакций кетена в газовой фазе методами спектроскопии ионно-циклотронного резонанса и фотоионизационной масс-спектрометрии. Сродство к протону, специфичность места протонирования и теплота образования кетена. Vøgt Jürgen, Williamson Ashley D., Beauchamp J. L. Properties and reactions of ketene in the gas phase by ion cyclotron resonance spectroscopy and photoionization mass spectrometry. Proton affinity site specificity of protonation, and heat of formation of ketene. «J. Amer. Chem. Soc.», 1978, 100, № 11, 3478—3483 (англ.)

Методами ионно-циклотронного резонанса и фотоионизационной масс-спектрометрии изучены ионно-молекулярные реакции с участием CH_2CO и CD_2CO или соответствующих молекулярных ионов, наиболее характерными среди которых является перенос $\text{CH}_2(\text{CD}_2)$ -группы к катион-радикалам. Рассчитаны теплоты образования CH_2CO и CH_3CO^+ равные $-11,4 \pm 0,4$ и $154,9 \pm 2$ ккал·моль⁻¹, соотв. Определена величина сродства к протону CH_2CO , равная $195,2 \pm 2$ ккал·моль⁻¹. При взаимодействии CH_2CO с CD_5^+ или C_2D_5^+ протонирование идет по О-атому, тогда как при использовании протонированных молекулярных ионов О-содержащих соединений — по С-атому. Д. В. Загоревский

CH₂CO

XIV-9099

1978

10 Б48. Расчет вертикальных потенциалов ионизации кетена с учетом поправок теории возмущений к теореме Купменса. Chong D. P. Calculation of vertical ionization potentials of ketene by perturbation corrections to Koopmans' theorem. «Theor. chim. acta», 1978, 50, № 2, 181—184 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в двух экспоненциальном базисе рассчитан кетен (I). С помощью варианта теории возмущений (ТВ) Релея — Шредингера рассчитаны поправки к теореме Купманса для 6 первых вертикальных орбитальных потенциалов ионизации (ПИ) I. Полученные ПИ сопоставлены с эксперим. значениями и результатами проведенного ранее прямого расчета I и соотв-щих катион радикалов в триэкспоненциальном базисе с учетом конфигурац. взаимодействия парных натуральных орбиталей (КВПНО). Данный расчет за счет ТВ учитывает $\approx 92\%$ корреляц. энергии, полученной в методе КВПНО

ψ, ϵ_i
расчет

ж. 1978. № 10

Учет поправок ТВ, в целом, приводит к улучшению согласия с эксперим., однако ошибка в расчете ПИ все еще остается выше расщепления наиболее близлежащих состояний катион радикала I ($\sim 0,5$ эв). Заметно меньшую ошибку, однако, также не достаточную для надежного отнесения наиболее близлежащих уровней I, дает метод КВПНО, требующий много большего объема вычислений. В. Фаустов

adu

Ж. 1949, N 10

CN₂CO

XIV-9099

1978

4 Д148. Расчет вертикальных потенциалов ионизации кетена с помощью поправок по теории возмущений к теореме Купманса. Chong D. P. Calculation of vertical ionization potentials of ketene by perturbation corrections to Koopmans' theorem. «Theor. chim. acta», 1978, 50, № 2, 181—184 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе гауссовских ф-ций, сгруппированном в двухэкспонентный, рассчитаны вертикальные потенциалы ионизации кетена. Расчеты проведены на основе теоремы Купманса с включением поправок по теории возмущений Рэлея — Шрёдингера (Chong D. P. et al., «J. Electron Spectry», 1975, 7, 445). Полученные результаты согласуются с эксперим. данными примерно с такой же точностью, что и результаты расчетов методом парных натуральных орбиталей в приближении связанных электронных пар с расчетом потенциалов ионизации как разностей энергий нейтральной и ионизованной молекул, но требуют существенно меньших затрат машинного времени на расчеты. В. Л. Лебедев

расчет
(у)

ор-1979, N4

CH_2CO

1978

Davidson William
R., et al.

Can. J. Chem. 1978, 56,
N7, 1016-19

A_H^+

cm. $\text{CH}_3\text{CO}^+ - \text{I}$

CN_2CO

Виттис 6738

1978

23 Б47. Неэмпирическое исследование энергий и структур кетена, оксирена и этинола. Dykstra C. E. An ab initio study of the energies and structures of ketene, oxirene, and ethynol. «J. Chem. Phys.», 1978, 68, № 9, 4244—4247 (англ.)

2000000/2,

ΔE

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в биэкспоненциальном базисе (Б1) и Б1 дополненном поляризац. функциями на атомах Н, С и О (Б2) рассчитаны кетен (I) и его гипотетич. изомеры оксирен (II) и этинол (III). Расчеты проводились в однодетерминантном приближении и с учетом электронной корреляции самосогласованным методом электронных пар (см. Meyer, «J. Chem. Phys.», 1976, 64, 2901) учитывающим моно- и двухкратно возбужденные конфигурации, а также четырехкратно возбужденные конфигурации типа $a^2b^2 \rightarrow c^2d^2$. Для всех структур проводилась полная оптимизация геометрии в Б1 и Б2. Рассчитанная геометрия I хорошо согласуется с экспериментальной. Наиболее стабильным изомером найден I, энергии II и III относительно I равны: I 86,6 ккал/моль; III 35,4 ккал/

2.1078, №23

/моль. Наиболее существенный вклад в определение относит. энергий I и II вносит учет энергии корреляций, к-рый понижает разность энергий на 7,1 ккал/моль, для отношения энергий изомеров I и III более существенно расширение базиса (переход от Б1 к Б2 изменяет относит. энергию на 5,0 ккал/моль). Проведены оценочные расчеты энергии активации изомеризации III→I, из к-рых следует, что барьер этой р-ции, по-видимому, превышает 20 ккал/моль. В. Фаустов

ся
Обра
л



до фото-
диссоц.

(41) CH_2 Δ
выражен.
при фотодиссоц.
Ф. 1973.15

5 Д819. Порог фотодиссоциации кетена с образованием $\text{CH}_2(\tilde{a}^1A_1)$ и энергетическое расстояние между состояниями $\text{CH}_2(\tilde{a}^1A_1 - \tilde{X}^3B_1)$. Feldmann D., Meier K., Zacharias H., Welge K. H. The threshold for photodissociation of ketene into $\text{CH}_2(\tilde{a}^1A_1)$ and the $\text{CH}_2(\tilde{a}^1A_1 - \tilde{X}^3B_1)$ energy separation. «Chem. Phys. Lett.», 1978, 59, № 1, 171—177 (англ.).

Спектральные зависимости относительных квантовых выходов образования радикалов $\text{CH}_2(\tilde{a}^1A_1)$ в состояниях (0, 0, 0) и (0, 1, 0) исследованы в области порога (310—355 нм) процесса $\text{CH}_2\text{CO}(\tilde{X}^1A_1) + h\nu \rightarrow \text{CH}_2(\tilde{a}^1A_1) + \text{CO}$. Источником фотолизирующего излучения служил перестраиваемый лазер на красителе. Образующиеся при фотодиссоциации радикалы $\text{CH}_2(\tilde{a}^1A_1)$ регистрировались по флуоресценции, возбуждаемой другим перестраиваемым лазером. Определена пороговая энергия диссоциации кетена с образованием $\text{CH}_2(\tilde{a}^1A_1)$ $(95,4 \pm 0,3)$ ккал/моль. Оценено энергетическое расстояние между состояниями $\tilde{a}^1A_1$ и $\tilde{X}^3B_1$ радикала I_2 , $(9,8 \pm 1,5)$ ккал/моль. Библ. 34.

В. С. Иванов

CH_2CO

[сумма 7216]

1978

Kato Hiroshi, et al.

J. Phys. Chem., 1978, 82,
N19, 2115-20.

равновес.
констр.

ал. $\text{H}_2\text{CO} - \text{III}$

CH₂CO

[см. на полях гуссегфайс.]. 1978

момент,
сирок.

Kuchitsu K. Takabayashi
IX Hungarian diffraction
conference. 14-19 august
1978. Collected Abstracts.

● стр 25-27

H_2CCO

1978

3 Д370. Колебательно-вращательный анализ находящихся в кориолисовом резонансе полос ν_5 , ν_6 , ν_8 и ν_9 H_2CCO . Nemes L. Rotation-vibration analysis of the Coriolis-coupled ν_5 , ν_6 , ν_8 and ν_9 bands of H_2CCO . «J. Mol. Spectrosc.», 1978, 72, № 1, 102—123 (англ.)

Получены спектры ИК-поглощения паров H_2CCO при температурах от -70 до $+40^\circ\text{C}$ в области $400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ с разрешением $0,5\text{ см}^{-1}$ и с разрешением $0,22\text{ см}^{-1}$ в области $330\text{--}450\text{ см}^{-1}$. Приведены спектры в области полос ν_5 , ν_6 , ν_8 и ν_9 . Интерпретация спектров выполнена в приближении симметричного волчка. Приведены частоты максимумов компонент К-структуры. При анализе спектров учтены кориолисовы возмущения частот и интенсивностей колебательно-вращательных линий. Определены частоты колебательных переходов, константы кориолисова взаимодействия и относит. значения невозмущенных матричных элементов дипольного момента для этих полос. Библ. 26.

М. П.

Ф. 1979, № 3.

H_2CCO

оттиск 6801

1978

3 Б265. Анализ вращательно-колебательной структуры связанных кориолисовым взаимодействием ν_5 , ν_6 , ν_8 и ν_9 полос H_2CCO . Nemes L. Rotation-vibration analysis of the Coriolis-coupled ν_5 , ν_6 , ν_8 and ν_9 bands of H_2CCO . «J. Mol. Spectrosc.», 1978, 72, № 1, 102—123 (англ.)

На дифракц. спектрометре в области частот от 1000 до 400 cm^{-1} с разрешением от 0,30 до 0,60 cm^{-1} и на фурье-спектрометре в области частот от 450 до 330 cm^{-1} с разрешением 0,22 cm^{-1} измерен ИК-спектр поглощения полос ν_5 , ν_6 , ν_8 и ν_9 кетена, H_2CCO . Выполнен ана-

лиз спектра для модели симм. волчка с учетом кориолисова взаимодействия между исследованными колебательными состояниями. Для всех полос определены эффективные вращательные постоянные. Величины центров полос ν_5 , ν_6 , ν_8 и ν_9 , соотв., равны (в cm^{-1}) $\nu_0=587,30$ (27), 528,36 (39), 977,8 и 439,0. Оценены значения констант кориолисова взаимодействия.

С. Н. Мурзин

М. П.

2:1949, N3

H₂CCO

number 6801

1978

89: 97441t Rotation-vibration analysis of the Coriolis-coupled ν_5 , ν_6 , ν_8 and ν_9 bands of ketene. Nemes, L. (Cent. Res. Inst. Chem., Hung. Acad. Sci., Budapest, Hung.). *J. Mol. Spectrosc.* 1978, 72(1), 102-23 (Eng). Medium resolu. IR grating spectra of gaseous ketene, H₂CCO, were recorded between 1000 and 400 cm⁻¹, both at instrument temp. (40°) and with cooling (-40°). Interferometric Fourier spectra were also measured at -70° with resolu. 0.22 cm⁻¹ between 450 and 330 cm⁻¹. The *K* structure of the fundamentals ν_5 , ν_6 , ν_8 , and ν_9 was assigned. These fundamentals are coupled by α -axis Coriolis interactions. These couplings were analyzed on the sym. top basis for setting up the perturbation matrix and by utilizing the *K*-dependent Coriolis shifts of levels. A preliminary anal. of the Coriolis intensity anomalies was also undertaken. Band center values from combination differences are $\nu_5^0 = 587.30(27)$ and $\nu_6^0 = 528.36(39)$ cm⁻¹. Synthetic spectra indicate the band origins of ν_8 and ν_9 to be close to 977.8 and 439.0 cm⁻¹, resp. Ests. of the Coriolis coupling consts. obtained from synthetic spectra are $\zeta_{68^a} = +0.33(5)$, $\zeta_{69^a} = +0.714(20)$, $\zeta_{59^a} = -0.774(20)$, and $\zeta_{69^a} = -0.30(2)$. Approx. ratios of unperturbed vibrational transition moments obtained from spectral simulations are $M_{8^0} \pm iM_{5^0} \pm iM_{6^0} : M_{9^0} \approx +2:-9:+10:+0.5$.

Di

CA, 1978, 89, NR

C_2H_2O

1978

8 Д182. Неэмпирические расчеты методом молекулярных орбиталей оксиранилидена и этинола. Strausz O. P., Gosavi R. K., Gunning H. E. Ab initio molecular orbital calculations on oxiranylidene and ethynol. «Chem. Phys. Lett.», 1978, 54, № 3, 510—513 (англ.)

Методом ССП МО с использованием гауссова базиса из 80 примитивных ф-ций выполнены расчеты полной энергии молекулы C_2H_2O в пяти изомерных состояниях с проведением оптимизации по геометрич. параметрам. Проведены также вычисления энергетич. профиля вдоль избранной координаты реакции для изомеризации: формилметилен → кетен → оксиранилиден. Найденные значения энергетич. барьеров сравнены с имеющимися данными. Библиограф. 18. А. Ф. Шестаков

Расчет
полной
энергии

CP, 1978, NP

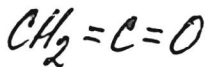


фото-
диссоц.

2: 1949, N 4

7 Б48. Теоретическое изучение путей фотодиссоциации $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{CO}$. Yamabe Shinichi, Morokuma Keiji. A theoretical study on the paths of photodissociation: $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{CO}$. «J. Amer. Chem. Soc.», 1978, 100, № 24, 7551—7556 (англ.)

Построены МО и корреляц. диаграммы между исходным и конечным состояниями для р-ции диссоциации $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O} (\text{I}) \rightarrow \text{CH}_2 + \text{CO}$. На их основе проанализированы симм. и несимм. пути р-ции в различных возбужденных состояниях. Для разрешенных по симметрии путей р-ции неэмпирич. обобщенным ограниченным методом Хартри—Фока для синглетных и триплетных состояний (см. «Chem. Phys. Lett.», 1973, 21, 565) в миним. базисе ОСТ-3ГФ рассчитаны сечения потенциальной поверхности. Использование одnodетерминантного приближения обосновано расчетом многоконфигурац. методом ССП отдельных точек на потенциальной поверхности, к-рый показал, что основной вклад в волновую функцию вносит только один детерминант. Найдено 4 канала фотодиссоциации I из $\pi-\pi^*$ -возбужденного синглетного и триплетного состояний в плоскости I и с выходом из плоскости I. Для плоского канала р-ции атом С карбонильной группы при разрыве связи С—С остается лежать на оси симметрии CH_2 , угол С—С—О мал.

1949

шается от 180° в I до почти 90° при больших расстояниях C—C. Для канала р-ции с выходом из плоскости характерно одновременное смещение атома C карбонильной группы с оси симметрии CH_2 и уменьшение угла C—C—O от 180 до 90° . В синглетном состоянии оба рассчитанных сечения потенциальной поверхности для плоского и неплоского каналов не имеют активац. барьеров. В триплетном состоянии небольшие активац. барьеры обнаружены для обоих каналов р-ции, в переходном состоянии расстояние C—C ~ 2 А. Отмечено, что результаты расчетов очень слабо зависят от мультиплетности реакц. системы. Геометрич. изменения I в ходе диссоциации интерпретированы путем выделения отдельных вкладов в полную энергию реакц. системы для обратной р-ции $\text{CH}_2^* + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO}^*$. Показано, что при малых расстояниях C—C, близких к длине валентной связи в I, ориентация CH_2 и CO такова, что перекрывание между σ орбиталью атома углерода CH_2 и орбиталями CO максимально увеличивает притяжение CH_2 и CO за счет переноса заряда, обменное отталкивание при этом почти не увеличивается.

К. Я. Бурштейн

CH_2CO

ommuch 8327 1979

Кб. мех,
факет
Е,

Castro E.A.

Int. J. Quant. Chem.,
1979, 13/ 15, 355-358.

H_2CO

1980

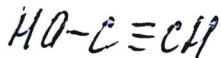
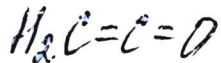
гуг К.

Труд. хим. акад., 1980, 57,
№2, 104-30.

адмстр.,
м. свод
(у)

сел. H_2 - III

1980



КВ. мех.
равнов.
равнов.
механизм
x. 1981. NH

11 Б60. Неэмпирическое изучение кетена, оксиацети-
лена, формилметилена, оксирена и путей их перегруп-
пировок. Tanaka Kiyoshi, Yoshimine M. An ab
initio study on ketene, hydroxyacetylene, formylmethylenе,
oxirene, and their rearrangement paths. «J. Amer. Chem.
Soc.», 1980, 102, № 26, 7655—7662 (англ.)

Методами ССП и конфигурац. взаимодействия (КВ)
с наложением всех однократно и двукратно возбужден-
ных конфигураций выполнены неэмпирич. расчеты низ-
ших синглетных состояний 4 изомеров C_2H_2O : кетена
 $H_2C=C=O$ (I), оксиацетилен $HO-C\equiv CH$ (II), фор-
милметилена $HC-CHO$ (III) и оксирена $HC=CH-O$

(IV). В расчетах применялись базисы 4-31ГФ и двух-
экспонентный с включением поляризац. функций
(ДЭПФ). Точность расчета равновесной геометрии изу-
ченных соединений методом КВ в ДЭПФ базисе не ху-
же $\pm 0,01$ А для длин связей и $\pm 1^\circ$ для углов, что
подтверждают эксперим. данные структуры I. Точность
рассчитанных вращательных постоянных не хуже
 ± 100 МГц. Наиболее стабильным изомером найден I;
относит. энергии прочих равны, соотв., 36,4 (II), 79,7
(III) и 80,2 (IV) ккал/моль. При этом III не отвечает

локальному минимуму на энергетич. поверхности, рассчитанной методом КВ, и без активац. барьера переходит в I. В рамках метода ССП такой барьер, хотя и незначительный (0,9 ккал/моль), но имеется. Подробно исследовано влияние включения поляризац. ф-ций в базис и учета корреляции на энергетич. характеристики I—IV. Рассчитанные энергии след. р-ций диссоциации составляют (ккал/моль): $I \rightarrow \text{CH}_2 (a^1A_1) + \text{CO} (X^1\Sigma^+)$, 77,4; $II \rightarrow \text{C}_2\text{H} (X^2\Sigma^+) + \text{OH} (X^2\Pi)$, 109,7; $IV \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 (X^1\Sigma_g^+) + \text{O} (^1D)$, 80,2. Точность этих результатов оценена в ± 10 ккал/моль. Барьер процесса $IV \rightarrow III$ невелик (2 ккал/моль). Перегруппировка $II \rightarrow I$ имеет высокий барьер (73,2 ккал/моль), протекает без нарушения планарности, и переходное состояние соответствует плоскому III. Барьер процесса $III \rightarrow II$ также велик (51,6 ккал/моль). Для энергии диссоциации диазоацетальдегида N_2CHCHO (V) на N_2 и III расчет дает величину 30 ккал/моль. На основании полученных результатов, с учетом данных предв. расчетов возбужденных состояний, можно сделать след. выводы относительно механизма перегруппировки Вольфа (ПВ) V: 1) II не играет роли в ПВ; 2) III не является стабильным изомером; 3) IV не является долгоживущим интермедиатом; 4) термич. ПВ протекает на Пв основного состояния системы $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, и перераспределение изотопной метки (ПИМ) углерода зависит от наличной колебательной энергии; 5) в фотохим. ПВ V, а также при фотолизе I ПИМ протекает на Пв основного состояния $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$.

В. Я. Беспалов

H₂CCO ссылка 12815 1981

Bohm M.C., Gleiter R.

y Theor. chim. acta, 1981,
59 (2), 153-179.

CH_2CO (Оммуек 12732) 1981

Fliszar S., et al.

Кв. мек.
факт

Canad. J. Chem., 1981,
59, 1074-82

CH_2CO

[Ommuck 18085] 1981

Do; Lievin J., Breerlet J.,
et al.

Theor. Chim. acta, 1981,
60, N 4, 339-353.

1981

9 Д250. Кинетическая энергия, освобождаемая при фрагментации ионов кетена в метастабильные состояния. Kinetic energy release in the metastable fragmentation of ketene ions. Lorquet J. C. «Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.», 1981, 38, № 2—3, 343—350 (англ.)

Рассматривается бесстолкновительная фрагментация ионов кетена $\text{CH}_2\text{CO}^+ \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{CO}$ в метастабильные состояния. Наблюдавшееся в работе Хиязи и др. (Hijazi N. H. et al. «Org. Mass Spectrom.», 1979, 14, 119) распределение поступательной энергии для этого процесса интерпретируется в настоящей работе на основании модели двумерной поверхности потенц. энергии. В этой модели возможен переход энергии между распадающейся связью, характеризуемой расстоянием R между C—C-связью и изогнутым видом связи HCN, характеризуемой углом θ . Фрагментация CH_2CO^+ определяется пересечением поверхностей потенц. энергии, соответствующих ионам кетена и фрагментированным ионам CH_2^+ , находящимся в основном и возбужден-

фрагментации,
пов. потенц.
энергии

(41) CH_2^+
 (44f)
 Ф. 1981/19

см. в III

ном состояниях. Наблюдавшееся в эксперименте Хиязи и др. быстрое уменьшение поступательной энергии обусловлено для медленных ионов возможностью перехода из этих двух состояний. Для теплот образования ионов CH_2^+ в различные состояния получены следующие оценочные данные (в ккал/моль): $\Delta H_{f^0}^0 (\text{CH}_2^+, {}^2\Pi) = 333,1 \pm \pm 0,4$; $\Delta H_{f^0}^0 (\text{CH}_2^+, X^2A_1) \leq 329$; $\Delta H_{f^0}^0 (\text{CH}_2, X^3B_1) \leq 89,3$.
 Библ. 16. И. Флакс

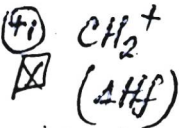
1981



метастабильная
диссоциация

19 Б1097. Выделение кинетической энергии при метастабильной фрагментации ионов кетена. Log-quet J. C. Kinetic energy release in the metastable fragmentation of ketene ions. «Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.», 1981, 38, № 2—3, 343—350 (англ.)

Теоретически исследован процесс выделения кинетической энергии в результате метастабильной диссоциации иона кетена: $\text{CH}_2\text{CO}^+ \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{CO}$. Распределение поступательной энергии среди продуктов автоионизации определено с использованием двухмерной Пв потенциальной энергии, к-рая допускает обмен энергией между разрываемой связью и колебательной энергией изгиба связи HCH. Обнаружено, что порог диссоциации с образованием иона CH_2^+ находится несколько ниже 1-го электронновозбужденного состояния иона CH_2CO^+ , поэтому практически все ионы образуются в результате автоионизации. Используя предложенную модель проведены расчеты теплот образования иона CH_2^+ в раз-



X. 1981, N 19

личных состояниях. Получены след. значения теплот образования: $\Delta H_{f0}^0 (\text{CH}_2^+, {}^2\Pi) = 333,1 \pm 0,4$ ккал/моль, $\Delta H_{f0}^0 (\text{CH}_2^+, \tilde{X}^2A_1) = 329$ ккал/моль и $\Delta H_{f0}^0 (\text{CH}_2^+, \tilde{X}^3B_1) = 89,3$ ккал/моль. Показано, что ни модель Клота, ни метод QET не могут удовлетворительно описать наблюдаемое экспериментально распределение поступательной энергии в процессе ионизации ионов кетена.

Р. Р. Бородулин

CH_2CO

1981

23 Б92. Исследование силового поля кетена методом функции Грина. Namasivayah R., Kannan K. Force field study of ketene through Green's function analysis. «Acta phys. pol.», 1981, А59, № 5, 653—658 (англ.)

сил. пост.

С помощью метода ф-ции Грина рассчитано силовое поле плоской молекулы кетена CH_2CO (I) в предположении симметрии C_{2v} . Полученные силовые постоянные сопоставлены с найденными ранее. Сделан вывод, что рассчитанный набор силовых постоянных правильно воспроизводит все особенности силового поля молекулы I. Записаны правила произведений для отдельных типов симметрии (A_1 , B_1 и B_2). С найденным силовым полем рассчитаны среднеквадратичные амплитуды, постоянные кориолисова взаимодействия и центробежного искажения. Ю. Н. Панченко

X. 1981, 19, № 23.

CH_2CO

1981

сил. пост.

11 Д65. Расчет силового поля кетена методом функции Грина. Force field study of ketene through Green's function analysis. Namasivayam R., Канпан К. «Acta phys. pol.», 1981, A59, № 5, 653—658 (англ.)

Методом ф-ции Грина по литературным данным для частот колебаний вычислены силовые постоянные, постоянные корiolисова взаимодействия и кватртичного центробежного искажения и средние амплитуды колебаний для молекулы CH_2CO . Получено согласие с эксперим. данными. Выведены изотопич. соотношения для частот колебаний. М. Р. Алиев

ф. 1981, 18, № 11.

CH_2CO

Schweig Armin, et al.

1981

J. Amer. Chem. Soc.

наблюдения. 1981, 103, № 1425-
вольт/мин. - 1431.

(сер. C_2H_4 ; III).

C_2H_2O

1982

геометрия,
структура,
во

х. 1982, 19,
х 18.

18 Б67. О существовании стабильных структурных изомеров кетена. Теоретическое исследование поверхности потенциальной энергии C_2H_2O . Bouma Willem J., Nobes Ross H., Radom Leo, Woodward Clifford E. On the existence of stable structural isomers of ketene. A theoretical study of the C_2H_2O potential energy surface. «J. Org. Chem.», 1982, 47, № 10, 1869—1875 (англ.)

Неэмпирическим методом. ССП МО ЛКАО детально исследована П потенциальной энергии системы C_2H_2O . Равновесные структуры и геометрии переходных состояний были непосредственно определены градиентной оптимизацией энергии в базисе 4-31 ГФ. Найденные геометрич. параметры критич. структур были использованы для уточненных расчетов энергии в базисе 6-31 ГФ** с включением корреляц. энергии на основе расчета по теории возмущений Меллера — Плессета вплоть до 3-го порядка включительно. Учтена также поправка на энергию нулевых колебаний. Три структуры найдены стабильными и доступными эксперим. обнаружению:

структура кетена, оксиацетилен и оксиранилидена. Последние две пока не были обнаружены экспериментально, они проигрывают кетену по энергии 152 и 244 кДж/моль. Оксиацетилен отделен от кетена барьером 305 кДж/моль (через последовательные 1,2-сдвиги протона), а наиболее низкоэнергетич. процесс для оксиранилидена отвечает мономолек. распаду на CH_2 и CO (105 кДж/моль). Остальные возможные структуры найдены нестабильными. А. Багатурьянц

мерс
Баг

CH_2CO

1982

теорет.
практич.

Breulet Jacques,
Lievin Jacques.

Theor. Chim. Acta 1982,
61 (1), 59-72.

(ср. BH_3CO ; III)

CHCHO

1982

Chandra Singh U.,
Basu P.K., et al.

расчёт

потенциала
внутрен.
вращен.

J. Mol. Struct. 1982,
87, 12, Suppl.: Theo-
Chem, 4, 12, 125-132.

(см. H_2O_2 ; III)

$\text{HC} \equiv \text{CON}$

от 14943

1982

5 Б295. Квантово-механические расчеты вращательного и колебательного спектров этинола. Rotational and vibrational spectra of ethynol from quantum-mechanical calculations. DeFrees D. J., McLean A. D. «J. Phys. Chem.», 1982, 86, № 15, 2835—2837 (англ.)

Проведены квантово-мех. расчеты пространственной структуры, спектроскопич. постоянных молекулы этинола, $\text{HC} \equiv \text{CON}$, с целью использовать эти данные для его идентификации методом вращательной спектроскопии на земле и в космосе, а также методом колебательной спектроскопии в низкотемпературных матрицах. Гармонич. колебательные частоты рассчитывали методом Хартри—Фока в расширенной версии программы гаусман 80 (ХФ/3-21Г). С применением эмпирич. масштабного фактора получены след. значения частот (в см^{-1}): 473, 517, 773, 841, 1003, 1217, 2206, 3285, 3418. Неэмпирич. расчет дает величину полного диполь-

М.П.,
геометр.
струк.

Х. 1983, 19, № 5.

ного момента $1,79D$ и след. значения вращательных постоянных (в ГГц): $A_c=652,843$, $B_c=9,546$, $C_c=9,408$. С учетом эмпирич. масштабных факторов, они использованы для предвычисления частоты $4_{04} \rightarrow 3_{03}$ перехода ($76,81 \pm 0,3$ ГГц) с триплетным расщеплением в $0,30 - 0,01$ ГГц.

В. М. Михайлов



HCCOH

Om 14943

1982

97: 46669f Rotational and vibrational spectra of ethynol from quantum-mechanical calculations. DeFrees, D. J.; McLean, A. D. (Mol. Res. Inst., Palo Alto, CA 94304 USA). *J. Phys. Chem.* 1982, 86(15), 2835-7 (Eng). Ethynol, HCCOH, has not been obsd. despite a theor. prediction of its stability to tautomerization to ketene. Identification of this unknown mol., either in space or in the lab., can be aided by ab initio calcn. of spectroscopic parameters. At the HF/3-21G level, harmonic vibrational frequencies were computed via analytic second differentiation of the Hartree-Fock (HF) energy with respect to the nuclear coordinates. After application of an empirical scale factor, the resultant frequencies are (in cm^{-1}) 473, 517, 773, 841, 1003, 1217, 2206, 3285, and 3418. At the CISD/DZ+P level, the computed dipole moment is 1.79 D. At the CISD+Q/DZ+P level, the mol.'s rotational consts. were detd. After scaling by empirical correction factors they were used to derive the $4_{04} \rightarrow 3_{03}$ frequency of 76.81 ± 0.3 GHz with a triplet splitting ($4_{14} \rightarrow 3_{13}$ and $4_{13} \rightarrow 3_{12}$ relative to the $4_{04} \rightarrow 3_{03}$ transition as the central line) of 0.30 ± 0.01 GHz.

консам. и

спирсам.

чекмп

C.A. 1982, 97, v6

CH_2CO

[Оттиск 13844]

1982

Mueller H., Vogt J.,

Chem. Phys., 1982, 64,
N3, 399-411.

Ар
(средствок
протону)
геометрия,
структура,
расчет.

CH₂CO

1982

Ohwada Ken.

распредел. J. Chem. Phys., 1982,
ссыл. посыл. 77, N1, 424-428.
и E.

(ссыл. BeB; III)

$\text{CH}_2 \text{CO}$

1984

Beach D.B., Eyermann
C.Y., et al.

AH^+

J. Amer. Chem. Soc., 1984,
106, N3, 536-539.

● (corr. N_2O ; III)

$[CaH_2O]^+$

Am. 20699

1984

Bouma W. F., Gill P. M. W.,
et al.,

поверхность
потери.
Жерни

Org. Mass Spectrom.
1984, 19, N 12, 610-616.



H_2CCO

[Oct. 1966]

1984

Kysel O.; Danciger J.,

Энергии
Электрон.
переходов;
теор.
расчет.

Chem. zvesti, 1984,

38, N 3, 289-294.

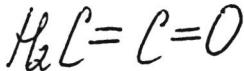
CH₂CO

1985

Nesbitt David J.,
Petek Hrvoje, et al..

J. Chem. Phys., 1985,
83, N1, 223 - 229.

( cell. CO; III)



1986

79 Д145. Неэмпирическое изучение низколежащих электронных состояний кетена. Ab initio studies of the low-lying electronic states of ketene. Allen Wesley D., Schaefer Henry F. III. «J. Chem. Phys.», 1986, 84, № 4, 2212—2225 (англ.) Место хранения ГПНТБ СССР

С помощью различных неэмпирич. методов и при использовании различных базисных наборов из сгруппированных гауссовых ф-ций исследованы электронные состояния X^1A_1 , 3A_2 , ($^3A''$), 1A_2 ($^1A''$), 3A_1 ($^3A'$), 1B_1 и 2^1A_1 кетена $H_2C=C=O$. Использованы методы ССП и конфигац. взаимодействия с учетом одно- и двухкратно возбужденных конфигураций. Расчеты выполнены в рамках двухэкспонентного базиса с включением поляризационных и ридберговских орбиталей. Определены вертикальные энергии электронных возбуждений, а также гармонические колебательные частоты для ряда возбужденных состояний в их равновесных конфигурациях. Отмечено, что вследствие конич. пересечений минимумы существуют только для электронных состояний $^3A''$ и $^1A''$.

Е. А. Ж.

лл. А.

ф. 1986, 18, № 9



Bitto H., Geyer D. R.,
Polik W. F., et al.,

зверхн.
потенц.
Жерни

Faraday Discuss. Chem.
Soc., 1986, N 82, 149-161.

● (сеч. $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_2^+\text{CO}, \text{III}$)

HCCO
(DCCO)

(м.п.)

1986

11 Л485. Индуцированная лазером флуоресценция радикалов HCCO (DCCO), образующихся в реакции $O + C_2H_2(C_2D_2)$. Laser induced fluorescence of HCCO (DCCO) radical formed in $O + C_2H_2(C_2D_2)$ reaction. Inoue Gen, Suzuki Makoto. «J. Chem. Phys.», 1986, 84, № 7, 3709—3716 (англ.)

В области 310—370 нм получены спектры возбуждения флуоресценции радикалов HCCO и DCCO, образование которых происходило в газофазных реакциях $O + C_2H_2(C_2D_2)$. Для ряда длин волн возбуждающего лазера на красителе получены также диспергированные спектры флуоресценции упомянутых радикалов. В спектрах идентифицированы полосы, относящиеся к системе переходов $X^2A' - ^2A''$. Оценены бесстолкновительные времена жизни для HCCO и DCCO (0,14 и 3,8 мкс соответственно). По эксперим. данным определены энергии некоторых электронно-колебательных состояний. Библ. 23.

М. Т.

ф. 1986, 18, N 11.

CH_2CO

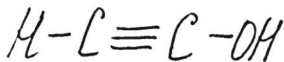
(om. 29006)

1987

Allen W.D., Schaefer H.F.

2^1A_1 wcm,
re

J. Chem. Phys., 1987,
87, N 12, 7076 - 7095.



(от. 27996)

1987

5 Б1110. Колебательный спектр этинола: неэмпирический расчет и исследования методом матричной изоляции. Vibrational spectrum of ethynol: ab initio calculation and matrix isolation studies. Dommen J., Rodler M., Ha Tae-Kyu. «Chem. Phys.», 1987, 117, № 1, 65—72 (англ.)

В базисе 6—31 ГФ** проведены неэмпирич. расчеты квадратичных силовых постоянных (СП) и пр-ных дипольного момента (ПДМ) молекулы этинола $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{OH}$ (I). ПДМ вычислены методом ССП, а СП — по теории возмущений 2-го порядка Мёллера—Плессета. После эмпирич. масштабирования СП рассчитаны частоты колебаний, интенсивности ИК-спектров и квартичные константы центробежного искажения. Методом изоляции в аргоновой матрице изучены ИК-спектры продуктов р-ций $\text{OH}+\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{OH}+\text{HC}_4\text{H}$, $\text{H}+\text{C}_3\text{O}_2$ и $\text{Ar}^++\text{HC}\equiv\text{CCOOH}$. Линии, принадлежащие молекуле I, не обнаружены.

В. Г. Соломоник

М.П.

Х. 1988, 19, № 5

H_2CCO

от 26044 1987

9 Л187. Исследование вращательной структуры инфракрасных полос основных колебаний типа A_1 изотопзамещенных кетена при высоком разрешении. High-resolution infrared rovibrational studies of the A_1 species fundamentals of isotopic ketenes. Duncan J. L., Ferguson A. M., Harper J., Tonge K. H., Hegelund F. «J. Mol. Spectrosc.», 1987, 122, № 1, 72—93 (англ.)

На фурье-спектрометре с разрешением $0,05 \text{ см}^{-1}$ исследованы ИК-спектры поглощения 4-х изотопзамещенных молекулы H_2CCO . Частично идентифицирована вращательная структура полос полносимметричных основных колебаний $\nu_1 \div \nu_4$ молекул H_2CCO , D_2CCO , $H_2^{13}CCO$ и $H_2C^{13}CO$. Структура всех этих полос в случае H_2CCO сильно возмущена внутримолекулярными взаимодействиями, природа которых не выяснена, но предполагается, что в случае полос ν_3 и ν_4 возмущения обусловлены резонансом Ферми между ν_3 и $\nu_8 + \nu_9$ и между ν_4 и $\nu_5 + \nu_6$. В случае D_2CCO сильное возмущение наблюдается только в полосе ν_1 . Определены эффективные величины вращательных и центробежных постоянных возбужденных состояний. М. Р. Алиев

М. П.

ср 1987, 18, № 9

H₂CCO

DM-26044

7987

UK chemist,
Vi

/ 106: 146228j High-resolution infrared rovibrational studies of the A₁ species fundamentals of isotopic ketenes. Duncan, J. L.; Ferguson, A. M.; Harper, J.; Tonge, K. H.; Hegelund, F. (Dep. Chem., Univ. Aberdeen, Aberdeen, UK AB9 2UE). *J. Mol. Spectrosc.* 1987, 122(1), 72-93 (Eng). The 4 A₁-species fundamentals of H₂CCO were analyzed at a resolu. of 0.05 cm⁻¹. Assignments were made for $J \leq 36$ and $K_a \leq 7$, and asymmetry splittings obsd. for $K_a \leq 2$. Although individual subband analyses can be made, yielding upper state B, C, and B consts., all 4 bands exhibit irregular subband origins such that in no case can an accurate vibrational origin be detd. The rather close-lying perturbing levels can almost certainly be identified but no strictly quant. interpretation of the perturbations can be made. Studies of the spectra of H₂¹³C¹²CO and H₂¹²C¹³CO confirm the origin of these perturbations. They are particularly acute in the cases of ν_3 (~1387 cm⁻¹), in Fermi resonance with $\nu_8 + \nu_9$, and of ν_4 (~1116 cm⁻¹), in Fermi resonance with $\nu_5 + \nu_6$, and $2\nu_5$ and $2\nu_6$. In the latter case, it is debatable whether the obsd. band should be called ν_4 at all. Analyses of the $2\nu_3$ overtones of the CH₂ rocking fundamentals in the isotopic H₂CCO's show little evidence of the effects of vibrational perturbations. The 4 fundamentals of D₂CCO were studied; only ν_1 would appear to be essentially unperturbed.

C.A. 1987, 106, IV 18.

C_2H_2O

1987

Д 2 Д72. Колебательный спектр этинола: неэмпирические расчеты и исследования в матрице. Vibrational spectrum of ethynol: ab initio calculation and matrix isolation studies. D o m m e n J o s e f, R o d l e r M a r t i n, H a T a e - K y u. «Chem. Phys.», 1987, 117, № 1, 65—72 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе 6-31ГФ** с учетом корреляции электронов во втором порядке теории возмущений Меллера—Плессета рассчитано гармоническое силовое поле оксиацетилен (этинола). Приведены колебательные частоты, интенсивности колебательных переходов (получены численным дифференцированием дипольных моментов переходов), константы центробежного искажения. Обнаружено, что учет корреляции электронов для квазилинейных молекул с кратными связями заметно влияет на силовые постоянные деформационных колебаний. Исследованы ИК-спектры реакций $OH + CH_3C\equiv CH$, $OH + \text{диацетилен}$, $H + \text{кетен}$ и $HSCCOOH$ с возбужденными атомами Ag с замораживанием продуктов в матрице Ag. Ни одна из них не привела к образованию этинола. Обсуждены механизмы этих реакций.

В. Л. Лебедев

М.П.

ср. 1988, 18, № 2

H₂CCO

DM 27955

1987

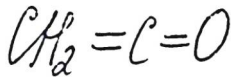
№ 6 Б1148. Совместное экспериментальное и неэмпирическое определение обобщенного гармонического силового поля кетена. A combined empirical-ab initio determination of the general harmonic force field of ketene. Duncan J. L., Ferguson A. M., Harper J. Tonge K. H. «J. Mol. Spectrosc.», 1987, 125, № 1, 196—213 (англ.)

Найдены квадратичные силовые постоянные (СП) молекулы кетена H₂CCO путем решения обратной колеб. задачи с привлечением эксперим. данных по частотам колебаний, их изотопич. сдвигам, константам кориолисова взаимодействия и центробежного искажения. При этом часть недиагональных СП фиксировалась при значениях, вычисленных методом ССП в валентно-двухэкспонентных базисах. Полученные т. о. СП хорошо согласуются с найденными в приближении ССП/6—31 ГФ** и исправленными путем введения эмпирич. масштабирующих множителей. Единственное существенное расхождение двух наборов СП касается постоянной взаимодействия связей СС и СО и объяснено неучетом электронной корреляции в неэмпирич. расчете.

В. Г. Соломоник

М.П.

Х. 1988, 19, № 6



DM. 27 955

1987

† 3 Д83. Комбинированное эмпирическое и неэмпирическое определение полного гармонического силового поля кетена. A combined empirical—ab initio determination of the general harmonic force field of ketene. Duncan J. L., Ferguson A. M., Harper J., Tonge K. H. «J. mol. spectrosc.», 1987, 125, № 1, 196—213 (англ.)

Проведены эмпирич. и неэмпирич. расчеты колебательного гармонического силового поля молекулы кетена. Использовались эксперим. значения 27 колебат. частот, 13 частотных сдвигов при изотопич. замещениях, 4 значения корриолисовых постоянных и 14 значений постоянных искажения, измеренные по данным для 5 изотопомеров кетена. Неэмпирич. расчеты проведены по программе TEXAS в базисах 4—21ГФ, 4—31ГФ, 5—31ГФ, 6—31ГФ и 6—31ГФ**. Силовое поле, определенное по совокупности результатов эмпирич. и неэмпирич. расчетов, хорошо воспроизводит все наблюдавшиеся значения колебат. частот кетена.

В. А. Морозов

ф. 1988, 18, № 3

H₂CCO

[om. 27955]

1987

(cul. no cm.)

107: 207591s. A combined empirical - ab initio determination of the general harmonic force field of ketene. Duncan, J. L.; Ferguson, A. M.; Harper, J.; Tonge, K. H. (Dep. Chem., Univ. Aberdeen, Old Aberdeen, UK AB9 2UE). *J. Mol. Spectrosc.* 1987, 125(1), 196-213 (Eng). The general harmonic force field (GHFF) of H₂CCO was detd. through a joint empirical - ab initio investigation. Perturbations in the IR spectra of all isotopic species render exptl. frequency data of limited discriminatory value in the empirical detn. Microwave/IR detd. quartic distortion consts. are mutually incompatible, both within and between isotopic species. The sensitivity of the distortion consts. to truncation and constraints made in their detn. is established in order to make a realistic est. of their reliability in the force const. calcs. Ab initio calcs. performed at various different levels of sophistication predict consistent values for interaction consts., some of which are markedly different from previously reported empirical values. The joint empirical - ab initio GHFF reproduces all obsd. and perturbation-cor. data well over 5 isotopic species. Coriolis interaction consts. were calcd. for H₂CCOH₂-d, and -d₂, which will be of assistance to future analyses, particularly of the strongly interacting 4-level systems at <1000 cm⁻¹. Scaled ab initio force consts., calcd. around the exptl. ground-state geometry as ref., are in agreement with the empirical values, with 1 exception, which arises due to neglect of CI.

C.A. 1987, 107, N22

H_2CCO

011.28097 1987

7 Б1357. Усредненная структура кетена в основном состоянии. The ground state average structure of ketene. Duncan J. L., Munro B. «J. Mol. Struct.», 1987, 161, 311—319 (англ.)

С использованием лит. данных о вращат. постоянных в основном состоянии 5 изотопомеров кетена, $\text{H}_2^{12}\text{C}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ (I), $\text{H}_2^{13}\text{C}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ (II), $\text{H}_2^{12}\text{C}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ (III), $\text{HD}^{12}\text{C}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ (IV), $\text{D}_2^{12}\text{C}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ (V) и гармонич. силового поля I, полученного совместным применением эмпирич. и неэмпирич. методов расчета («J. Mol. Spectrosc.», 1987, 125) проведено исправление на ангармоничность нулевых межъядерных структурных параметров I. Проанализировано влияние изотопозамещения на величины геометрич. параметров II—V по сравнению с I. В двухатомном приближении из полученных величин рассчитаны параметры равновесной конфигурации I: $r(\text{CH}) = 1,0753(17) \text{ \AA}$, $r(\text{CC}) = 1,3142(5) \text{ \AA}$, $r(\text{CO}) = 1,1609(4) \text{ \AA}$, $L(\text{HCH}) = 121,76(33)^\circ$.

Г. М. Курамшина

структура

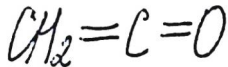
(+2)

XI

X. 1988, 19, № 7



H_2CCO , D_2CCO



ДМ. 28 097

1987

Г 3 Д67. Усредненная структура кетена в основном состоянии. The ground state average structure of ketene. Duncan J. L., Munro B. «J. Mol. Struct.», 1987, 161, 311—319 (англ.)

Для определения структурных параметров молекулы кетена использованы последние результаты эмпирич. и неэмпирич. расчетов силового гармонич. поля этой молекулы. Получены равновесные значения структурных параметров: $r_e(\text{CH}) = 1,0753(17) \text{ \AA}$; $r_e(\text{CC}) = 1,3142(5) \text{ \AA}$; $r_e(\text{CO}) = 1,1609(4) \text{ \AA}$, $\angle_e(\text{HCH}) = 121,76(33)^\circ$. Отмечается, что при частичном дейтерировании связь CH укорачивается, а длина связи CD превосходит длину связи CH в недейтерированном кетене, так же как и длины связей CD в полностью дейтерированном кетене. Рассчитаны значения вращательных постоянных для 5 изотопомеров кетена. В. А. Морозов

М.П.

ф. 1988, 18, №3

H₂CCO

1987

107: 245478t High resolution infrared analyses of fundamentals and overtones in isotopic ketenes. Duncan, J. L.; Ferguson, A. M. (Dep. Chem., Univ. Aberdeen, Old Aberdeen, UK AB9 2UF). *Spectrochim. Acta, Part A* 1987, 43A(8), 1081-6 (Eng). Rovibrational structure in the ν_5 , ν_6 , ν_7 , ν_8 fundamentals and $2\nu_5$, $2\nu_6$ overtones in each of H₂¹²C¹²CO, H₂¹²C¹³CO, H₂¹³C¹²CO was assigned and analyzed. The effects of Fermi resonance between ν_7 and ν_2 are cor. for, and a set of accurate unperturbed vibrational frequencies and ¹³C isotopic frequency shifts therefrom was obtained. The changing effects of the major Coriolis interactions involving the out-of-plane fundamentals, ν_5 and ν_6 , are manifest in varying isotopic displacements of equiv. branch structures between the isotopic species studied, from which accurate isotopic vibrational shifts were obtained. Variable anharmonicity consts. assocd. with the vibration frequencies of $2\nu_5$ and $2\nu_6$ give evidence of major Fermi resonance interactions between both overtones and the ν_4 fundamental, which they straddle.

(UK)

c.A. 1987, 107, ~ 26

HCCO

1987

106: 185255k The submillimeter-wave spectrum of the ethynyloxy (HCCO) radical. Endo, Yasuki; Hirota, Eizi (Inst. Mol. Sci., Okazaki, Japan 444). *J. Chem. Phys.* 1987, 86(8), 4319-26 (Eng). The pure rotational spectra of the HCCO and DCCO radicals were obsd. in the sub-mm-wave region. The HCCO radical was generated by either the $C_2H_2 + O$ reaction or the $H_2CCO + F$ reaction. The former was about twice as efficient as the latter, and was employed for obtaining DCCO using C_2D_2 as a precursor. The obsd. spectra were fitted to the pattern of a near-prolate sym. top with a large A rotational const. The obsd. spin-rotation splittings result in an extremely large c_{α} const. and exhibit an anomalous K dependence, indicating that there is a low-lying excited electronic state which interacts with the ground state.

(mm cm⁻¹)

C.A. 1987, 106, N 222

H₂CCO

1987

21 Б1303. Новые измерения субмиллиметровых вращательных переходов для молекулы кетена (H₂CCO). New measurement of sub-millimetre-wave rotational transitions for the ketene (H₂CCO) molecule. Nemes L., Demaison J., Wlodarczak G. «Acta phys. hung.», 1987, 61, № 1, 135—138 (англ.)

На супергетеродинном субмиллиметровом спектрометре измерен вращат. спектр кетена, H₂CCO, в основном колебат. состоянии. Совместный анализ полученного спектра и МВ-измерений Джонса и др. (Johns J. W. C. et al., «J. Mol. Spectrosc.», 1972, 42, 523) выполнен с использованием двух гамильтонианов Уотсона в A- и S-редукциях с учетом квартичного и секстичного центробежного искажения. Для вращат. постоянных получены значения в МГц в случае A-редукции $A = 282198,0(71,3)$, $B = 10293,913(19)$, $C = 9915,245(19)$ и в случае S-редукции $A - (B + C)/2 = 272093,0(71,3)$, $(B + C)/2 = 10104,5791(33)$, $(B - C) = 377,4150(27)$. Пла-

М.П.

X. 1987, 19, № 21

нируется дальнейшее уточнение вращат. постоянных в основном состоянии с использованием ИК-фурье-спектроскопии. Полученные результаты могут быть использованы при астрофиз. исследованиях. С. Н. Мурзин



CH_2CO

1987

11 Л193. Новые измерения вращательных переходов в субмиллиметровой области для молекулы кетена (H_2CCO). New measurements of sub-millimetre-wave rotational transitions for the ketene (H_2CCO) molecule. Nemes L., Demaison J., Wlodarczak G. «Acta phys. hung.», 1987, 61, № 1, 135—138 (англ.)

С помощью супергетеродинного субмиллиметрового спектрометра изучен чисто вращательный спектр CH_2CO . Вплоть до 800 ГГц измерены частоты вращательных переходов а-типа с $\Delta K_a = 0$. В приближении гамильтониана Уотсона выполнен анализ вращательного спектра CH_2CO . В анализе учтены литер. данные для сантиметровой и миллиметровой областей, комбинационные разности молекулярных постоянных основного состояния, найденные по ИК-спектрам высокого разрешения. В результате анализа переопределены значения молекулярных постоянных для основного колебательного состояния CH_2CO . В. К.

М.П.

ф. 1987, 18, № 11

H₂CCO

(om. 27 024)

1987

107: 66982f New measurements of sub-millimetre-wave rotational transitions for the ketene (H₂CCO) molecule. Nemes, L.; Demaison, J.; Wlodarczak, G. (Res. Lab, Inorg. Chem., Hung. Acad. Sci., Budapest, Hung.). *Acta Phys. Hung.* 1987, 61(1), 135-8 (Eng). Using the superheterodyne submillimeter spectrometer, some hitherto unavailable pure rotational transitions were measured for CH₂CO. The measurements were extended up to almost 800 GHz and contained α -type $\Delta K_a = 0$ transitions. These new data were used in conjunction with centimeter- and millimeter-wave transitions reported in the literature, plus various ground-state combination differences recalcd. from an earlier high-resoln. IR study of CH₂CO. This data set was used to rederive ground-state rotational consts. for CH₂CO both in the A and S redn. scheme of J.K.G. Watson (1977).

(see enckmf)

c. A. 1987, 107, N 8

CH₂ CO

1988

2 Б4019. Пути реакции диссоциации $\tilde{a}^3A''CH_2CO \rightarrow \rightarrow X^3B_1CH_2 + \tilde{X}^1\Sigma + CO$. Reaction paths for the dissociation $\tilde{a}^3A''CH_2CO \rightarrow \tilde{X}^3B_1CH_2 + \tilde{X}^1\Sigma + CO$ / Allen W. D., Schaefer H. F. // J. Chem. Phys.— 1988.— 89, № 1.— С. 329—344.— Англ.

$\Delta_0, \Delta_i, \Delta_e$

В широком базисе атомных ф-ций (двух-экспоненциальные и четырех-экспоненциальные гауссовы ф-ции с учетом поляризац. АО) и различным уровнем учета электронной корреляции (ограниченный метод Хартри-Фока, учет взаимодействия конфигураций, учет высших возбуждений по теории возмущений) исследована структура Пв потенциальной энергии возбужденных состояний $^3A''$ и $^3A'$ молекулы CH₂CO. В этих состояниях возможна прямая диссоциация CH₂CO на триплетный метилен и молекулу CO в основном состоянии. Расчет различных сечений Пв потенциальной энергии для «плоской» и «неплоской» диссоциации показы-

X. 1989, № 2

вает, что первая обладает истинным переходным состоянием в отношении диссоциации (одна мнимая частота). Неплоская конфигурация обладает суперпереходным состоянием (две мнимых частоты), к-рая отвечает миним. энергии перехода между двумя эквивалентными переходными состояниями плоской конфигурации. Рассчитанная энергия вертикального возбуждения состояния $^3A''$ составляет $T_0 = 19\,150\text{ см}^{-1}$, энергия диссоциации оценена в 22,6 ккал/моль, дополнит. барьер диссоциации равен 3—4 ккал/моль. Е. Е. Н.



CH₂CO

1988

109: 138156f Rydberg states of ketene revealed by multiphoton ionization spectroscopy. Ashfold, M. N. R.; Couch, A. D.; Dixon, R. N.; Tutchter, B. (Sch. Chem., Univ. Bristol, Bristol, UK BS8 1TS). *J. Phys. Chem.* 1988, 92(19), 5327-32 (Eng). Rydberg states

of CH₂CO of 54,000-72,000 cm⁻¹ were identified as 2-photon resonances in the multiphoton ionization (MPI) spectra of CH₂CO and CD₂CO. Anal. of the individual band contours, quantum defects, and their dependence upon the polarization (linearly or circularly polarized) of the exciting radiation, detn. of the symmetry of these Rydberg states. All 3 members of the 3p complex, and their attendant vibronic structures were identified. The detection of 2-photon resonances due to Rydberg states was hampered by the weakness of the observed signal. This is presumably because 1-photon adsorption at these near-UV wavelengths results in population of a short lived state, the disson. of which competes effectively with further up-pumping and eventual ionization. No wavelength-dependent resonances attributable to CH₂ radical in its triplet ground state were identified in this wavelength range.

Pugden.
C. A. 1988, 109, N 16.

C. A. 1988, 109, N 16.

H_2C_2O

1988

Duncan J. Z.

Croat. Chem. Acta 1988,

61(2), 463-72.

cell.

no cell.

(cell. CH_3F ; III)

$C_2H_2O^+$ om. 30490 1988
(H_2CCO^+) Jacob M.E.,

Ti;
Vi;
J. Phys. and Chem. Ref.
Data, 1988, 17, N2, 429.

H₂CCO

1990

уф спектр,
спайсам.
ночто лучше

112: 225783p Microwave spectrum of ketene. Brown, Ronald D.; Godfrey, Peter D.; McNaughton, Donald; Pierlot, Anthony P.; Taylor, William H. (Cent. High-Resolut. Spectrosc. Opto-Electron. Technol., Monash Univ., Clayton, 3168 Australia). *J. Mol. Spectrosc.* 1990, 140(2), 340-52 (Eng). A new Stark-modulated sub-mm-wave spectrometer is described. This spectrometer was used to analyze the microwave spectrum of 3 isotopomers (heavy atoms) of H₂CCO. The rotational consts. detd. were used to calc. the structure of H₂CCO using a variety of methods. The question of planarity of H₂CCO is addressed. High-resoln. microwave measurements were used to det. the spin-rotation interaction in H₂C¹³CO.

C.A. 1990, 112, v 24

$\text{CH}_2 + \text{CO}$

(DM-34950)

1990

Moore C.B., Zheng Q.K.,
et al.,

Phil Trans. Roy. Soc. London

A 1990, 332, N1625, 297-307.

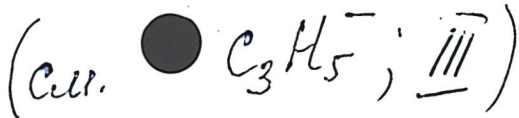
The high-resolution spectroscopy
of dissociating● molecules.



Aihara Jun-Ichi. 1991

et. n.

J. Mol. Struct. Theochem.
1991. 228. c. 277-283.



Ha Cd ^{om 35 304} Bauschlicher, Ch. W., Jr., 1991
Langhoff S. R.,

Do,
pccrem. Chem. Phys. Lett., 1991, 177(2),
133-8.

Theoretical study of the carbon-
hydrogen bond dissociation
C.A. 1991, 114 ~ 18, 1717397

energies of methane, acetylene,
ethylene, and ketene (H_2C_2O).

C_2H_2O

1991

7 Д166. Существует ли оксирен? Теоретическое исследование, включая использование метода связанных кластеров. Does oxirene exist? A theoretical inquiry involving the coupled-cluster method / Vacek George, Colegrove Brenda Thies, Schaefer (III) Henry F. // Chem. Phys. Lett.— 1991.— 177, № 4—5.— С. 468—470.— Англ.

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базе гауссовых ф-ций $9s5p1d/4s1p$, сгруппированном в $4s2p1d/2s1p$, а также с учетом корреляции электронов методами конфигурац. взаимодействия и связанных кластеров второго порядка исследовано электронное строение оксирена, C_2H_2O (I), кислородного аналога циклопропена. В наилучшем расчете длины связей CH , CS и CO найдены равными 1,077; 1,284 и 1,504 Å, угол CSH —161,8°. Приведены колебательные частоты. Обнаружено, что частота деформационного колебания цикла по мере улучшения точности расчета уменьшается до 262 см^{-1} , поэтому не исключена возможность того, что I является переходным состоянием вырожденной пере-

ср. 1991, № 7

группировки его более выгодного изомера — кетена (II)
(попытки локализации переходного состояния изомери-
зации I в II оказались безуспешными). В. Л. Лебедев



Кемек

1992

HC : C : O

118: 29180z The ground state constants of Ethene. Johns, John W. C.; Nemes, Laszlo; Yamada, K. M. T.; Wang, T. Y.; Dornanech, Jose Luis; Santos, Julio; Cancio, Pablo; Bermejo, Dionisio; Ortigoso, Juan; Escribano, Rafael (Herzberg Inst. Astrophys., Natl. Res. Counc. Canada, Ottawa, ON Can. K1A 0R6) J. Mol. Spectrosc. 1992, 156(2), 501-3 (Eng). A reliable set of ground state parameters were obtained from a simultaneous anal. of all the presently available data. About 250 mm-wave rotational data, 1700 fourier-transform combination differences, and 300 difference-frequency combination differences were included.

структурные
параметры

C. A. 1993, 118, N 4

CaH₂O

1992

/ 116: 94649g A theoretical study on the ionic states with analysis of vibrational levels of the photoelectron spectrum of ketene (C_2H_2O and C_2D_2O). Takeshita, Kouichi (Fac. ~~Sci.~~ ~~Sci.~~, Tokyo Univ. Agric., Abashiri, Japan (89-24). *J. Chem. Phys.* 1992, 96(2), 1199-209 (Eng). Ab initio calcs. were performed to study the mol. equil. structure and the vibrational levels of the low-lying 5 ionic states, 1^2B_1 , 1^2B_2 , 2^2B_1 , 2^2B_2 , and 2^2A_1 of ketene (C_2H_2O and C_2D_2O). The theor. intensity curve obtained by the Franck-Condon factors for the ionization transitions are also reported and compared with the photoelectron spectrum of C_2H_2O and C_2D_2O . A no. of new assignments of the vibrational levels of the photoelectron spectrum are proposed.

Нужно кон-
крет. сост.,
структура и
д.т., фотоэлектр. спектр.

С.А. 1992, 116, N 10

C_2H_2O

1992

2 Б1168. Теоретическое изучение ионных состояний с анализом колебательных уровней фотоэлектронного спектра кетена (C_2H_2O и C_2D_2O). A theoretical study on the ionic states with analysis of vibrational levels of the photoelectron spectrum of ketene (C_2H_2O and C_2D_2O) /Takeshita Kouichi //J. Chem. Phys. —1992. —96, № 2. —С. 1199—1209. —Англ.

Методом конфигурац. вз-вия с учетом одно- и двукратных возбуждений по отношению к нескольким исходным конфигурациям рассчитаны пять низколежащих ионных состояний 1^2B_1 , 1^2B_2 , 2^2B_1 , 2^2B_2 и 2A_1 молекулы кетена C_2H_2O . Использован базис MIDI—4, дополненный поляризац. р-ф-циями на Н и d-ф-циями на С и О. Определены равновесные геометрич. конфигурации и колебат. уровни для C_2H_2O и C_2D_2O . Рассчитаны факторы Франка — Кондона для ионизац. переходов. Результаты согласуются с фотоионизац. спектрами C_2H_2O и C_2D_2O .

А. А. Сафонов

М.П.

Х. 1993, №2

Ha CCD

1994

East A.L.L.,

Ph.D. Stanford University

1994, 384 pp. Adviser

Wesley D. Allen

Diss. Abstr. Int. B 1994,

55, N 3, 9/6-9/9

1 coll.

HNCO; III)

m.x.
смыкка,
неоп. рас-
зем

H₂CCO

1994

121: 144256c The ν_1 band of ketene. Escribano, Rafael; Domenech, Jose L.; Canico, Pablo; Ortigoso, Juan; Santos, Julio; Bermejo, Dionisio (Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, Madrid, Spain 28006). *J. Chem. Phys.* 1994, 101(2), 937-49 (Eng). IR and Raman spectra of the ν_1 band of ketene, H₂CCO, have been recorded at Doppler resolu. The IR spectrum has been obtained with a difference frequency IR spectrometer, and the Raman spectrum of the Q branches of this band has been recorded using a stimulated Raman spectrometer. The vibrotational anal. of the data is very complicated because of many crossings with other vibrational states, which can interact with $\nu_2 = 1$ through Fermi or Coriolis mechanisms. The authors present a discussion on global and local resonances, and the authors are able to ext. information on the perturbing levels and on the perturbation parameters, even though the perturbing bands are not always detected in the spectrum.

(UK, CMA, 21)

C.A. 1994, 121, N 12

CH₂CO

1994

24 Б1231. Фотодиссоциация кетена. Распределение по вращательным состояниям CH₂($\bar{a}^1A_1$)(0,0,0). Photodissociation of ketene: CH₂($\bar{a}^1A_1$)(0,0,0) rotational state distributions /Garcia-Moreno I., Lovejoy E. R., Moore C. B. //J. Chem. Phys. —1994.—100, № 12.—С. 8890—8901.—Англ.

Исследована фотодиссоциация охлажденного в сверхзвуковой струе кетена CH₂CO над действием излучения импульсного лазера, перестраиваемого в области от порога образования продуктов CH₂($\bar{a}^1A_1$, 000)+CO (X¹Σ⁺) до энергий на 2900 см⁻¹ выше этого порога. Распределение образующихся радикалов CH₂($\bar{a}$, 000) по вращат. уровням определялось по спектрам лазерной ФЛ. Кроме того, измерены пороги появления и кривые выхода для отдельных вращат. состояний.

В. М. Ковба

М.А.

⊕ CH₂

X-1994, №24

$\text{CH}_2 \text{CO}$

1994

Garcia-Moreno I.,
Lovejoy E. R. et al.

u. n.

J. Chem. Phys. 1994,
100, N 12. C. 8902-
8906. (● car. CH_2 ; iii)

CH₂CO

1994

Р 4 Б1045. Изучение многоконфигурационным методом ССП фотохимии кетена и его изомеров. An MC-SCF study of the photochemistry of ketene and its isomers / Yamamoto Naoko, Robb Michael A., Olivucci Massimo // Eur. Res. Conf. «Theor. Models Chem. React.: Modell. Photochem. React.» San Feliu de Guixols, 8—13 Sept., 1994: Book Abstr. — S. L., 1994. — С. Р48. — Англ.

Процессы фотохим. превращений кетена (диссоциации/изомеризации) $\text{CH}_2\text{CO}({}^1\text{A}_1) \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_2({}^1\text{A}_1) + \text{CO}({}^1\Sigma^+)$ и $\text{CH}_2\text{CO}({}^1\text{A}_1) \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_2({}^3\text{B}_1) + \text{CO}({}^1\Sigma^+)$ исследованы многоконфигурац. методом ССП с использованием поляризац. и диффузных функций. Н. С.

М.П.

Х. 1995, № 4

1995

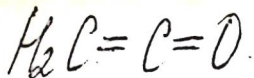
F: CH₂CO

P: 3

5B1145. Анггармоническое силовое поле и равновесная молекулярная структура кетена. The anharmonic force field and equilibrium molecular structure of ketene / East Allan L. L., Allen Wesley D., Klippenstein Stephen J. // J. Chem. Phys. - 1995. - 102, N 21. - С. 8506-8532. - Англ.

РМХ 1997

Неэмпирическими методами (в рамках МП2, метода связанных кластеров) определено полное квартичное силовое поле для молекулы кетена, воспроизводящее все наблюдаемые фундаментальные колебательные частоты изотопомеров кетена с точностью, не превышающей нескольких см^{-1} . Получена полная и самосогласованная система констант колебательной ангармоничности, колебательно-вращательных взаимодействий, констант квартичного и секстетных центробежных искажений и постоянных Кориолиса наряду с частотами колебаний и параметрами структуры. Библ. 160.



1995

§ 18 Б1143. Молекулярная структура и колебательный ИК-спектр кетена. Сравнение традиционного неэмпирического метода, выходящего за пределы приближения Хартри—Фока, и метода функционала плотности. Molecular structure and vibrational IR spectrum of ketene. Comparison of conventional ab initio post-Hartree—Fock and density functional theory calculations / Kwiatkowski Józef S., Leszczyński Jerzy // J. Mol. Struct. Theochem. — 1995. — 342. — С. 43—49. — Англ.

М.П.

Х. 1996, N 18

лек. параметров (равновесной геометрии, вращат. постоянных, дипольных моментов) и ИК-спектра кетена $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ двумя квантово-мех. методами — в рамках приближения МП2 (с учетом валентных и остовных электронов) и функционала плотности ФП (B3—LYP) с использованием базисов 6—31 ГФ (d, p), 6—311 ГФ (d, p) и 6—311 ГФ (3df, 2p). Показано, что расчет методом МП2 дает несколько лучшее согласие с экспериментом, чем метод ФП. Отмечено, что оба метода с использованием расширенного базиса 6—311 ГФ (3df, 2p) хорошо предсказывают эксперим. ИК-спектр молекулы. Правильно воспроизведены также сдвиги положений колебат. полос при изотопическом замещении. Н. С.

1996

F: C₂H₂O
P: 3

16B189. Неэмпирическое изучение [методами ХФ, МП2 и квадратичным методом КВ] поверхности потенциальной энергии C[3]H[2]O. Механизм образования и разложения пропиналя. An ab initio study of the C[2]H[2]O potential surface: A mechanism for propynal formation and destruction / Ekern Scott, Szczepanski Jan, Vala Martin [Journal of Physical chemistry] // J. Phys. Chem. - 1996. - 100, N 40. - С. 16109-16115. - Англ.

Место хранения ГПНТБ

РЖХ 1997

1996

F: CH₂CO

P: 3

2Б1239. Инфракрасная спектроскопия кетена при использовании двухступенчатой фотодиссоциации. Infrared spectroscopy of ketene by two-step photodissociation / Ni Chi-Kung, Wade Elisabeth A., Ashikhmin Michael V., Moore C. Bradley // J. Mol. Spectrosc. - 1996. - 177, N 2. - С. 285-293. - Англ.

Методом ИК-УФ-двойного резонанса с использованием импульсного УФ-фотолиза с импульсным молекулярным пучком измерены ИК-спектры кетена в области частот 3526-3538 и 3257-3277 см⁻¹ соотв. для комбинационных полос 'ню'[2]+'ню'[3] и 'ню'[2]+'ню'[4]. Благодаря низкой вращательной т-ре вплоть до 4К выполнен вращательный анализ спектров поглощения и произведено отнесение частот. Полученные спектроскопич. постоянные сопоставлены с результатами неэмпирич. расчетов.

РиХ 1997

1996

F: CH₂CO

P: 3

97. 13Б170. Электронные состояния кетена. Electronic states of ketene / Szalay Peter G., Csaszar Attila G., Nemes Laszlo // J. Chem. Phys. - 1996. - 105, N 3. - С. 1034-1045. - Англ.

Неэмпирическим методом ССП с учетом электронной корреляции в различных схемах и использованием больших гауссовых базисов исследовано электронное строение кетена в нескольких десятках синглетных и триплетных состояний. Приведены вертикальные энергии возбуждения и ионизации, равновесная геометрия, потенциальные кривые. Проведена детальная интерпретация электронных спектров. Библ. 93.

РМХ 1997

1998

 $H_2C:C:O$ FTIR-спектр
трансам
анализ

129: 101355g Analysis of the high resolution spectra of the ν_5 and ν_6 bands of ketene. Campina, Maria C.; Domingo, Elena; Fernandez-Liencres, Maria P.; Escribano, Rafael; Nemes, Laszlo (Departamento de Quimica Fisica y Analitica, Facultad de Ciencias, Universidad de Jaen, Jaen, Spain E-23071). *An. Quim. Int. Ed.* 1998, 94(1), 23-26 (Eng), Springer-Verlag Iberica. The high resolu. FTIR spectrum of $H_2C:C:O$ was analyzed at 330-650 cm^{-1} . The ν_5 and ν_6 fundamental bands appear in this region, centered at 587 and 526 cm^{-1} , resp. More than 1500 individual rovibrational transitions were assigned. The obsd. wavenos. are used as data for a least squares refinement of the vibrational band origins and rotational parameters of the $\nu_5 = 1$ and $\nu_6 = 1$ states. Although a strong Coriolis perturbation is detected with the nearby $\nu_9 = 1$ state, the effective parameters refined in this work are evaluated with good accuracy and lack of strong correlations. An est. of the dipole moment ratio for the 2 vibrations agrees with a more precise previous detn.

CH 1998, 129, 08

HCCO

[Om. 39993]

1999

DCCO

Brock L.R., Mischler B.
et al.,

лазер-масс
спектр
анал.

J. Chem. Phys., 1999,
110, N 14, 6773....
(1 cm⁻¹)

$\tilde{B}^2\Pi - \tilde{X}^2A''$



HCCO

1999

констан.
энерг.,
ab initio

131:25131e Ab initio investigation of the vibronic spectrum involving the two lowest-lying electronic states of HCCO. Schaffer, Boris; Peric, Miljenko; Engels, Bernd (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Bonn, Wegelerstrasse 12, D-53115 Bonn, Germany). *J. Chem. Phys.* 1999, 110(16), 7802-7810 (Eng), American Institute of Physics. The results of ab initio calcns. of the vibronic spectra involving both lowest-lying states X^2A'' and A^2A' of the ketyenyl radical HCCO are presented. Potential energy surfaces are computed by the coupled cluster method with perturbative triple corrections [CCSD(T)]. A recently developed ab initio approach for the treatment of the Renner-Teller effect in tetra-at. asym. mols. is applied to calc. the vibronic energy levels.

C.A., 1999, 131, N2.

CH_2CO

[Dm. 40290]

2000

Nemes L., Luckhaus S.
et al.,

J. Mol. Struct., 2000,
577-578, 217-226.

Deperturbation ● of the core—

Frequency infrared modes &
Ketene (CH_2CO)

HC-CO-H

[Om. 40712]

2001

Anthony P. Scott,
Matthew S. Platz et al.,

J. Am. Chem. Soc. 2001,
123, ~~N~~ 25, 6069-6076.

Singlet - Trip  let splitting

and Barriers to Wolff
Rearrangement for
Carbonyl Carbenes.

CH_2CO^+
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}^+$

[Om. 41482], 41685 2002

Shi liang Wang et al.,

$\tilde{X}^1\Sigma^+$ basis.
COCM.

J. Chem. Phys., 2002,
117, N 14, 6546 ...

Nonresonant two-photon
mass analyz  zed threshold

ionization and zero kinetic
energy photoelectron investiga-
tion of the $X^2\Sigma^+$ ground state
of CH_2CO^+ and CH_2CO^+ .

DM. 41321

2002

$D_0(CH_2=CO^+)$ Willitsch S.
Imbach L. L. et al.,
J. Chem. Phys., 2002,
117, N5, 1939-1940