

C₂H₃O⁻

IV-4223

1950

A.P. (CH_3CHO^+ , CH_3CO^+)

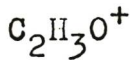
McDowell G.A., Warren J.W.

Mass Spectrometry (Institute of
Petroleum, London), 1950, 27-35

"Determination of bond ..."

$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$

11



514-10

1953

Long F.A., Friedman L.

J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, N 12,
2837-2840 (*anal.*)

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

PX., 1955, 51235

10, μ

IV-8030

1958

I ($\text{HCOCH}_2, \text{CH}_2\text{OH}, \text{HO}$)

n.o.r. (COCH_3 + COCH_2)

Murzelet H., Ingraham L.G.,
Morrison J.B.

J. Chem. Phys., 1958, 28, 1, 1, 76-82
(*AMU.*)
Photon impact studies of molecules
using a mass spectrometer

PA., 1958, 52640

10

$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$

1000 1/2 1/2

720-11
 CH_3CO^+ (A.P.)

1958

Reed R.J., Thornley M.B.

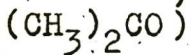
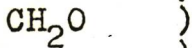
Trans. Faraday Soc., 1958, 54,
N 7, 949-953 (англ.)

Исследования методом ...

РХ., 1959, N 12,
41308

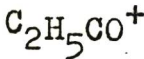
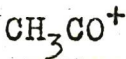
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$

ИЮ



(J.A.P.)

IV 4193



1961

(Hf

Kanamata I.

Bull. Chem. Soc. Japan, 1961, 34,

N 12, 1864-1871

Mass-spectrometric ...



CH₃CO⁺ (A.P., HF)

BP-IV-4182

1961

CH₃CO (HF, J)

Do (CH₃CO-H, CH₃CO-Br, CH₃CO-Cl)

Majer J.R., Patrich C.R., Robb J.C.
Trans. Faraday Soc., 1961, 57, N 1,
14-22

C₂H₃O

M

CH₃CO⁺

139p-55M-IV | 1964

Murad E., Ingraham M. C.

(Y) "J. Chem. Phys.", 1964, 40, 11,

3263-78

1965
A.P. ($\text{C}_2\text{H}_2\text{CO}^+$) ($\text{by } (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO} \text{ and } \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$)

A.P. (CO^+) ($\text{by } \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$) M543-IV

Gorman P.H.

J. Chem. Phys., 1965, 42, v1, 65-68 (accn).

Fragment ions from $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ and
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$ by electron impact.

Proc. Roy. Soc., 1965, 100246

W. E. GORMAN. P

1968



И.К.
спектр

22 Б278. Инфракрасные спектры ионов CH_3CO^+ и CD_3CO^+ . Gates P. N., Steele D. The IR spectra of the CH_3CO^+ and CD_3CO^+ ions. «J. Molec. Struct.», 1968, 1, № 4—5, 349—356 (англ.)

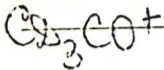
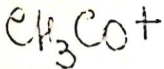
Измерены и отнесены ИК-спектры ($3000-300 \text{ см}^{-1}$) ионов CH_3CO^+ и CD_3CO^+ . Полученные спектры сопоставлены со спектрами молекул CH_3CN и CD_3CN . Определено влияние дополнительного заряда ядра на силовое поле молекулы CH_3CO . Проведен теор. расчет частот колебаний исследуемых молекул и определены силовые постоянные. В частности, диагональные постоянные.

X. 1968. 22

ные имеют следующие значения (мдин/А: $f_{\text{nc}}=4,65$; $f_{\text{cc}}=5,6$; $f_{\text{co}}=19,5 \pm 0,7$; $r^2 f_{\text{ncn}}=0,258$; $r^2 f_{\text{ncs}}=0,633$; $r^2 f_{\text{ccsco}}=0,153$. Сравнение диагональных силовых постоянных для молекул CH_3CO^- и CH_3CN показывает, что связи С—С и С—О в первом случае оказывают большее сопротивление деформациям. Недиагональные постоянные сопоставлены с соответствующими величинами, вы-

Сняты ИК-спектры комплексов типа $\text{M}(\text{N}_2\text{H}_4)_3(\text{NO}_3)_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$), а также $\text{Ni}(\text{Ni}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2$ и $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)-$

1968



(G. K. Curry)

14254x Infrared spectra of the CH_3CO^+ and CD_3CO^+ ions. Gates, P. N.; Steele, D. (Roy. Holloway Coll., Englefield Green, Engl.). *J. Mol. Struct.* 1968, 1(4/5), 349-56 (Eng). The solid-state ir spectra of the complexes $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{SbCl}_5$ and $\text{CD}_3\text{COCl} \cdot \text{SbCl}_5$ were measured in the region 400-4000 cm^{-1} . Low-frequency Raman spectra showed that the $[\text{SbCl}_6]^-$ unit is present in both complexes, thus supporting the formulations $[\text{CH}_3\text{CO}]^+[\text{SbCl}_6]^-$ and $[\text{CD}_3\text{CO}]^+[\text{SbCl}_6]^-$. The fundamental bands of the $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ and $[\text{CD}_3\text{CO}]^+$ ions were assigned and compared with those of CH_3CN and CD_3CN , resp. Approx. force consts. were derived by standard perturbation procedures.

BGJN

C.A. 1968. 69.4

1973

50703.407

64010

XIV-6598

Ch (CH₃CO, BH₃CN, BH₃NC, CH₃CN, CH₃NC,

Hase Yoshiyuki, ^{ссылка посылка} Sala Oswaldo. Normal BH₃CO
coordinate analysis of some HXYZ mo-
lecules. "An. Acad. brasil. cienc.",
1973(1975), 45, № 3-4, 381-386

(англ.)

ВНИИХ
Институт химической физики
Академии наук СССР

379 380 2 4 2

0400 ПИР
ВНИИТИ

1975



5 Д184. Строение аниона енольной формы ацетальдегида. Wolfe Saul, Schlegel H. Bernhard, Csizmadia Imre G., Bernardi Fernando. The structure of acetaldehyde enolate anion. «Can. J. Chem.», 1975, 53, № 22, 3365—3370 (англ.; рез. франц.)

кв. мет.
расчет

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО исследовано электронное строение аниона енольной формы ацетальдегида CH_2CHO^- — простейшего представителя этого класса соединений. Предварительный расчет поверхности потенц. энергии, включающей внутреннее вращение и инверсию, проведен в базисе ОСТ-3ГФ, а затем результаты уточнены в базисе ОСТ-4ГФ. Получено аналитич. выражение для потенциальной поверхности. Глобальному минимуму отвечает плоская структура с длинами связей С—С и С—О 1,379 и 1,270 Å соответственно. Барьер вращения вокруг связи С—С оценен в 33,9 ккал/моль. В перпендикулярной конформации метиленовая группа пирамидальна с барьером инверсии 16,1 ккал/моль (для CH_3^- в том же базисе — 21,7 ккал/моль). Показано, что плоская форма стабили-

фр. 1976 №5

зирована благодаря сопряжению, а в перпендикулярной
сопряжении запрещено по симметрии. В. Л. Лебедев

перг

60102.8812
Ch, Fh, TC

получение расета 1975
40392
 CH_3CO^+ 8 У-10914

Yarkony David R., Schaefer Henry F., III.

The acetyl cation and its geometrical isomers.

"J.Chem.Phys.", 1975, 63, N 10, 4317-4328

(англ.)

0533 ПИК

504 507 525

ВИНИТИ

CH_3CO^+

1976

15 Б7. Нахождение волновых функций самосогласованного поля с использованием процедуры аннигиляции синглетных возбуждений с ограничениями по симметрии. Yarkony David R., Schaefer Henry F., III, Bender Charles F. Self-consistentfield wavefunctions using a symmetry-restricted annihilation of single-excitations procedure. «J. Chem. Phys.», 1976, 64, № 3, 981—986 (англ.)

кв. метод
расчет

На основе обобщенной теоремы Бриллюэна развит метод ограниченных по симметрии аннигиляций синглетных возбуждений (ОСАСВ), позволяющий находить точные волновые функции ССП для состояний, к к-рым неприменима обычная теория Хартри—Фока. Наилучшая волновая функция строится из набора функций f_i (фактически — одноэлектронных пространственных МО), удовлетворяющих условиям ортонормировки. Функции могут быть разделены на оболочки (отвечающие не-

X, 1976, 15.

приводимым представлениям группы пространственной симметрии гамильтониана). С помощью вариационного метода получены уравнения для нахождения таких функций. Подробно обсуждаются свойства полученных уравнений. Предложенная процедура использована для исследования состояний 3A_1 , 3E , 3A_2 , 1A_2 , 1E и 1A_1 катиона CH_3CO^+ с электронной конфигурацией $\dots 2e^3 3e$ (конфигурация основного состояния $\dots 2e^4$). Полученные результаты хорошо согласуются с результатами расчетов методом фиксированных орбиталей. В. А. Корсунов



1976

+

CH_3CO

8 Д134. Определение волновых функций самосогла-
 гованного поля на основе процедуры ограниченного по
 симметрии уничтожения однократных возбуждений.
 Yarkony David R.; Schaefer Henry F., III,
 Bender Charles F. Self-consistentfield wavefunc-
 tions using a symmetry-restricted annihilation of single-
 excitations procedure. «J. Chem. Phys.», 1976, 64, № 3,
 981—986 (англ.)

определ
 возбуж-
 ф-ций

Предложен метод определения волн. ф-ций прибли-
 жения ССП в тех случаях, когда имеются две или бо-
 лее открытые оболочки вырожденных типов симметрии.
 Метод сводится к заданию набора одноэлектронных
 пространств. ф-ций, построению из этих ф-ций deter-
 минанта ψ , соответствующего конфигурации с открыты-
 ми оболочками, и к решению методом итераций по на-
 туральным орбиталям системы ур-ний, аналогичным
 ур-ниям, выражающим теорему Бриллюэна в ограничен-

ф. 1976. № 8

ном методе Хартри—Фока. Эти ур-ния имеют вид:
 $\langle \psi_j^1 | H | \psi \rangle = 0$, где ψ_j^1 — линейная комбинация детерми-
нантов, получающаяся следующим образом: из ψ заме-
ной i -той спин-орбитали на j -тую виртуальную или не-
занятую спин-орбиталь строится детерминант φ_j^1 , после
чего из φ_j^1 получается такая линейная комбинация де-
терминантов, которая соответствует введенному условию
эквивалентности ф-ций по симметрии. В качестве при-
мера рассмотрено определение точных волн. ф-ций
метода ССП для состояний 3A_1 , 3E , 3A_2 , 1A_2 и 1E кон-
фигурации $2e^33e$, встречающейся в ацетилкатионе
 CH_3CO^+ . Отмечено, что результаты, полученные авторам
ранее на основе приближенного подхода, хорошо
совпадают с точными результатами данной работы.

Н. Ф. Степанов



1976

84: 127003t Self-consistent-field wavefunctions using a symmetry-restricted annihilation of single-excitations procedure. Yarkony, David R.; Schaefer, Henry F., III; Bender, Charles F. (Lawrence Berkeley Lab., Univ. California, Berkeley, Calif.). *J. Chem. Phys.* 1976, 64(3), 981-6 (Eng). The form of the Brillouin theorem appropriate for restricted-Hartree-Fock calcns. was used to det. rigorous SCF wave functions for the 3A_1 , 3E , 3A_2 , 1A_2 , and 1E states of the (...2e³³e) manifold of CH₃CO⁺, a manifold for which traditional Fock-operator techniques are unsuitable. The results of an approx. method previously reported (Y. and S., 1975) agree well with these exact results.

val max
fraction

C.A. 1976 84 N18

CH_3CO^+

nummer 5863

1977

Ausloos P., et al

(H^+)
 ~~H^+~~

"Chem. Phys Lett," 1977,
51, N 1, 53-56 (nem.)

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



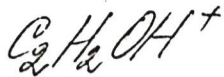
(AP)

ф. 1978
N 1

ГД271. Распределения по кинетическим энергиям осколочных ионов с определенными внутренними энергиями, образуемых при диссоциации ионов ацетона. Mintz Donald M., Baer Thomas. Kinetic energy release distributions for the dissociation of internal energy selected acetone ions. «Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.», 1977, 25, № 1, 39—45 (англ.)

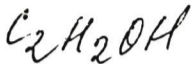
Спектроскопия совпадения фотоионов и фотоэлектронов применена для исследования распределения по кинетич. энергиям осколочных ионов с выделенными внутренними энергиями, образующихся при диссоциации ионов $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ и $\text{CD}_3\text{COCd}_3^+$. Кинетич. энергия, выделяющаяся при диссоциации, измерялась путем регистрации распределения данного осколочного иона по временам пролета при фиксированной энергии фотонов. Представлены спектры и распределения кинетич. энергии для осколочных ионов CH_3CO^+ и CD_3CO^+ при энергиях над потенциалом появления 1,76 и 2,66 эв для CH_3CO^+ и 3,65 эв для CD_3CO^+ . Результаты измерений сравниваются с предсказываемыми статистич. теорией распада молекул в предположении о сохранении момента кол-ва движения и о ланжевенском сечении для обратного процесса ассоциации. Измеренные величины кинетич. энергии оказываются выше вычисленных, особенно для более высоких значений кинетической энергии.

1977



omnuen 6675

1978



Kollman Peter et al.

расчет
с помощью
узн. спектров

J. Phys. Chem. 1978, 82,
N 12, 1403-1406 (англ.)

2. 1978, N 22

coll. $C_2H_2F^+$ - III.

CH_3CO^+ *commun* 6614 1978.

Yamashita K., et al

A.P.
revised
 ΔH_f° , J.
Jmn

Theor. chim. acta,
1978, 49, 25-35
A Mol. Orbital
Approach to the "

CH_3CO^+

1979

Головкин А.В. и др.

Линия высок. энергии, 1979,
13, №3, 200-204.

А.Р.

см. COOH^+ ; III)

CH_3CO^+

1979

Тюлькин А.В. и др.

Работы
А.Р.

Троф. и Экстрем.
Журнал, 1979, 15 (2),
204-211

(см. CH_2OH ; III)

$\text{CH}_3^+ \text{CO}$

$\text{CF}_3^+ \text{CO}$

$\text{BH}_3 \text{CO}$

$\text{BF}_3 \text{CO}$

Кв. мек.
ракет

(+3)

ар. 1980 № 6

6 Д126. Исследование неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО явлений ионизации остова в ряду XCO ($X=\text{CH}_3^+$, CF_3^+ , BH_3 , BF_3). A nonempirical LCAO MO SCF investigation of core ionization phenomena in the series XCO ($X=\text{CH}_3^+$, CF_3^+ , BH_3 , BF_3). Clark D. T., Cromarty B. J., Sgamellotti A. «Chem. Phys.», 1980, 46, № 1—2, 43—52 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базе гауссовских ф-ций ОСТ-6-33ГФ с включением поляризационных ф-ций для всех атомов исследовано электронное строение XCO, $X=\text{CH}_3^+$, CF_3^+ , BH_3 и BF_3 . Рассчитаны основные и дырочные остовные состояния. Приведены энергии связи остовных электронов, энергии релаксации при ионизации, распределения электронной плотности. Подробно проанализировано изменение указанных характеристик как ф-ций X и влияние X на электронное строение фрагмента CO.

1980

am 9/48

$\text{CH}_3^+ \text{CO}$

$\text{CF}_3^+ \text{CO}$

$\text{BH}_3 \text{CO}$

$\text{BF}_3 \text{CO}$

кв. мех.
расчет
М.И. Е.И.
73

№ 1980 N 13

13 Б29. Теоретическое исследование процесса ионизации внутренних электронов в ряду XCO ($X=\text{CH}_3^+$, CF_3^+ , BH_3 и BF_3) неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО. Clark D. T., Cromarty B. J., Sgamellotti A. A nonempirical LCAO MO SCF investigation of core ionization phenomena in the series XCO ($X=\text{CH}_3^+$, CF_3^+ , BH_3 , BF_3). «Chem. Phys.», 1980, 46, № 1—2, 43—52 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО рассчитаны основные электронные состояния и состояния с вакансиями во внутренних уровнях в ряду соединений XCO, где $X=\text{CH}_3^+$, CF_3^+ , BH_3 и BF_3 . Расчеты проведены с использованием базисного набора 6-33 ГФ, в котором каждая основная орбиталь аппроксимирована разл. 6 ГФ, а каждая валентная представлена в двухэкспонентном виде, по 3 ГФ на каждую компоненту. Все поляризац. орбитали (3d для тяжелых атомов и 2p для атомов H) аппроксимированы 3 ГФ. В базисе 4-31 ГФ проведена предварительная оптимизация геометрии указанных систем. Приведены рассчитанные значения энергий связи, вычисленные по теореме Купмэнса (ЭСК), а также значения $\Delta\text{ЭСК}$, $\Delta\text{ЭС}$ ССП и их разности относительно CO, и, вместе с соотв-щими

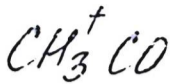
1980

OT 9148

значениями энергий релаксации и их разностей (также относительно CO) при ионизации B1s, C1s, O1s и F1s. Определены изменения в прочности связи X—CO при различной ионизации с внутренних уровней (с X, C и O). Для всех систем найдены одноорбитальные вклады в энергию релаксации при ионизации с различных внутренних уровней, а также изменения соотв-щих маллиkenовских заселенностей перекрывания.

С. Долин

и ра
т



Ammon 9148

1980

Clara D.T.; et al.

rb. sec.
factor
9505-11X

Chem. Phys., 1980, 46,
43-52

A non empirical LCAO
MO SCF investigation
of core ionization phenomena

CH₃CO

1981

7 Д555. УФ-спектр поглощения радикалов CH₃CO и кинетика реакции CH₃+CO при комнатной темпера-

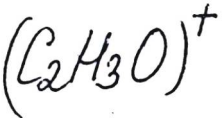
ture. The ultraviolet absorption spectra of the acetyl radical and the kinetics of the CH₃+CO reaction at room temperature. Parkes D. A. «Chem. Phys. Lett.», 1981, 77, № 3, 527—532 (англ.)

Спектр
показан

Сплошное поглощение в области 200—240 нм, обнаруженное при фотолизе смесей ацетон/N₂ ($\lambda=254$ нм), азометан/CO ($\lambda=300\div 400$ нм), биацетил/N₂ ($\lambda=254$ нм), ди-трет-бутил пероксид/N₂ ($\lambda=254$ нм) приписано радикалам CH₃CO. Абс. значение сечения поглощения CH₃CO в максимуме сплошной полосы ($\lambda=210$ нм) имеет величину порядка 10^{-17} см². Методом молекулярной модуляционной спектроскопии измерены значения константы скорости реакции CH₃+CO(+M)→CH₃CO+M: $(1,8\pm 0,2)\cdot 10^{-18}$ см³молекул⁻¹сек⁻¹ при давл. 100 мм рт. ст. и $(6\pm 1)\cdot 10^{-18}$ см³молекул⁻¹сек⁻¹ при давл. 750 мм рт. ст. Определена также константа скорости реакции $2\text{CH}_3\text{CO}\rightarrow(\text{CH}_3\text{CO})_2$: $(3,0\pm 1,0)\cdot 10^{-11}$ см³молекул⁻¹сек⁻¹ при 25°С. Результаты сопоставлены с данными других авторов. В. С. Иванов

Ф. 1981. № 7

1981



2 Б171. Установление структуры ионов $(C_2H_3O)^+$.
Terlouw Johan K., Heerma Wik, ~~Holmes~~
John L. Assigning structures to $[C_2H_3O]^+$ ions. «Org.
Mass Spectrom.», 1981, 16, № 7, 306—308 (англ.)

структура

Путем исследования масс-спектров активац. столкно-
вений, метастабильных переходов и дейтерометок уста-
новлена структура ионов $C_2H_3O^+$, полученных из 30 со-
единений и представленных структурами ацетилкатиона,
 $(CH_2=C-OH)^+$ и CH_2CHO^+ или CH_2CHO^+ . Ф. А. М.

x. 1982, 19ДБ, №2.

$[CH_3C^+O]$

1985

Burgers Peter C.,
Terlouw Johan K., et al.

A.P. Int. J. Mass Spectrom.
and Ion Process., 1985,
65, N ● 1-2, 91-95.

(see $[CH_3COH]^+$; III)

CH₂CHO

[OM-21287]

1985

Knowles P.J., Werner H.-J.,

Chem. Phys. Lett., 1985,
115, N3, 259-267.

meop.
pacien

CH_3CO^+

1986

8 Б1095. Квантовохимическое исследование межзвездной молекулы CH_3CO^+ и ее изоэлектронного аналога BH_3CO . Yu Jianguo, Liu Ruozhuang. «Бэйцзин шифань дасюэ сюэбао, J. Beijing Normal Univ. (Natur. Sci.), 1986, № 3, 61—65 (кит.; рез. англ.)

Неэмпирическим методом ССП с использованием базисного набора 3-21 ГФ проведены расчеты электронного и геометрич. строения иона CH_3CO^+ (I), существующего в космич. пространстве, и его изоэлектронного аналога BH_3CO (II). Энергии I и II уточнены с учетом электронной корреляции по теории возмущения Мёллера — Плессета 2-го порядка и методом конфигурац. взаимодействия с учетом двукратных возбуждений. Приведены рассчитанные в базисе 3-21 ГФ равновесные геометрич. параметры I, II, CH_3^+ , BH_3 и CO, полные энергии всех систем и заряды на атомах. Показано, что как II, так и I могут рассматриваться как электронодонорно-акцепторные комплексы. Проведено разбиение

И.А.

(11)

X. 1987, 19, 28

энергии взаимодействия в I и II на составляющие. Найдено, что взаимодействие в системе I сильнее, чем в II, и существенный вклад в энергию взаимодействия вносят вклады, обусловленные переносом заряда и поляризонный. Степень переноса электронной плотности с молекулы CO на льюисовскую к-ту (CH_3^+ , BH_3) существенно больше в случае комплекса I. И. Н. Сенченя





1986

/106: 92629v Quantum chemical study on the interstellar molecule 1-oxoethylum (CH_3CO^+) and its isoelectron system carbonylborane (BH_3CO). Yu, Jianguo; Liu, Ruozhuang (Dep. Chem., Beijing Norm. Univ., Beijing, Peop. Rep. China). *Beijing Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* 1986, (3), 61-5 (Ch). The interstellar mol. CH_3CO^+ and its iso-electron system BH_3CO were studied by use of some quantum chem. methods (SCF ab initio, energy gradient, CID and Morokuma's energy decompn.). By comparing the geometries and energies of BH_3CO and CH_3CO^+ , CH_3CO^+ can be regarded as a electron donor-acceptor complex. The interaction of CH_3^+ with CO is stronger than BH_3 with CO. The nature of the interaction of CH_3 with CO was analyzed in the light of frontier orbital theory and the at. net charges.

(ab initio
pacem)



C.A. 1987, 106, N12

CH_3OC^+ | Am. 25510 | 1986

Van Baar B., Burgers P.C.,
et al.,

сусеємв.
в заєв-
прає

J. Chem. Soc. Chem.
Commun., 1986, N 21,
1607 - 1608

$H_3C_2D_6$ - (Om. 26048)

1987

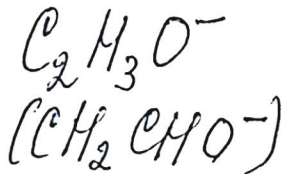
Riggs N.V.,

ab initio
praeem

J. Chem. Soc. Chem. Com-
mun., 1987, N 3, 137-138.

C_2H_3O Com. 30490 1988
(CH_3CO) Jacobe M.E.,

Ti, Di; J. Phys. and Chem. Ref.
Data, 1988, 17, N2, 477.



[om. 30490]

1988

Jacox M.E.,

Ti, Vi; J. Phys. and Chem. Ref.
Data, 1988, 17, N2, 481.



1988

20 Б1049. Изучение неэмпирическим методом МО ССП ацетильных ионов XCH_2CO^+ , H_3COS^+ , H_3SiCO^+ и H_3CSiO^+ . An ab initio molecular orbital study of acetyl ions XCH_2CO^+ , H_3CCS^+ , H_3SiCO , and H_3CSiO^+ . Lien M. H., Hopkinson A. C. «J. org. chem.», 1988, 53, № 10, 2150—2154 (англ.)

Неэмпирическим методом МО ССП в базисе 6-31 ГФ* с учетом электронной корреляции по теории возмущений Меллера — Плессета 2-го порядка (МП2/6-31 ГФ**) рассчитаны энергии и геометрия ацетильных катионов XCH_2CO^+ (I) ($\text{X}=\text{H}$, CH_3 , NH_2 , OH и F), а также катионов H_3CCS^+ , H_3SiCO^+ и H_3CSiO^+ . Найдено, что введение заместителя X, стабилизирующего метильный катион, понижает энергию диссоциации I на XCH_2^+ и CO , и в случае $\text{X}=\text{NH}_2$ катион оказывается нестабильным. Учет электронной корреляции существенно влияет на расчетную величину активац. барьера (для HOCH_2CO^+ расчет 6-31 ГФ и МП2/6-31 ГФ* дает,

расчет
энергии и
геометрии

(47)

X. 1988, 19, N 20

соотв., 0 и 12,8 ккал/моль). Присоединение электрофилов H^+ , CH_3^+ и SiH_3^+ к CO , H и CH_3^+ к CS происходит к атому углерода, тогда как электрофильное присоединение к SiO предпочтительно идет по кислородному атому. Длины связей между мигрирующей группой и CO (SiO) в переходных состояниях р-ций взаимопревращения продуктов присоединения к атомам $\text{C}(\text{Si})$ и O найдены очень большими, а энергии переходных состояний близкими к энергиям изолированных CO (SiO) и электрофила. На основании этого сделан вывод, что 1,2-сдвиг происходит с разрывом и послед. рекомбинацией связи.

А. Н. Исаев



$\text{H}_3\text{C}_2\text{CO}^+$

1988

7 10 Д159. Изучение ацетильных ионов XCH_2CO^+ , H_3CCS^+ , H_3SiCO^+ и H_3CSiO^+ . An ab initio molecular orbital study of acetyl ions XCH_2CO^+ , H_3CCS^+ , H_3SiCO^+ , and H_3CSiO^+ . Lien M. H., Hopkinson A. C. «J. Org. Chem.», 1988, 53, № 10, 2150—2154 (англ.)

Рассчитаны структуры и энергетика ацетильных катионов XCH_2CO^+ , где $\text{X}=\text{H}$, CH_3 , NH_2 , OH и F . Применялся неэмпирич. метод МО с базисом 6-31ГФ*. За исключением $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}^+$, который диссоциирует на CO и H_2CNH_2^+ , все ионы XCH_2CO^+ имеют глобальные минимумы на соответствующих поверхностях. Энергия отрыва CO от H_3CCO^+ , рассчитанная в рамках метода $\text{MP2}/6\text{-}31\text{ГФ}^*/6\text{-}31\text{ГФ}^*$, составляет 81,8 ккал/моль. Соответствующая эксперим. величина 84,6. Замещение водорода сильно уменьшает энергию диссоциации. В рамках метода Хартри—Фока (6-21ГФ*) энергия диссоциации HOCH_2CO^+ близка к нулю, но включение энер-

М.А.

(74)

ф. 1988, 18, N 10.

гии корреляции приводит к уменьшению длины связи С—С и увеличению энергии диссоциации до 12,8 ккал/моль. Распад $C_2H_3S^+$ с образованием CH_3^+ и CS требует 125,6 ккал/моль. Для $SiCH_3O^+$ проведена оптимизация для 6 изомеров и 3-х пар продуктов диссоциации. Ион β -сила-ацетил, H_2SiCO^+ , выше по энергии, чем H_3CO^+-Si на 25,8 ккал/моль. Для 1,2 смещения SiH_3 в H_3SiCO^+ и CH_3 в H_3CSiO^+ переходные структуры имеют очень длинные связи и близки по энергиям к продуктам диссоциации. Резюме

HOCCH_2^+

[DM-29867]

1988

Lien M.H., Hopkinson A.C.,

неорем-
рацем
смесь

J. Amer. Chem. Soc.,

1988, 110, N 12, 3788-

3792

CH₂COH

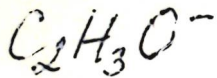
[om. 29835]

1988

Peeters D., Leroy G., et al.,

To, meop.
pachem.

J. Mol. Struct. Theochem.,
1988, 166, 267-277.



1989

Neumark D. M.

Ion and Cluster Ion

Spectrosc. and Struct.

Amsterdam etc., 1989.

c. 155-180.

(Car. ● OH⁻; III)M.N.
(обзор)

Cat# 07

(DM 34 433)

1990

Traldi P., Hamdani M.,
et al.

J. Amer. Chem. Soc.,

1990, 112, N12, 4774-4777.

Investigation of the Electronic Excited States of

$C_2H_3S^+$ and $C_2H_3O^+$ by means
of collision spectroscopy.

CH₂CHO⁻

1992

№ 3 Б1115. Спектроскопия автоотщепления колебательно возбужденных анионов ацетальдегиденолята CH₂CHO⁻. Autodetachment spectroscopy of vibrationally excited acetaldehyde enolate anion, CH₂CHO⁻. /Mullin Amy S., Murray Kermit K., Schulz C. P., Szallarski Diane M., Lineberger W. C. //Chem. Phys. — 1992. — 166, № 1—2. — С. 207—213. — Англ.

Измерен спектр автоотщепления аниона ацетальдегиденолята, CH₂CHO⁻. Анионы получались в разрядном источнике с полым катодом, содержащим смесь ацетальдегида и закиси азота. Спектры измерялись с высоким разрешением (до 0,001 см⁻¹) с помощью коаксиального лазер-ионного порогового спектрометра (кольцевой лазер на красителе, перестраиваемый в области 14 160—14 200 см⁻¹). Спектр связан с переходами с колебательно-возбужденного уровня $v_3=1$ (деф. кол. ССО) CH₂CHO⁻ на уровень $v=0$ диполь-связанного состояния аниона, с послед. автоотщеплением электрона. Во вращат. структу-

спектр

Х. 1994, № 3

ре наблюдалось 32 линии, приведено их положение и отнесение (по $J_{k_a k_c}$). При анализе спектра использован А-приведенный гамильтониан Ватсона и полученные ранее данные по полосе 0—0 того же перехода. Начало полосы 0—1 при $14\,186,928\text{ см}^{-1}$ ($\omega_3^0 = 525,82\text{ см}^{-1}$). Значения вращат. постоянных аниона в состоянии X^1A'' ($v_3=1$)— $A=2,782$, $B=0,3616$, $C=0,3147\text{ см}^{-1}$. В обоих электронных состояниях анион, как было показано ранее, имеет плоскую структуру.

В. М. Ковба



CH_2CHO^- (м.п.)

См. 41718

2003

Utkin Y. G., et al

J. Chem. Phys., 2003, 118, №23, 10470-10476

ИК-спектры и ν_3 СН радикала винила.