

C H 2 O 3

7932 - IV

1945

H_2CO_3 (К ИОНИЗАЦ. В ВОДН. С. NaCl)

(H ion. ' F ion. ' S ion.)

Harwood H.S., Bonner F.T.
J. Am. Chem. Soc. 1945, 67, 1026-31

"The first ionization..."

HCOO_2H (Vi)

783-10

1952

Cluquère P.A., Cluquère A.A.

Can. J. Chem., 1952, 30, 821-30

Spectroscopic study of ...

C.A., 1953, 26032

CH_2O_3

to

$(OH)_2CO$

*45 - 8262

1975

del Bene Janet E.
et al.

работ.
рефер.

Theor. Chim. acta
1975, 36, N3, 195-206

$H_2O.CO_2$

ammun 5907

1975

Fredin L; et al.

In

Chem. scr., 1975,

4, 11-13

(OH)₂CO

1976

Del. Bene Y. E., et al

J. Amer. Chem. Soc., 1976,

98, N24, 7526-32,

(Ev. MUX, P.
22011)

(Cell: HCHO, III)



УД - 14787

1976

1/2 Б34. Неэмпирический расчет методом молекулярных орбиталей системы вода—двуокись углерода: угольная кислота. Jönsson B., Karlström G., Wennerström H., Roos B. Ab initio molecular orbital calculations on the water—carbon dioxide system: carbonic acid. «Chem. Phys. Lett.», 1976, 41, № 2, 317—320 (англ.)

Методом МО ЛКАО ССП в гауссовском базисе (7s3p/4s1p), сгруппированном в (4s2p/2s1p), с учетом конфигурац. взаимодействия проведен расчет равновесной геометрии H_2CO_3 и энергии ее образования (ΔE) по р-ции $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$. Минимуму энергий отвечает структура H_2CO_3 симметрии C_{2v} с углами: $\angle \text{OCO}_{(H)} = 124,6^\circ$, $\angle \text{CON} = 108,8^\circ$, и длинами связей (А): $r_{\text{C}=\text{O}} = 1,211$, $r_{\text{C}-\text{O}} = 1,338$ и $r_{\text{O}-\text{H}} = 0,943$. Конформация H_2CO_3 симметрии C_s лежит на 4 кдж выше, причем на поверхности потенциальной энергии ей соответствует локальный минимум. С учетом КВ получено $\Delta E = -6,3$ кдж/моль, откуда ΔG_{298} оценено в ~ 40 кдж/моль, что предполагает малую вероятность наблюдения H_2CO_3 в газовой фазе.

А. Клягина

равновесн.
геометр.X
(H) H_2CO_3
(AG)
X/1977 N2

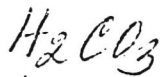


1976

Kb. Mex.
papers

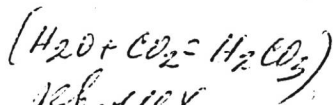
85:130929a Ab initio molecular orbital calculations on the water-carbon dioxide system: carbonic acid. Jonsson, B.; Karlstrom, G.; Wennerstrom, H.; Roos, B. (Div. Phys. Chem. 2, Chem. Cent., Lund, Swed.). *Chem. Phys. Lett.* 1976, 41(2), 317-20 (Eng). The equil. geometry (planar C_{2v} symmetry conformation), total energy (-263.6812 at. units), and correlation energy (-0.4230 at. unit) of H_2CO_3 , as well as the energy ($\Delta E_{\text{calc}} = -6.3$ kJ/mole) at 0°K for the reaction $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3(\text{g})$ (1) were obtained in LCAO-MO-SCF-CI calcns. The energy (3.8 ± 12 kJ/mole) for reaction (1) at 298°K was estd. by adding to ΔE_{calc} the zero-point vibrational energy term and the heat-capacity difference integrated from 0 to 298°K. The Gibbs free energy (40 kJ/mole) estd. for (1) shows that observation of H_2CO_3 in the gas phase is unlikely.

C.A. 1976 85v18



number 5422

1977



rev. acc.

papers

No

Jonsson B; et al.

J. Amer. Chem. Soc.

1977, 99 N14, 4628-4632

H₂O₃

1947

Минна С.А.

Ис. при. химии" 1947, 51,
№6, 1491-1493

Мекр.
стр.



(сир. Ли Он; III)

НСООН

7 Д256. Неэмпирическое изучение внутреннего вращения в надмуравьиной кислоте. Petrongolo Carlo. Ab initio study of the internal rotation in peroxyformic acid. «Chem. Phys.», 1977, 26, № 2, 243—249 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО с базисами орбиталей слэтеровского типа, разложенными по 3 гауссианам (1) и по 4 гауссианам с расщеплением валентных орбиталей (2), вычислены зависимости потенц. энергии молекулы НСООН от углов внутреннего вращения (ВВ) вокруг связей С—О и О—О. Использовались 4 варианта геометрии молекулы, согласующиеся с экспериментальными спектроскопич. данными, а также геометрия, оптимизированная по минимуму энергии. Полученные для потенциала ВВ и температурной зависимости эффективного дипольного момента результаты подтверждают плоское расположение атомов пероксигруппы. Оба базиса дают сравнительно плавный потенциал с двумя минимумами для ВВ групп СО—ОН, энергия цисизомера превышает энергию трансизомера на 1,48 ккал/моль (базис 1) или 1,07 ккал/моль (базис 2), оба значения соответствуют оптимизированной геометрии. Обсуждается влияние внутримолекулярной водородной связи.

Р. Мухтаров

исл. мех.
расчет,
геометрия

фр. 1978.11.7

1977

689 - 8456 - XIX

H₂O-CO₂

Lipinski J.

1979

кв. эк-
стракт
смеси.

Adv. Mol. Relaxation
Interact. Processes,
1979, 14(4), 297-302

(см. C₂H₂-Cl₂ ; 14)

Исходн

кв. мех.
расста,
геометрич
и

ср. 1989. N 6

о Д459. Изучение методом *Ab initio* гармонического и ангармонического силовых полей и частот фундаментальных колебаний молекул пермуравьиной кислоты. An *Ab initio* study of the harmonic and anharmonic force field and fundamental vibrational frequencies of performic acid. Bock Charles W., Trachtman Mendel, George Philip. «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 84, № 1, 256—271 (англ.)

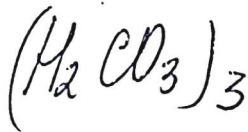
Методом *Ab initio* проведен теоретич. анализ гармонических и ангармонических силовых полей и значений частот фундаментальных колебаний цис-цис и цис-транс-изомеров молекул пермуравьиной кислоты (I). Выполнено сопоставление рассчитанных значений частот колебаний наиболее стабильной конформации этого соединения. Обсуждено изменение величин диагональных и недиагональных квадратичных и кубич. постоянных, а также диагональных валентных квадратичных постоянных I и муравьиной кислоты (II) при переходе от цепочечной к кольцевой структуре. Предположено, что отмеченные вариации частот колебаний I и II обусловлены стабилизацией водородных связей в трансконформации этих соединений с величиной угла в цепочке связей O—H...O ~ 68° и в дисконформации I и II при значении угла в цепочке O—H...O в 116°. Библ. 38. И. В. А.

1980

10966

OT TИCK

1981



D.C.; M.P.

5 Д1126. Отнесение линий генерации в субмиллиметровом и миллиметровом диапазонах $(\text{H}_2\text{CO})_3$ -лазера с оптической накачкой. Assignment of laser lines in an optically pumped submillimeter and near millimeter laser: $(\text{H}_2\text{CO})_3$. Dangoisse D., Wascot J., Colmont J. M. «Int. J. Infrared and Millimeter Waves», 1981, 2, № 6, 1177—1191 (англ.)

В диапазоне 0,28—2,1 мм измерены относит. интенсивности и частоты линий генерации лазера на циклич. тримере формальдегида с оптич. накачкой излучением непрерывного CO_2 -лазера с выходной мощностью ≤ 20 Вт. Полученные данные сопоставлены с измерениями микроволн. спектра поглощения молекул в диапазоне 140—200 ГГц, что позволило отнести ряд генерационных линий к вращательным переходам в состоянии ν_5 . Определены энергии этого состояния и вращательные константы, оказавшиеся равными: $\nu_0 = (977,172 \pm 0,02) \text{ см}^{-1}$, $B = 5271,473 \text{ МГц}$, $D = 0,001352 \text{ МГц}$ и $D_{JK} = -0,00209 \text{ МГц}$. С. Литке

ф. 1982, 18, № 5

$(OH)_2CO$

1981

Del Bene Jarret E., et al.

електрон.
строение Chem. Phys. Lett., 1981,
81, N2, 293-296.

●
(см. H_2CO ; III)



ОТТИСК 10763

1981

11 Б28. Неэмпирические расчеты структурных особенностей, трудно поддающихся экспериментальному определению. Часть IV. Молекулярное строение и конформационный анализ угольной кислоты. Williams J. O., Van Alsenoy C., Schäfer Lothar. Ab initio studies of structural features not easily amenable to experiment. Part IV. Molecular structure and conformational analysis of carbonic acid. «J. Mol. Struct.», 1981, 76, № 1, 109—112 (англ.)

Неэмпирическим методом МО ЛКАО ССП в базисе 4—21 ГФ выполнены расчеты электронного и геометрич. строения изолированной молекулы H_2CO_3 . Оптимизация геометрии проведена с использованием спец. программы, реализующей процедуру релаксации силового поля в терминах нормальных координат системы. Изучены три конформации молекулы, W-образная, а также транс- и цис-структуры. Представлены значения полных энергий геометрич. параметров, остаточных сил и конформац. барьеров для оптим. структур в каждой из указанных конформаций. Отмечено

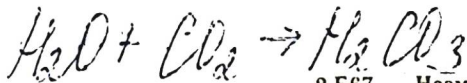
Э.А. и геосстр.
строение

х. 1981. N 11

№ 1
что наиболее устойчивая W-образная конформация всего на ~ 1 ккал/моль стабильнее транс-конформации и на $\sim 13,5$ ккал/моль стабильнее цис-конформации.

С. Долин





1982

расчет
структурные,
ДЕ, вые
по вт., лерм
ф-мм;

2 Б67. Неэмпирический расчет геометрии, энергии и некоторых силовых постоянных для трех плоских конформеров угольной кислоты и для бикарбонат-иона, а также энергетики реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$. An ab initio study of the geometry, energy, and selected force constants for the three planar conformers of carbonic acid, and the bicarbonate ion; and of the energy for the reaction $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$. George P., Bock C. W., Trachtman M. «J. Comput. Chem.», 1982, 3, № 3, 283—296 (англ.).

Неэмпирическим методом МО ЛКАО ССП в базисе 4-31 ГФ выполнены расчеты электронного строения трех плоских конформеров цис-цис, транс-цис и транс-транс угольной к-ты и бикарбонат-иона. Для всех систем проведена полная оптимизация геометрич. параметров. Для наиболее устойчивого конформера (транс-транс) и для бикарбонат-иона построено полное гармонич. силовое поле, а для двух других конформеров угольной к-ты

X: 1983, 19, № 2 (41) $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ ΔH°

рассчитаны нек-рые квадратичные силовые постоянные. Нек-рые характерные изменения длин связей и силовых постоянных вал. кол., найденные в процессах взаимного превращения конформеров, свидетельствуют об образовании внутримолек. водородных связей типа $C=O \cdots H-O$ и $H-O \cdots H-O$, к-рые были также описаны путем разделения суммарной энергии взаимного превращения конформеров на два слагаемых: энергию связывания и энергию искажения. Из матрицы силовых постоянных рассчитаны фундаментальные колебательные частоты для транс-транс конформера и бикарбонат-иона, для чего были использованы масштабные факторы, определенные путем сопоставления эксперим. и теор. значений для бикарбонат-иона и транс-конформера угольной к-ты, а также величины нулевых колебаний для транс-транс конформера. Из термодинамич. данных получена новая оценка ΔH^0 для р-ции гидратации углекислого газа, $+20,2 \pm 3,4$ кДж/моль (298 К), к-рая вместе с оценками для величины $(H_{298}^0 - H_0^0)$ и энергией нулевых колебаний для H_2CO_3 дает для ΔE_T (эксп.) $= 8,1 \pm 7,0$ кДж/моль. Рассчитанное в базисе 4-31 ГФ значение ΔE_T оказалось равным $-29,1$ кДж/моль. Аналогичный расчет энергетики для р-ции $CO_2 + CH_4 \rightarrow 2H_2CO$, проведенный в различных базисах с учетом и без учета электронной корреляции и сопоставление с экспериментом показали, что полученное большое расхождение между расчетом и опытом и в пред. случае связано гл. обр. с использованием ограниченного базиса и неучетом энергии корреляции, к-рая в таких системах достаточно велика.

С. Долин



1982

теор. расчет
конформ.,
 ΔH° , ΔG°

(+3)

@.A. 1982, 97, N 14

97: 115620x An ab initio study of the geometry, energy, and selected force constants for the three planar conformers of carbonic acid, and the bicarbonate ion; and of the energy for the reaction $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$. George, Philip; Bock, Charles W.; Trachtman, Mendel (Biol. Dep., Univ. Pennsylvania, Philadelphia, PA 19104 USA). *J. Comput. Chem.* 1982, 3(3), 283-96 (Eng). Ab initio calcns. using the unscaled 4-31G basis set were carried out on the cc, tc, and tt conformers of H_2CO_3 and HCO_3^- , with full geometry optimization assuming the structures to be planar. The complete harmonic force field is reported for the (most stable) tt conformer and for the HCO_3^- , also selected quadratic force consts. for the cc and tc conformers. The changes in certain bond lengths and stretching force consts. in the cc $\rightarrow$ tc, tc $\rightarrow$ tt, and cc $\rightarrow$ tt conformer conversion reactions are indicative of intramol. H bonding., C=O...H-O and H-O...H-O, which is examd. in greater detail by partitioning the overall conformer conversion energy into distortion and bonding energy components. The fundamental vibration frequencies for

the *tt* conformer and the bicarbonate ion are calcd. from the force const. matrixes, and hence, using a scaling factor based on a comparison of calcd. an exptl. values for the bicarbonate ion and *trans*-formic acid, a value is predicted for the zero-point energy of the *tt* conformer. A new est. of ΔH° for the hydration reaction, $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$, at 298 K in the gas phase, is made from thermochem. data, $+20.2 \pm 3.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, which, together with ests. of $(H_{298}^\circ - H_0^\circ)$ and the zero-point energy for H_2CO_3 , gives $+8.1 \pm 7.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ for $\Delta E_T(\text{expt})$. The ΔE_T calcd. from the 4-31G basis set data is $-29.1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Comparison of the exptl. value, the Hartree-Fock limit value, and values calcd. with a variety of basis sets for the bond sepn. reaction, $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2\text{CO}$, suggest that the differences, $\Delta E_T(\text{expt})$ minus $\Delta E_T(\text{SCF})$, are due mainly to basis set limitations and not substantial correlation energy contributions.

H_2CO_3
 HCO_3^-

1982

3 Д605. Спектры комбинационного рассеяния гидротермальных растворов CO_2 и $KHCO_3$ при высоких температурах и давлениях. Raman spectra of hydrothermal solutions of CO_2 and $KHCO_3$ at high temperatures and pressures. Kruse R., Franck E. U. «Ber. Bunsenges. phys. Chem.», 1982, 86, № 11, 1036—1038 (англ.)

В высокотемпературной кювете высокого давления с сапфировыми окнами исследованы спектры комб. рас. водных растворов CO_2 и $KHCO_3$ в области $800-1600\text{ см}^{-1}$. Измерения проведены при т-рах до 300°C и давлениях до 2000 бар, т. е. в условиях, характерных для глубинных геохимич. процессов. Установлено, что для характеристики содержания H_2CO_3 и HCO_3^- может быть использована полоса валентных колебаний $C-OH\ 1017\text{ см}^{-1}\ (v_5)$. Частота этого колебания и интенсивность соответствующей линии комб. рас. уменьшаются при повышении т-ры. Эта же линия появляется в спектрах водных растворов CO_2 при высоких давлениях, что свидетельствует об образовании в этих условиях угольной кислоты. Библ. 13.

К. Э. М.

Di;
оп. 1983, 18,
13

на 18.

12) CO_2 , KHCO_3
(р-р в H_2O)
с кр.

H_2CO_3

1982

Лычма И. А., Лычма В.
И.

расчёт
электрон.
строем.

Aдсорбция и адсорбем-
ты (Киев), 1982, N10,
42-44.

(см. $LiOH$; III)

1983

~~НСООН~~ HCO_2H

Vi, M. P.,
геометрия,
структура

14 Б244. Микроволновый спектр, дипольный момент и замещенная структура пероксимуравьиной кислоты. Microwave spectrum, dipole moment, and substitution structure of peroxyformic acid. Oldani M., Ha T.-K., Bauder A. «J. Amer. Chem. Soc.», 1983, 105, № 3, 360—365 (англ.)

В области частот 12—40 ГГц измерены МВ-спектры пероксимуравьиной к-ты, НСООН [нормального изотопич. образца (I) и D, ^{13}C и ^{18}O -изотопозамещенных], в основном и трех возбужденных колебательных состояниях. Анализ спектров выполнен в приближении модели асимм. волчка с учетом кватричного центробежного искажения. Для I вращательные постоянные в основном состоянии равны (в МГц): $A=20251,568$, $B=7624,382$, $C=5534,063$. По эффекту Штарка 2-го порядка для 3-переходов I определены компоненты дипольного момента $\mu_a=0,922$, $\mu_b=1,050$ Д и полный дипольный момент $\mu=1,398$ Д. Найдено, что молекула

X. 1983, 19, N 14

плоская со след. структурными параметрами $r(\text{CH}) = 1,095 \text{ \AA}$, $r(\text{CO}_1) = 1,202 \text{ \AA}$, $r(\text{CO}_2) = 1,336 \text{ \AA}$, $r(\text{O}-\text{O}) = 1,445 \text{ \AA}$, $r(\text{H}-\text{O}) = 1,015 \text{ \AA}$, $\angle \text{HCO}_1 = 127,0^\circ$, $\angle \text{HCO}_2 = 108,3^\circ$, $\angle \text{OCO} = 124,7^\circ$, $\angle \text{COO} = 110,5^\circ$, $\angle \text{OON} = 99,2^\circ$. Выполнен неэмпирич. расчет с полной оптимизацией геометрии для четырех плоских конформеров, согласно к-рому наиболее стабилен конформер соотв-щий экспериментально определенным параметрам. Стабильный конформер характеризуется внутримолек. Н-связью.

С. Н. Мурзин

H_2O-CO_2

1984

10 Л178. Структура и внутреннее вращение для ван-дер-ваальсовских комплексов H_2O-CO_2 , $HDO-CO_2$ и D_2O-CO_2 . Structure and internal rotation of H_2O-CO_2 , $HDO-CO_2$ and D_2O-CO_2 van der Waals complexes. Peterson K. I., Klempner W. «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 6, 2439—2445 (англ.)

Изучены чисто вращательные спектры (область 0,5 МГц÷17,5 ГГц) ван-дер-ваальсовских комплексов H_2O-CO_2 (I), $HDO-CO_2$ (II) и D_2O-CO_2 (III), образующихся при выходе газообразного аргона, содержащего 7% CO_2 и пары воды, из сверхзвукового сопла диаметров ~2,5 мкм. Спектры регистрировались на спектрометре типа Раби с масс-спектрометром в качестве приемника. Произведено отнесение линий в спектрах к различным типам переходов. Определены значения вращательных постоянных квадрупольного взаимодействия для атомов дейтерия и дипольных моментов. Показано, что комплексы I—III являются плоскими (симметрия C_{2v}). Отмечено проявление в спектрах затормо-

структура,
внутр. вращ.
ио;

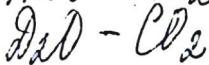
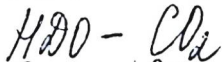
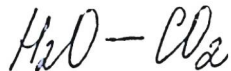
ф. 1984, 18, N 10

женного внутреннего вращения молекул H_2O относительно молекул CO_2 вокруг оси a . Высота барьера заторможенного внутреннего вращения оценена в $0,9 \pm \pm 0,2$ ккал/моль. Произведено сопоставление структуры I—III со структурой изоэлектронных систем и угольной кислоты. Библ. 20.

В. В. Белякова



1984

структура,
 ν , волемтр.

19 Б1332. Структура и внутреннее вращение вандерваальсовых комплексов $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, $\text{HDO}-\text{CO}_2$ и $\text{D}_2\text{O}-\text{CO}_2$. Structure and internal rotation of $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, $\text{HDO}-\text{CO}_2$, and $\text{D}_2\text{O}-\text{CO}_2$ van der Waals complexes. Peterson K. I., Klempner W. «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 6, 2439—2445 (англ.)

Методом электрнч. резонанса в молек. пучке измерены в области частот 0,5 МГц—17,5 ГГц РЧ- и МВ-спектры вандерваальсовых комплексов $\text{D}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (I), $\text{HDO}-\text{CO}_2$ (II) и $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (III) в основном колебат. состоянии. Анализ спектров выполнен в рамках модели полужесткого асимм. волчка с использованием гамилтониана в представлении Уотсона с учетом D-ядерного

~~12~~

X. 1984, 19, № 19

квадрупольного взаимодействия. Для I, II и III, соотв.,
 вращат. постоянные равны в МГц $B+C=7265,624(48)$,
 $7605,2(2)$ и $7979,0(5)$, $B-C=1167,290(36)$, $1261,2(13)$ и
 $1370,3(7)$, $A-(B+C)/2=7589,371(7)$, $7574,(2)$ и $7517,(6)$,
 и дипольные моменты равны $\mu=1,9285(10)$, $1,8911(10)$
 и $1,8515(10)$ D. Постоянные D-ядерного квадрупольного
 взаимодействия для I и II, соотв., равны в кГц
 $(eqQ)_a=1(16)$ и $-2(16)$, $(eqQ)_b=121(4)$ и $127(16)$.
 Полученные РЧ- и МВ-результаты отнесены к плоской
 структуре комплекса с симметрией C_{2v} и с атомами во-
 дорода, удаленными от CO_2 . Расстояния между молеку-
 лам H_2O и CO_2 в комплексах для I, II и III соотв.,
 равны $r(C-O)=2,821$, $2,826$ и $2,836$ А. Определена вы-
 сота барьера заторможенного внутр. вращения H_2O по
 отношению к CO_2 вокруг α -оси инерции $0,9(2)$ ккал/
 /моль.

С. Н. Мурзин

$H_2O \cdot CO_2$

(ab initio
param)

$HF \cdot H_2O$

C.A. 1986, 105,
N 6

1986

105: 49415q Natural bond orbital analysis of molecular interactions: theoretical studies of binary complexes of hydrogen fluoride, water, ammonia, molecular nitrogen, molecular oxygen, carbon monoxide, and carbon dioxide with hydrogen fluoride, water, and ammonia. Reed, Alan E.; Weinhold, Frank; Curtiss, Larry A.; Pochatko, David J. (Theor. Chem. Inst., Univ. Wisconsin, Madison, WI 53706 USA). *J. Chem. Phys.* 1986, 84(10), 5687-705 (Eng). The binary complexes of HF, H₂O, NH₃, N, O, F, CO, and CO₂ with HF, H₂O, and NH₃ were studied by ab-initio MO theory and natural-bond-orbital (NBO) anal. Most of the complexes involving N, O, F, CO, and CO₂ have both hydrogen-bonded and non-hydrogen-bonded structures. The NBO anal. provides a consistent picture of the bonding in this entire family of complexes in terms of charge transfer (CT) interactions, showing the close correlation of these interactions with the van der Waals penetration distance and dissocn. energy of the complex. Contrary to previous studies based on the Kitaura-Morokuma anal., a clear theor. distinction was found between H-bonded and non-H-bonded complexes based on the strength of CT interactions. Charge transfer is generally stronger in H-bonded than in non-H-bonded complexes. It plays an intermediate role in non-H-bonded CO₂ complexes, which have been studied exptl. However, the internal rotation barrier (1 kcal mol⁻¹) of the H₂O...CO₂ complex is primarily of electrostatic origin with only a small (π -type) CT contribution. The role of electrostatic interactions, effect of electron correlation, and comparison of theory with expt. are also discussed.

CO_2H_2 [om. 30892] 1988

Slee T., Larouche A., Bader R. F. W.,

empykmyp: J. Phys. Chem. 1988, 92, N22,
napaempr 6219-6227.

Properties of Atoms in Molecules: Dipole Moments and Substituent Effects ● in Ether and Carbonyl Compounds.

HCOOOH

1990

UK - chempr
 ν_6

113: 220416g The ν_6 fundamental band of peroxyformic acid near 1125 cm^{-1} . Bauder, A.; Dommen, J.; Hollenstein, H.; Luckhaus, D.; Quack, M. (Lab. Phys. Chem., Eidg. Tech. Hoch., CH-8092 Zurich, Switz.). *J. Mol. Spectrosc.* 1990, 143(2), 268-83 (Eng). The IR spectrum of peroxyformic acid (HCOOOH) was measured by interferometric Fourier transform IR spectroscopy. The ν_6 (C-O stretch) fundamental was recorded at 0.003 cm^{-1} resolu. A total of 1111 peaks were assigned to det. the rotational and centrifugal distortion consts. of the upper vibrational level and the band center at 1124.9853 cm^{-1} . An approx. integrated cross section ($G = 1.28 \text{ pm}^2$) was also obtained and is compared with a result for the bandstrength of the CO stretching vibration in formic acid ($G = 3.6 \text{ pm}^2$).

C. A. 1990, 113, 224

НСОООН

1991

(в изотопной
модифика-
ции)

114: 256015k Vibrational spectra and normal coordinate analysis of isotopically labeled peroxyformic acid. Tyblewski, M.; Dommen, J.; Ha, T. K.; Bauder, A. (Lab. Phys. Chem., Eidg. Tech. Hochschule, CH-8092 Zurich, Switz.). *Spectrochim. Acta, Part A* 1991, 47A(3-4), 397-408 (Eng). IR spectra of peroxyformic acid (HCOOOH) and 6 isotopic modifications $\text{H}^{13}\text{COOOH}$, $\text{HCl}^{18}\text{OOO}^{17}\text{H}$, DCOOOH , HCOOOD , $\text{H}^{13}\text{COOOD}$, DCOOD were recorded in an Ar matrix at 200-1000 cm^{-1} . Assignments of the obsd. absorption lines are presented for the available isotopic species. All fundamental vibrations except one have been identified. A general valence force field was detd. based on the measured vibrational frequencies and on an ab initio MP2/6-31G** force field.

ИК-спектр,
Di

с.А. 1991, 114, N 26

x H₂O · CO

1992

18237q Ab initio molecular orbital calculations of the infrared spectra of interacting water molecules. Part 2. Complexes of water with carbon monoxide and nitrogen. Amela, T. D.; Rencken, I.; Yeo, G. A.; Ford, T. A. (Cent. Mol. Sci., Univ. Witwatersrand, Johannesburg, 2050 S. Afr.). *J. Mol. Spectr.* 1992, 275, 33-54 (Eng). The mol. structures, interaction energies and IR spectra of 7 H₂O.CO and 5 H₂O.N₂ complexes were computed using ab initio MO theory. The most probable structures predicted by these calcs. agree with the evidence obtained from gas phase mol. spectroscopy. The IR spectra of the various complexes are very similar to one another and to the spectra calcd. for the free monomers. A limited no. of relationships was established between the calcd. OH-stretching band ratios and the CO- and N₂-stretching wavenumber shifts, and the computed interaction energies of the H-bonded adducts. Comparisons were made between the wavenumbers calcd. for the most probable structure in each case and those detd. exptl. in cryogenic matrixes. Agreement is very favorable, averaging 5-7% too high for the H₂O submols. and slightly low for the CO and N₂ units.

См. также,
в к. 1992

C. A. 1993, 118, N 6.

1993

F: H_2CO_3

P: 3

1B168. Критические точки на поверхности конформационной потенциальной энергии угольной кислоты. $H[2]CO[3]$. Critical points of the conformational potential energy surface of carbonic acid - $H[2]CO[3]$ / Janoschek R., Csizmadia I. G. // J. Mol. Struct. - 1993. - 300, Dec. - С. 637-645. - Англ.

Риш 1997

$H_2O - CO_2$

- 1993

6 Б1057. Поверхность потенциальной энергии и движение с большой амплитудой в комплексе воды с двуокисью углерода. Potential energy surface and large amplitude motions of the water-carbon dioxide complex /Makarewicz J., Ha Tae-Kyu, Bauder A. //J. Chem. Phys. .—1993 .—99 ,№ 5 .—С. 3694—3698 .—Англ.

С помощью теории возмущений Меллера—Плессета второго порядка рассчитана потенциальная поверхность комплекса $H_2O - CO_2$. Структура с водородной связью не обнаружена. Исследовано движение с большой амплитудой в ван-дер-ваальсовом комплексе; рассчитаны колебат. и вращат. уровни энергии.

А. А. Сафонов

М.Л.

X. 1994, N 6

H₂O - CO₂

(om. 37638)

1994

микрон.
структура,
конфиг.
частот,
коэффици.
аб initio
расчет.

Zhang Nancy Renyou,
Shillady D.D.,

J. Chem. Phys., 1994,
100, N 7, 5230-5236.

Ab initio
constants for

equilibrium
H₂O-H₂O and

Calc

$H_2O - CO_2$



H₂O - CO₂

1995

123: 179939w Ab initio calculations on the water-carbon dioxide system. Sadlej, J.; Mazurek, P. (Department Chemistry, University Warsaw, 02-093 Warsaw, Pol.). *THEOCHEM* 1995, 337(2), 129-38 (Eng). High level ab initio MO theory is used to study the structures, binding energies and vibrational frequencies of the water-carbon dioxide complex. The geometries of the T and H conformers of the complex are optimized at the MP2 level of theory with large basis sets. The effect of CP correction on the geometry of conformers is discussed. The basis set superposition error (BSSE) adversely affects the shape of the potential energy when the CO₂ mol. approaches the oxygen lone pair. The global min. corresponds to the T-shaped structure, whereas the second min., the H-bond conformers, lies 339 cm⁻¹ higher.

ab initio
racem,

смешанная

гетеромерная

C-A. 1995, 123, N 14

H₂CO₃

Om 38044

1995

123: 93871f Potential Energy Surface and Vibrational Frequencies of Carbonic Acid. Wight, Charles A.; Boldyrev, Alexander I. (Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, UT 84112 USA). *J. Phys. Chem.* 1995, 99(32), 12125-30 (Eng). Ab initio quantum chem. calcns. were performed for the carbonic acid mol. Results obtained at the QCISD(T)/6-311++G** level show that formation of gas phase H₂CO₃ from H₂O and CO₂ is endoergic by 43.4 kJ/mol, including zero-point energy corrections. The barrier to this reaction is 217 kJ/mol. The calcns. reveal global and local min. assocd. with rotational isomers of the mol. Transition states were characterized for interconversion of the isomers by internal rotation and by intramol. proton transfer reactions. Calcd. vibrational frequencies and IR band intensities are compared with recent exptl. studies of condensed phase carbonic acid prepd. by 2 different synthetic routes.

$\Delta_f H^\circ$, D_e ,
ab initio
param



C.A. 1995, 23, N8

2001

F: H₂O₂-CO

P: 3

134:316419 Matrix isolation and ab initio study of the hydrogen-bonded H₂O₂-CO complex. Lundell, Jan; Jolkkonen, Santtu; Khriachtchev, Leonid; Pettersson, Mika; Rasanen, Markku. Laboratory of Physical Chemistry, University of Helsinki, Finland. Chem.--Eur. J. (2001), 7(8), 1670-1678. in English.

The structure, energetics, and IR spectrum of the H₂O₂-CO complex have been studied computationally with the use of ab initio calcs. and exptl. by FTIR matrix isolation techniques. Computations predict two stable conformations for the H₂O₂-CO complex, both of which show almost linear hydrogen bonds between the subunits. The carbon-

attached HOOH-CO complex is the lower-energy form, and it has an interaction energy of -9.0 kJ mol^{-1} at the CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd)//MP2/6-311++G(3df,3pd) level. The higher-energy form, HOOH-OC, has an interaction energy of -4.7 kJ mol^{-1} at the same level of theory. Exptl., only the lower-energy form, HOOH-CO, was obsd. in Ar, Kr, and Xe matrixes, and the hydrogen bonding results in substantial perturbations of the obsd. vibrational modes of both complex subunits. UV photolysis of the complex species primarily produces a complex between water and carbon dioxide, but minor amts. of HCO and trans-HOCO were found as well.