

C₄H₄

CyH₂

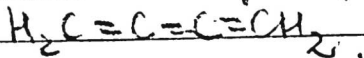
Heischel B.P.

1957

Canad. J. Phys. 35, 8, 837-41.

Выводы из статьи
суперпроводимый газ?

Х. Вранс. супер-буфет



PA 1957

5719 9091

1961

С₄Н₄
структура

4Б44. Электронографическое исследование молекулярной структуры бутатриена. Almenningen A., Bastiansen O., Traetteberg M. An electron diffraction investigation of the molecular structure of butatriene. «Acta chem. scand.», 1961, 15, № 7, 1557—1562 (англ.)

Секторным методом проведено электронографич. исследование структуры молекулы бутатриена в газовой фазе. Эксперим. кривая интенсивности получена в интервале s от 1,25 до 63,5 Å⁻¹. Поправки на фон учтены при сравнении эксперим. кривой и теоретич. кривой интенсивности, рассчитанной по предварительному радикальному распределению. Получены следующие значения параметров молекулы: C—H 1,083, C₍₁₎ = C₍₂₎ 1,318, C₍₂₎ = C₍₃₎ 1,283 Å, ∠ C₍₁₎C₍₂₎C₍₃₎ 170°. Наблюдаемые расстояния между несвязанными атомами C несколько короче, чем суммы длин отдельных связей, что объясняется влиянием деф. кол. скелета молекулы.

А. Соклаков

X-1963-4.

СНЗСМ

Спецдр

1962

Зайцев Б. В., Трибова З. П.,
Сафиевские Р. Х., Трошин В. И.
Платевоцкий В. М.

Физ. пробл. спектроскопии Т. 1,
М., Изд СССР, 1962, 465.

Вращательные спектры
колебательного рассея-
ния.

Ф. 1963. 118314

CyH₄

И-10086

1963

6 Д319. Вращательные спектры комбинационного рассеяния. II. Винилацетилен C₄H₄. Грибова З. П., Тюлин В. И., Татевский В. М. «Оптика и спектроскопия», 1963, 15, № 3, 320—324

На приборе ДФС-3 с линейной дисперсией 4,6 см⁻¹/мм получен вращательный спектр комб. рас. молекулы винилацетилена C₄H₄. Анализ проведен в приближении слегка асимметричного волчка. Получены вращательные постоянные (B+C) и C, хорошо согласующиеся с литературными данными, и постоянные центробежного растяжения. Предполагая известными некоторые структурные параметры, авторы получили значения длины ординарной связи $r_{C-C}=1,43 \text{ \AA}$ и угла $\angle C=C-C=124,3^\circ$. Ч. I см. РЖФиз, 1964, 4Д236.

ф. 1964. 68

Cy H₄

Вращающ.,
Спектр

✓ 20 Б174. Вращательные спектры комбинационного рассеяния. II. Винилацетилен C_4H_4 . Грибова З. П., Тюлин В. И., Татевский В. М. «Оптика и спектроскопия», 1963, 15, № 3, 320—324

Получен вращательный спектр комб. расс. винилацетилена. Анализ ведется в приближении слегка асимметричного волчка. Получены вращательные постоянные ($B+C$) и C , хорошо согласующиеся с литературными данными, и постоянные центробежного растяжения. В предположении, что известны некоторые структурные параметры, получены значения длины ординарной связи $C-C$ 1,43 Å и угла $C=C-C$ 124,3°. Сообщение 1 см. РЖХим, 1964, 6Б81. Резюме авторов

1963

28076-17

х.1964.20

C₄H₄

$\angle C-C-C$

Трибова В. И.,

Тюмин В. И., Матвеев В. И.

1963

Изв. АН СССР, XV, 43, 325 (1965)

Вращательные спектры комбинационного рассеяния.

П. Вилингсбург C₄H₄

По вращат. спектру комбинационного
рассеяния получены вращательные
конст. и построены  диаграммы энергетическ.
распределения, $\angle C-C-C = 113.4^\circ$, $\angle C=C-C = 124.2^\circ$.

C₄H₄⁺

1 B90-7942-12 1963

Henglein A, Jacobs G,
Ruecin G.A.

(A.P.)

"Z. Naturforsch" 18a,
98-99, 1963.

1963

C₄H₈
спектр
Vo

21 Б155. Микроволновый спектр, дипольный момент и барьер внутреннего вращения *цис*-бутена-2. Sa g a s h - m a n T. N. The microwave spectrum, dipole moment, and barrier to internal rotation of cis 2-butene. Abstract. «Sympos. Molec. Struct. and Spectrosc. Columbus, 1963». Columbus, Ohio, s. a., 27 (англ.)

На спектрометре со штарковской модуляцией в области 20—40 кМгц исследован спектр *цис*-бутена-2, определены дипольный момент и структурные параметры. Р. Д.

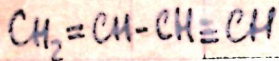
ж. 1964. 21

C₄H₄

1964

К 6 Б283. Колебательные спектры бутадиена-1,3-D₆.
Панченко Ю. Н., Пентин Ю. А., Тюлин В. И.
Татевский В. М. «Оптика и спектроскопия», 1964,
16, № 6, 992—997

Ж. 1965. 6



1967

Сип.

Част.

4 Д120. Силовое поле и строение винилацетилена.
Попов Е. М., Яковлев И. П., Коган Г. А.
Жогина В. В. «Теор. и эксперим. химия», 1967, 3,
№ 4, 533—537

Выполнен анализ частот норм. колебаний винилацетилена, метилвинилацетилена, 2-метилвинилацетилена, транс- и цис-1-метилвинилацетиленов. Найдены силовые постоянные для этих молекул. Силовые постоянные двойной ($12,00$ в ед. 10^6 см^{-2}) и тройной ($22,25$) связей

09. 1968. 4

винилацетилена оказались значительно меньше постоянных этилена (14,2) и ацетилена (24,45): силовая постоянная ординарной связи (11,00), напротив, значительно больше постоянной чистой σ -связи гибридного типа sp^2-sp (8,60). Оказались большими величины взаимодействий кратных связей и кратных с ординарной. На основе такого характера силового поля винилацетиленов сделан вывод о сильном взаимодействии кратных связей в основном состоянии молекул, которое вызвано π -электронной делокализацией в системе $C=C-C\equiv C$. Этот результат находится в качеств. согласии с литературными данными квантовохимич. расчетов. И. П. Я.

$(C_2H_2)_2$

Smith. W. L.

1467

Proc. Roy. Soc. Ser. A 300 (1463) 519-33

См. также. газетные
в газетной у. 8.

С₄Н₄

мол. поэт.

1987

12 Б534. Силовое поле, средние амплитуды колебаний, уменьшение длин связей, постоянные кориолисового взаимодействия и термодинамические свойства бутатриена. Venkateswarlu K., Rajalakshmi K. V., Natarajan A. Force field, mean amplitudes of vibration-shrinkage effect, coriolis coupling constants AND thermodynamic properties of butatriene. «Bull. Soc. roy. sci. Liège», 1967, 36, № 5-6, 347—356 (англ.)

Критически пересмотрено отнесение частот молекулы бутатриена C₄H₄ (симметрия D_{2h}), данное в работе Миллера и Матцубара (РЖХим., 1967, 15Б198). На основании составленной таблицы частот нормальных колебаний и молекулярных параметров вычислены следующие св-ва бутатриена: 1) силовые постоянные валентносилового поля (20 постоянных) и силовые постоянные видоизме-

Х. 1968. 12

ненного поля Юри — Брэдли (11 постоянных); 2) средне-
квадратичные амплитуды $\langle (\Delta x)^2 \rangle$, $\langle (\Delta y)^2 \rangle$, $\langle (\Delta z)^2 \rangle$ и
 $\langle \Delta z \Delta x \rangle$ для 11 межатомных расстояний (использован
метод Цивина); 3) укорочение длин $C_1 \dots C_3$ и $C_1 \dots C_4$
(Schrinkage effekt, использован метод Морино и др.
РЖ Хим. 1963, 15Б81); 4) постоянные кориолисового
взаимодействия (использован метод Мила и Поло, см.
РЖХим., 1957, № 3, 7197); 5) четыре обычных термо-
динамич. функции для идеального газового состояния
при $P=1$ атм в интервале t -р $100-1000^\circ \text{K}$ (расчет про-
веден в предположении гармонич. колебаний и жестко-
го вращения). Частоты, вычисленные по силовым
постоянным, хорошо согласуются с опытными значения-
ми. Основные силовые постоянные и амплитуды сравне-
ны с их значениями для аллена и этилена. И. Годнев

1969

 $C_4H_4^+$

A.P.

4 Б130. Масс-спектрометрия. Потенциалы появления метастабильных пиков некоторых ароматических соединений. Химические реакции в масс-спектрометре. В у-
 поп J. H. Hopkinson J. A., Lester G. R. Mass spectrometry—the appearance potentials of «meta-stable peaks» in some aromatic nitro compounds—a chemical reaction in the mass spectrometer. «Internat. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.», 1969, 2, № 4—5, 291—301 (англ.)

Определены потенциалы появления (ПП) ионов $C_4H_4^+$, образующихся из молек. ионов (M^+) бензола (I) и пиридина (II) и ПП метастабильных ионов (МИ), отвечающих процессам $C_6H_6^+ \rightarrow C_4H_4^+ + C_2H_2$ и $C_5H_5N^+ \rightarrow C_4H_4^+ + HCN$. Установлено, что ПП ионов $C_4H_4^+$ больше ПП соотв-щих МИ. Исходя из потенциала появления

X. 1970. И

(+1) (I)



МИ рассчитаны теплоты образования ионов $C_4H_4^+$. Найдены ПП ионов $M-NO$ и соотв-щих метастабильных ионов, образующихся при распаде M^+ нитробензола (III), *o*- (IV), *m*- (V) и *p*-нитрофенолов (VI) и α -нитронафталина (VII). На основании анализа масс-спектров III — VII, полученных при совместном напуске в ионный источник III—VII и D_2O , установлено, что нитросоединения восстанавливаются в ионном источнике масс-спектрометра до соотв-щих аминосоединений. Ю. С. Н.

С₄Н₄

6 Б37. Теоретическое сравнение тетраэдрана и цикло-
бутадиена посредством неэмпирических расчетов. В. п. п.
ker Robert J., Peyerimhoff Sigrid D. Theo-
retical comparison of tetrahedrane and cyclobutadiene by
Ab initio techniques. «J. Amer. Chem. Soc.», 1969, 91,
№ 16, 4342—4346 (англ.)

1969/

Кв. - мех.

расчет,

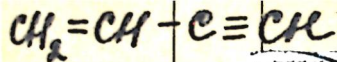
расчет Ф₀

Проведен неэмпирический ССП—МО—КВ-расчет тет-
раэдрана C_4H_4 , к-рый сопоставлен с аналогичным расче-
том изомерной молекулы циклобутадиена (РЖХим, 1968,
18Б51). Базисный набор состоял из 120 гауссовых АО
($s^{10} + p^{15}$ на каждом атоме С и s^5 на каждом атоме Н).
Расстояние $R(CH)$ было принято равным 1,07 А, $R(CC)$
варьировалось от 1,39 до 1,59 А. Минимум ССП энергии
отвечает $R=1,56$ А и силовой постоянной $K=4,6$ мдин/А,
что лежит в интервале обычных значений, характеристич-
ных для одинарной связи С—С. В однопредельном.

Х. 1970. 6

приближении полная ССП энергия тетраэдра на 35 ккал/моль больше, чем циклобутадиена (в его основном прямоугольном синглетном состоянии). Учет КВ увеличивает эту разницу до 70,3 ккал в согласии с ранее полученной полуэмпирич. оценкой в 84,2 ккал. В то же время ССП энергия тетраэдра для его равновесного значения (СС) на 10 ккал меньше соотв-щей энергии циклобутадиена в квадратной триплетной конфигурации. Из анализа КВ следует, что все низколежащие возбужденные состояния тетраэдра не имеют минимумов на потенциальной кривой, так что связанным является только основное состояние молекулы. Неустойчивость тетраэдра к диссоциации на две молекулы ацетилена оценена в 70—100 ккал. Детально обсуждены проблемы адекватности метода ССП для расчетов энергий диссоциации молекул.

Е. М. Шусторович



1969

7554h Structure of vinylacetylene determined by electron diffraction and spectroscopy. Fukuyama, Tsutomu; Kuchitsu, Kozo; Morino, Yonezo (Univ. Tokyo, Tokyo, Japan). *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1969, 42(2), 379-82 (Eng). The av. structure of vinylacetylene has been detd. by making combined use of the electron-diffraction intensities obtained in the present study and the rotational consts. supplied by using microwave spectroscopy. The two sorts of data are consistent with the uncertainties given below. With the mol. symmetry assumed to be C_s , the following parameters have been obtained in regard to the zero-point av. structure: $r(\text{C}-\text{C}) = 1.431_0 \pm 0.003_4$, $r(\text{C}:\text{C}) = 1.341_6 \pm 0.004_2$, $r(\text{C}:\text{C}) = 1.208_6 \pm 0.002_3$, $r(\text{C}-\text{H})_{\text{vinyl}} = 1.087 \pm 0.010$, $r(\text{C}-\text{H})_{\text{ethynyl}} = 1.062 \pm 0.018$ A., $\angle(\text{C}:\text{C}-\text{C}) = 123.1 \pm 0.5^\circ$, $\angle(\text{C}-\text{C}:\text{C}) = 177.9 \pm 1.2^\circ$, $\angle(\text{H}-\text{C}:\text{C}) = 120.6 \pm 1.5^\circ$, $\angle(\text{C}:\text{C}-\text{H}) = 182.3 \pm 3.8^\circ$. There seems to be a significant difference between the C-C length of vinylacetylene and that of propynal. The result has been discussed in terms of the bond-order bond-length correlation.

RCQC

cup - pa
not - not

C.A. 1969. 71. 2

$(CH_3)_3CH$

1969

Lojko M.S.,
Beers K.

bp. norm.

Y. Res. Nat. Bur. Stand.

A73, N2, 233.



$(C_{10}H_{20})_{III}$

CyHy

Ramaswamy K.
Srinivasan K.

1969

Anal. n.

J. Mobe. Street,
3 (6), 473.

● (cell. C₃O₂) III

1969

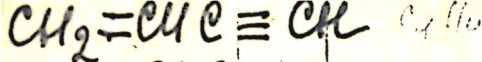
CyH₄

Шустерова Е. М., чдр.

кв. - мех.
расчет

Ж. структура.
хмхххх, 1969, 10, NY,
696

[Сек. Cy] III



1970



(59076k) Microwave spectra of vinylacetylene and monodeuteriovinylacetylene in ground and excited vibrational states. Hirose, Chiaki (Lab. Mol. Spectrosc., Tokyo Inst. Technol., Tokyo, Japan). *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1970, 43(12), 3695-8 (Eng). The microwave spectra of $\text{CH}_2:\text{CHC}:\text{CH}$ (I) and $\text{CH}_2:-\text{CHC}:\text{CD}$ (II) were obsd. in the ground state and several vibrational excited states. The vibration-rotation consts. $\alpha_1^{(a)}$, $\alpha_1^{(b)}$, $\alpha_1^{(c)}$, $\alpha_2^{(a)}$, $\alpha_2^{(b)}$, and $\alpha_2^{(c)}$ were obtained as 1370, -18.32, -7.73, -907, -2.78, and -8.97 MHz for I, and 2010, -16.66, -7.05, -1.640, -2.18, and -7.84 MHz for II, resp., the error limits being ± 50 MHz for $\alpha^{(a)}$'s and ± 0.03 MHz for $\alpha^{(b)}$'s and $\alpha^{(c)}$'s. Elec. dipole moments obtained are 0.223 and 0.206 D for I and II, resp., which are quite different from the values reported previously. RCQC

u.n.

C.I. 1971. 74. 12

C₄H₄

Шушнорович Е. М., 1971
Каган Т. И.

результ;
ε_i

" Теория спектров.
оболочек атомов и
молекул". Издана,
" Мысль", 1971, 249.

● (C₄)^{IV}

C_4H_4

Х4-6328

C_4H_4
сильн. погр.
(γ -с-с)

Ф. 1975
N 1

V 1 Д151. Теоретическое исследование молекулы тетраэдрана. Schulman Jerome M., Venanzi Thomas J. A theoretical study of the tetrahedrane molecule. «J. Amer. Chem. Soc.», 1974, 96, № 15, 4739—4746 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО в расширенном базисе сгруппированных гауссовских ф-ций 4-31Г и в миним. базисе слэтеровских ф-ций, каждая из которых аппроксимируется тремя гауссовскими ф-циями ОСТ-3Г, вычислены теплота образования, энергия напряжения, потенциалы ионизации валентных электронов и константы ядерного спин-спинового взаимодействия тетраэдрана. Показано, что тетраэдру соответствует локальный минимум на потенц. поверхности системы C_4H_4 . Вычислены норм. координаты, силовые постоянные частоты и относит. интенсивности норм. колебаний. Вычисленные равновесные длины связей СС оказались близки к эксперим. длинам связей в бициклобутане, а длины связей СН близки к эксперим. значениям в ацетилене. Энергия гомолитич. разрыва одной из связей СС найдена равной 18 ккал/моль (вычислено с учетом взаимодействия с низшей двукратновозбужденной конфигурацией).

В. А. Корсунов

1974

(tetrahedran)

(+1)

(4H)

$C_4H_4^+$

Dunbar R.C.

1975

promolecules. "Interact. between
Ions and Mol."

New-York - London, 1975

579-93

● (cyc. H_2^+ ; III)

$(C_2H_2)_2$

[номер 8796] 1979

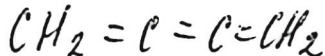
Aoyama T., et al.

(исх. из
печати)

Chem. Phys. Lett., 1979
67 (2,3), 508-510



1980



3 Б250. Инфракрасный спектр высокого разрешения: полосы ν_{11} аллена- d_4 . Hegelund F., Anttila R., Kauppinen J. The high-resolution infrared spectrum of the ν_{11} band of allene- d_4 . «J. Mol. Spectrosc.», 1980, 81, № 1, 164—178 (англ.)

и.к. спектр

 ν_{11}

На фурье-спектрометре в области частот $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ с разрешением $0,010 \text{ см}^{-1}$ измерен ИК-спектр полосы ν_{11} аллена- d_4 . Из анализа 496 комбинаций разностей частот, полученных для ряда отнесенных переходов перпендикулярной полосы, определены молек. постоянные в основном колебательном состоянии: $B_0 = 0,232187 (30)$, $D_0^I = 6,3(1,0) \cdot 10^{-8}$, $D_0^{IK} = 3,0(4) \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Значения величин B_0 и D_0^I хорошо согласуются с результатами пред. измерений для $\nu_3 + \nu_6$ полосы. Величина D_0^{IK} из-

X. 1981/23

мерена впервые и ее значение согласуется с результатами расчетов для модели гармонич. силового поля ($D_0^{I\kappa} = 3,07 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$). Анализ верхнего колебательно-го состояния полосы выполнен с учетом эффектов l -удвоения и корнолисова взаимодействия. Молек. постоянные, вычисленные на основе 1440 отнесенных переходов, равны: $\nu_{11}^0 = 304,4156(14)$, $\Delta A_{11} = -0,005013(23)$, $\Delta B_{11} = 0,0005025(21)$, $\Delta D_{11}^I = 2,4(7) \cdot 10^{-9}$, $\Delta D_{11}^{I\kappa} = 6,2(1,1) \cdot 10^{-8}$, $\Delta D_{11}^{\kappa} = -2,441(8) \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$. Для эффектов $q^{(-)}$ и $q^{(+)}$ -удвоения определены величины постоянных $q_{11}^{(-)} = -0,000160(3) \text{ см}^{-1}$ и $q_{11}^{(+)} = 0,000144(4) \text{ см}^{-1}$.

С. Н. Мурзин

C₄H₄

1980

Greg R.

Theor. chim. acta, 1980,
57, NR, 107-30

recompas
su. ches
(3)



ca. H₂ II

$C_4H_4^{2+}$

1981

3 Б95. Карбодикатионы. I. Структура и энергии изомеров $C_4H_4^{2+}$. Chandrasekhar Jayaraman, Schleyer Paul von Ragué, Krogh-Jespersen Karsten. Carbocations. I. The structures and energies of $C_4H_4^{2+}$ isomers. «J. Comput. Chem.», 1981, 2, № 3, 356—360 (англ.)

Структура,
энергии

Методом ССП МО в базисе 4-31ГФ и с градиентной оптимизацией геометрии выполнены неэмпирич. расчеты структуры и относительной стабильности шести изомеров дикатиона $C_4H_4^{2+}$. Оптимизированные конфигурации уточнялись с помощью ССП расчетов с базисом 6-31Г+ +поляризац. АО (6-311*) и по теории возмущений Меллера — Плессета второго порядка с базисом 4-31ГФ (МП2/4-31ГФ). Найдено, что абс. минимум на поверхности потенциальной энергии отвечает структуре неплоского дикатиона циклобутатриена (D_{2d}), плоская квадратная структура (D_{4h}) лежит на 5—8 ккал/моль выше, изомер, отвечающий структуре неплоского метиленициклопропена (C_{2v}), лежит на 6—9 ккал/моль выше, а линейная неплоская в виде дикатион бутатриена еще на 8—10 ккал/моль выше. В двух последних случаях барьеры вращения группы CH_2 составляют 8—13 и 19—

Х. 1982, 19, №3.

29 ккал/моль, соотв. Сделан вывод, что дикатион циклобутатриена оказывается неплоским благодаря смешиванию МО, к-рое невозможно при более высокой D_{4h} -симметрии и к-рое оказывает стабилизирующие воздействия. У дикатиона метиленициклопропена перпендикулярная форма более стабильна благодаря сверхсопряжению π -электронов трехчленного кольца с пустой p -АО метилена. Также благодаря сверхсопряжению более стабилен перпендикулярный изомер дикатиона бутатриена, в то время как у нейтр. бутатриена и метиленициклопропена более стабильны плоские изомеры. Оценка теплоты образования основного изомера $C_4H_4^{2+}$ дает ~ 623 ккал и поэтому $C_4H_4^{2+}$ стабилен относительно распада на монокатионы.

В. Г. Закжевский

$C_4H_4^+$ [summary 11377] 1981.

$C_4H_3^+$ Dannacher *et al.*

$C_4H_2^+$

$C_3H_3^+$ Int. J. Mass Spectrom.
and Ion Phys., 1981,

geomol.
energ 38, 69-78 ●

Cy Hy

[commuck 12252] 1981.

Кв. мек.
пасет,
сир. ноем.

Fleming B.D., et al.

Z. Naturforsch., 1981
A36, 759-762.



C_4H_4

Оттиск 12335 1981

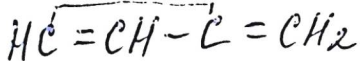
3 Б121. Основные состояния молекул. 58. Потенциальная поверхность C_4H_4 . Kollmar Herbert, Carrion Francisco, Dewar Michael J. S., Bingham Richard C. Ground states of molecules. 58. The C_4H_4 potential surface. «J. Amer. Chem. Soc.», 1981, 103, № 18, 5292—5303 (англ.)

потенц.
поверхн.

Полуэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении МЧГДЛ/3 проведены расчеты структур, соотв-щих локальным минимумам (ЛМ) и переходным состояниям (ПС) на потенциальной энергетич. гиперповерхности C_4H_4 . Расчеты проводились в рамках ограниченного и неограниченного методов Хартри—Фока. Последние использовались для идентификации бирадикальных областей на потенциальной гиперповерхности, теплоты образования бирадикальных ПС и ЛМ рассчитывались методом «половинок электронов» с учетом configuraц. взаимодействия. Структурные па-

X. 1982, 19, №3.

параметры ЛМ и ПС уточнялись в рамках процедуры Мак—Ивера и Коморницкого. Результаты расчетов использованы для обсуждения механизма характерных реакций C_4H_4 . И. Аббонин



1981

20 Б52. Эффект внезапной поляризации: расчеты методом МК ССП планарного и повернутого на 90° метиленциклопропена. Johnson Richard P., Schmidt Michael W. The sudden polarization effect: MC—SCF calculations on planar and 90° twisted methylenecyclopropene. «J. Amer. Chem. Soc.», 1981, 103, № 12, 3244—3249 (англ.)

Выполнены неэмпирич. расчеты в базисе C (8s4p/13s2p), H (4s/2s) ряда низколежащих состояний 2 кон-

формаций метиленциклопропена $HC=CH-C=CH_2$ (I) симметрии C_{2v} : а) планарной и б) с повернутой на 90° экзоциклич. метиленовой группой. Расчеты проводились многоконфигурац. (МК) методом ССП с отдельной оптимизацией всех состояний, получаемых при размещении 4 наиболее слабо связанных электронов на четырех π -МО. Все σ -МО оставались дважды заполненными. Число конфигураций в волновых функциях метода МК ССП не превышало 12. Проведено также некоторое количество расчетов методами ССП и КВ —

Кв. мех.
расчет,
волновые
ф-ции

X.20.1981

конфигурац. взаимодействия (с МК ССП-орбиталями
 основного состояния). Использованы геометрич. пара-
 метры Ia и Ib, полученные в результате частичной
 оптимизации полуэмпирич. методом МПДП. Для Ia
 найден след. порядок состояний (в скобках — относит.
 энергии в ЭВ): 1^1A_1 (0,0), $3B_2$ (3,32), $1B_2$ (4,71), $3A_1$
 (4,87), 2^1A_1 (9,36), для Ib — $3A_2$ ($3D_1$) (—0,06), $1A_2$
 ($1D_1$) (0,0), $3B_1$ ($3D_2$) (0,53), 1^1A_1 ($1Z_1$) (0,59), $1B_1$
 ($1D_2$) (0,65), 2^1A_1 ($1Z_2$) (>7,0). Символами D и Z
 обозначены состояния Ib, соотв., дирадикального и
 цвиттерионного типа. Вычислены дипольные моменты
 (μ) и маллиkenовские заселенности атомов. Основное
 состояние (Ia, 1^1A_1) обладает значительной для угле-
 водорода полярностью ($\mu=1,33 D$); $1Z$ — состояния Ib
 сильно полярны ($\mu>5D$). Вычисленный барьер враще-
 ния =CH₂-группы I равен 72,4 ккал/моль. Однокон-
 фигурац. метод ССП дает 57,3 ккал/моль, но ближе
 всего к истине, вероятно, полуэмпирич. результат
 (31,7 ккал/моль). Проведено тщательное сопоставление
 результатов, получаемых методами ССП, КВ и МК
 ССП.

В. Я. Беспалов

$(C_2H_2)_2$

1981

46 examples

95: 1781-49c Microwave spectroscopy of the ν_3 - ν_6 band of diacetylene. Matsumura, Keiji; Etoh, Tohru; Tanaka, Takehiko (Fac. Sci., Kyushu Univ., Fukuoka, Japan 812). *J. Mol. Spectrosc.* 1981, 90(1), 106-15 (Eng). Vibration-rotation transitions of diacetylene between the 1st excited states of the ν_3 and ν_6 vibrations were obsd. with a Stark modulation microwave spectrometer. The rotational, centrifugal distortion and l -type doubling consts. of the 2 vibrational states were detd. The ν_3 - ν_6 band origin was 71,868.336(57) MHz. The transition dipole moment of the ν_3 - ν_6 band was precisely detd. from a measurement of the Stark effect as 0.0787(10) D, which indicates that the change in dipole moment induced by a deformation of the C:C-H angle is appreciably larger in diacetylene than it is in acetylene.

C.A. 1981, 95, v20

СчМч

Оттиск 18557

1982

барбер
врачения
ДЕв,
ДЕи

Зубов А.С., Чаркин О.М.,
ж. неогр. земель,
1982, 27, № 565-570.

1983

C₄H₄

14 Б46. Соответствует ли синглетный циклобутин относительному минимуму на гиперповерхности потенциальной энергии C₄H₄? Singlet cyclobutylene: a relative minimum on the C₄H₄ potential energy hypersurface? Fitzgerald George, Saxe Paul, Schaefer III Henry F. «J. Amer. Chem. Soc.», 1983, 105, № 4, 690—695 (англ.)

расчет $\bar{v}_i$,
 $\bar{\epsilon}_i$, геометр.,
 структ. ΔE

Выполнены неэмпирич. расчеты низших синглетного (1A_1) и триплетного (3B_2) состояний циклобутена C₄H₄ (I). Использованы 3 типа двухэкспонентных гауссовых базисов — неполяризованный; *d*-поляризованный и *dp*-поляризованный. Оптимизация геометрий проведена для синглета в первых двух базисах, а для триплета — во всех трех, при этом найдено, что добавление *p*-АО на атомах Н почти не влияет на результат. Волн. ф-ции триплета рассчитывали одноконфигурац., а синглета — двухконфигурац. методом ССП. Вычислены колебат. частоты обоих состояний. Для равновесных геометрий проведен расчет методом конфигурац. взаимодействия с учетом одно- и двукратно возбужденных

X. 1983, 19, N 14.

конфигураций. Найденные равновесные геометрии синглетного и триплетного I имеют симметрию C_{2v} . Кратная связь в 1I имеет длину 1,26 А и м. б. охарактеризована как слабая тройная, тогда как в 3I ее длина (1,323 А) близка к длине нормальной двойной связи. Все рассчитанные колебательные частоты $^{1,3}I$ вещественны, так что обе частицы отвечают локальным минимумам на потенциальной Пв C_3H_4 . Частоты вал. кол. кратной связи в синглетном и триплетном I найдены равными, соотв. 1911 и 1779 cm^{-1} . Основное состояние I, согласно расчету, синглетное, триплет лежит выше на ≈ 13 ккал/моль. Наиболее стабильный изомер C_4H_4 — винилцетилен $H_2C=CH-C\equiv CH$ — лежит на 78 ккал/моль ниже 1I . Как синглетный, так и триплетный I сильно полярны (дипольный момент равен 2,37 и 1,86 Д соотв., причем отриц. конец диполя направлен в сторону кратной связи).

В. Я. Беспалов

C₄H₄

1983

19 Б219. Инфракрасная спектроскопия димеров и резонанс Ферми. Ir dimer spectroscopy and Fermi resonance. Geraedts J., Stolte S., Reuss J. «Chem. Phys. Lett.», 1983, 97, № 2, 152—154 (англ.)

Проанализированы лит. данные по сдвигам на 5—10 см⁻¹ в НЧ- и ВЧ-область частот нек-рых фундаментальных и составных колебаний молекул C₄H₄, C₂H₄, SF₆, BCl₃, OCS, N₂O и CO₂, наблюдавшихся в молек. пучках за счет образования димеров этих молекул друг с другом или с молекулами инертных газов-носителей. Показано, что отмеченные сдвиги частот могут быть объяснены эффектами резонанса Ферми с близко лежащими по частоте колебаниями этих молекул, резонансное взаимодействие к-рых проявляется в димерах за счет искажения симметрии и снятия имевшихся в мономерах ограничений для этого взаимодействия.

А. Н. Курский,

(46)

X

X. 1983, 19, N 19

$(C_2H_2)_2$

1984

19 Б1305. Исследование электронной структуры аниона диацетилена по спектрам пропускания электронов и спектрам возбуждения колебаний в газовой фазе. Electronic structure of the 1,3-butadiyne anion studied by electron transmission and vibrational excitation spectra in the gas phase. Allan Michael. «Chem. Phys.», 1984, 86, № 3, 303—309 (англ.)

Изучены спектры пропускания и спектры энергетич. потерь электронов (в области 0—10 эВ) для газ. аниона диацетилена (I). В спектре пропускания проявляются две полосы при ~1,0 и 5,6 эВ. Первая из них приписана основному состоянию $^2\Pi_u$ I (анион линейен). В этом состоянии происходит возбуждение вал. кол. $C\equiv C$ и деформационных колебаний $\nu_{6,8}$ связей $C-H$ (с четными значениями квантовых чисел). Вторая полоса связана с состоянием $^2\Pi_g$, взаимодействующим с состоянием σ^* . В нем происходит возбуждение главным образом вал. кол. ν_1 связей $C-H$. Полоса при 1,5—2,0 эВ соответствует состоянию с возбужденным вал. кол. ν_3 связи $C-C$. Проведено сравнение электронной

спектр, ν_i

X. 1984, 19, N 19

структуры I с электронной структурой ацетилена.

А. В. Бобров



$(C_2H_2)_2$

1984

100: 182456s High-resolution Fourier studies of diacetylene in the regions of the ν_4 and ν_5 fundamentals. Guelachvili, G.; Craig, A. M.; Ramsay, D. A. (Lab. Infrarouge, Univ. Paris-Sud, 91405 Orsay, Fr.). *J. Mol. Spectrosc.* 1984, 105(1), 156-92 (Eng). High-resoln. absorption spectra of diacetylene at 1800-2523 and 2860-3584 cm^{-1} were recorded with a Fourier transform spectrometer. Rotational analyses are given for the ν_4 and ν_5 fundamentals and assocd. hot bands. Analyses are also reported for 11 combination bands. Vibrational consts. are summarized for all the fundamentals, and rotational consts. are given for all the low-lying bending vibrations. Intensity data are given for the ν_4 band, which is stronger than the ν_5 band by a factor of 45 ± 5 .

CHAMP
HCOKOR
PAPPEKHEW

C.A. 1984, 100, N 22

$(C_2H_2)_2$

1984

23 Б1295. Исследования диацетиленов в областях основных полос ν_4 и ν_5 с помощью фурье-спектрометра высокого разрешения. High-resolution fourier studies of diacetylene in the regions of the ν_4 and ν_5 fundamentals.

Guelachvili G., Craig A. M., Ramsay D. A.
«J. Mol. Spectrosc.», 1984, 105, № 1, 156—192 (англ.)

Спектр поглощения диацетилена записан на фурье-спектрометре в областях полос основных ИК-активных колебаний ν_4 (C—H валентное), $1850—2523\text{ см}^{-1}$, и ν_5 (C $\equiv$ C валентное), $2860—3584\text{ см}^{-1}$, с разрешением $0,0054\text{ см}^{-1}$. Абс. частоты линий измерены с точностью $0,001\text{ см}^{-1}$. Анализ вращательной структуры основных полос ν_4 и ν_5 и соотв. горячих полос проведен по известной ф-ле для вращательной энергии линейной молекулы с учетом квартичных центробежных поправок. Определены центры полос ν_4 ($3333,6647\text{ см}^{-1}$)

м.п., Vi;

X. 1984, 19, ~ 213

и ν_5 ($2022,2415 \text{ см}^{-1}$) и горячих полос, вращательная B_v и центробежная D_v постоянные для низколежащих колебательных состояний. Вращательная B_0 и центробежная D_0 -постоянные основного колебательного состояния определены с более высокой точностью, чем ранее, $B_0=0,1464109(11) \text{ см}^{-1}$, $D_0=1,565(10) \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$. Наблюдены 11 слабых комбинац. полос, для к-рых определены центры и вращательные постоянные верхних колебательных состояний. Из анализа данных по измеренным интенсивностям соотв. линий в полосах ν_4 и ν_5 найдено, что интегральная интенсивность полосы ν_4 в 45 ± 5 раз больше интенсивности полосы ν_5 и равна $0,002 \text{ см}^{-2} \text{ Торр}$.

В. М. Михайлов

$(C_2H_2)_2$

1984

1 Л162. ИК-спектроскопия димеров ацетилена с субдоплеровским разрешением. Прямое измерение времени преддиссоциации. Sub-Doppler resolution infrared spectroscopy of the acetylene dimer. A direct measurement of the predissociation lifetime. Miller R. E., Vohralik P. F., Watts R. O. «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 11, 5453—5457 (англ.)

Исследован спектр поглощения димеров ацетилена вблизи 3300 см^{-1} . В качестве источника излучения использован одномодовый лазер на F -центрах ($P=5\text{ мВт}$, $\Delta\nu < 1\text{ МГц}$). Высокое спектральное разрешение (лучше 10^{-4} см^{-1}) обеспечивалось применением техники молекулярных пучков. Обнаружено несколько хорошо разрешенных полос поглощения, связанных, по мнению авторов, с существованием нескольких стабильных форм димеров. Показано, что колебательно-вращательные переходы в полосах уширены вследствие преддиссоциации димеров, причем величина уширения существенно различна для разных переходов. Измеренные времена жизни преддиссоционных состояний изменялись от 1,6 до 80 нс. Библ. 18. М. Ю. Н.

спектр

ср. 1985, 18, № 1

$(C_2H_2)_2$

1984

2 Б1192. Инфракрасная спектроскопия с субдоплеровским разрешением димера ацетилена. Прямое измерение времени преддиссоциации. Sub-Doppler resolution infrared spectroscopy of the acetylene dimer: A direct measurement of the predissociation lifetime. Miller R. E., Vohralik P. F., Watts R. O. «J. Chem. Phys.», 1984, 80, № 11, 5153—5157 (англ.)

ИК-спектр: преддиссоциации димера ацетилена, $(C_2H_2)_2$, в области 3300 см^{-1} исследован в молек. пучке с возбуждением лазером на F -центрах. В спектре, записанном с низким разрешением ($\sim 0,5\text{ см}^{-1}$) при многократном пересечении молек. пучка излучением лазера, работающего без внутрирезонаторного эталона, наблюдаются в области $3260\text{—}3300\text{ см}^{-1}$ шесть полос с неразрешенной вращательной структурой. Наличие в спектре хорошо разделенных полос возможно связано, по мнению авторов, с существованием более, чем одной, стабильной структуры димера. Для измерения ширины линий отдельные участки в полосах записаны с

спектр, ν_i ,
м.п., преддиссоциации

X. 1985, 19, №2.

субдоплеровским разрешением ($0,001 \text{ см}^{-1}$) при однократном прохождении излучения лазера с внутрирезонаторным эталоном поперек пучка. Одно из возможных отнесений наблюдаемых полос состоит в том, что эти полосы связаны с ν_3 и $\nu_2 + \nu_4^1 + \nu_5^1$ колебаниями мономера, возмущенными слабой ван-дер-ваальсовой связью мономеров. Отмечено, что для однозначного отнесения полос необходимы измерения с субдоплеровским разрешением всей исследуемой области спектра. Измерены ширины линий отдельных колебательных вращательных переходов, величины к-рых сильно различаются для каждой полосы. Из данных по ширинам линий оценены времена преддиссоциации, к-рые изменяются от $8 \cdot 10^{-9}$ до $1,6 \cdot 10^{-9}$ с.

В. М. Михайлов

$(C_2H_2)_2$

1984

1 101: 30447x Sub-Doppler resolution infrared spectroscopy of the acetylene dimer: a direct measurement of the predissociation lifetime. Miller, R. E.; Vohralik, P. F.; Watts, R. O. (Res. Sch. Phys. Sci., Australian Natl. Univ., Canberra, Australia). *J. Chem. Phys.* 1984, 80(11), 5453-7 (Eng). Rotationally resolved, IR predissocn. spectra were obtained for $(C_2H_2)_2$ by using a mol. beam app. in conjunction with a single mode *F*-center laser operating near 3300 cm^{-1} . Several well sep'd. bands are seen in the low resolu. spectra, possibly indicating that more than 1 stable dimer structure exists. The high resolu. spectra indicate that the widths of the individual rovibrational transitions, and hence predissocn. lifetimes, depend on the band excited. The lifetimes obtained from the widths vary from 80×10^{-9} to 1.6×10^{-9} s.

UK chemist,
aprecious as usual

C.A. 1984, 101, N 4

(C₂H₂)₂

1984

101: 200538x Diode laser spectrum of diacetylene near 5 μ m. Pasternack, Louise; McDonald, J. R. (Chem. Div., Nav. Res. Lab., Washington, DC 20375 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1984, 108(1), 143-52 (Eng). The ν_5 rotation-vibration fundamental band and the $\nu_5 + \nu_9$ band of diacetylene at 2000-2037 cm^{-1} were measured to an accuracy of better than $\pm 0.004 \text{ cm}^{-1}$ using a tunable-diode laser spectrometer. The *l*-type doubling in the $(\nu_5 + \nu_9) - \nu_9$ band was resolved. Line positions, assignments, band origins, and rotational consts. B_v' , B_v'' , D_v' , and D_v'' are reported.

(Vi)

C.A. 1984, 101, N 22

$(\text{CaH}_2)_2$

(DM-26166)

1986

Jameson C.F., Fowler R.W.,

ab initio
param

J. Chem. Phys., 1986,
85, N6, 3432-3436.

(C₂H₂)₂

1986

106: 1Q759a Absolute rotational assignment of the origin band of the $A^2\Pi_u \leftrightarrow X^2\Pi_g$ transition of the diacetylene cation. Kuhn, R.; Maier, J. P.; Ochsner, M. (Inst. Phys. Chem., Univ. Basel, CH-4056 Basel, Switz.). *Mol. Phys.* 1986, 59(3), 441-8 (Eng). The rotational anal. of the origin bands of the $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$ transition of diacetylene and dideuterodiacetylene cations is considered. Although an anal. for diacetylene cation was made by J. H. Callomon (1956), some ambiguity remained concerning the abs. numbering and hence led to uncertainty in the derived consts. This situation was resolved by recording the emission spectra of this transition of the 2 isotopic cationic species rotationally cooled to ≈ 10 K in a supersonic free jet, as well as their rotationally resolved laser excitation spectra. By comparison of the Q-branch locations in the emission spectra, which only become discernible at such low temps., with those predicted using the 2 possible sets of consts., the rotational numbering is established. Consequently, the correct spectroscopic consts. of diacetylene and dideuterodiacetylene cations in their $X^2\Pi_g$ and $A^2\Pi_u$ electronic states are presented.



Франц-
Анны,
 $A^2\Pi_u - X^2\Pi_g$

C. A. 1987, 106, N 2

(C₂H₂)₂

1986

/ 105: 69314j Stark modulation infrared diode laser spectroscopy of the $\nu_6 + \nu_8$ band of diacetylene. Matsumura, Keiji; Kawaguchi, Kentarou; Hirota, Eizi; Tanaka, Takehiko (Seinan Gakuin Univ., Fukuoka, Japan 814). *J. Mol. Spectrosc.* 1986, 118(2), 535-540 (Eng). The IR diode laser spectrum of the $\nu_6 + \nu_8$ band of diacetylene, (i.e., a combination band of sym. π_g (ν_6) and antisym. π_u (ν_8) C≡C-H bending vibrations, was recorded by the Stark and source modulation techniques. The anal. of the Stark modulation spectrum allowed locating the $2\nu_6$ (Σ_g^+) and $2\nu_8$ (Σ_g^+) vibrational states, which are inaccessible by IR transitions from the ground state. The Stark modulation spectrum can be used to confirm the rotational assignments of the $\nu_6 + \nu_8$ band.

(Lk creamp)

c.A. 1986, 105, N8

$(\text{HCCM})_2$

1986

Spackman Mark A.

теорет.
расчёт
водородн.
связи,
сст. поств.,
 Vi ;

J. Chem. Phys. 1986,
85 (11), 6587-601.

(сст.  $(\text{HF})_2$; III)

$(C_2H_2)_2$

1987

Deakayne Carol A.,
Meot-Neri M.; et al.

Ap,

J. Chem. Phys. 1987,

$\Delta_f H;$

86(6), 2334-42.

(ca. $HCCCN$; iii)

$C_4H_4^+$

1987

№ 24 Б1147. Строение циклических $C_4H_4^+$ катион-радикалов. Structures of cyclic C_4H_4 radical cations. Ray James, Danis Paul O., McLafferty Fred W., Carpenter Barry K. «J. Amer. Chem. Soc.», 1987, 109, № 14, 4408—4409 (англ.)

Для доказательства существования катион-радикалов $C_4H_4^+$ в виде ионов циклобутадиеновой структуры применены метод активации столкновением и дейтеромечение. В кач-ве объектов исследования выбраны формальные аддукты циклоприсоединения по р-ции Дильса—Альдера циклобутадиена и метиленициклопропена к бензолу и пр-ным нафталина. Сделан вывод о низкой скорости процесса изомеризации ионов $C_4H_4^+$ циклобутадиеновой и метиленициклопропеновой структуры, и следовательно, о возможности их раздельного существования.

Н. С. Куликов

М.П.

Х. 1987, 19, № 24

C_4H_4

(Om. 27153)

1987

Ray J.C., Jr.; Davis P.O.,
Corynne McLafferty F.W. et al.,

J. Amer. Chem. Soc.,

1987, ● 109, N14, 4408-
4409

(C₂H₂)₂

OM 29665

1988

109: 43695s Stationary points on the potential energy surfaces of the acetylene dimer, acetylene trimer, and ethylene dimer ((C₂H₂)₂, (C₂H₂)₃, and (C₂H₄)₂). Alberts, Ian L.; Rowlands, Timothy W.; Handy, Nicholas C. (Univ. Chem. Lab., Cambridge, UK CB2 1EW). *J. Chem. Phys.* 1988, 88(6), 3811-16 (Eng). Min. on the potential energy surfaces of (C₂H₂)₂, (C₂H₂)₃, and (C₂H₄)₂ are located by ab initio methods, using the Moller-Plesset second-order (MP2) procedure, with a DZP basis set. For (C₂H₂)₂, a T-shaped structure is predicted and for (C₂H₂)₃, a C_{3h} structure. For (C₂H₄)₂ there are two candidates, a T-shaped structure and a staggered-parallel structure, and (C₂H₄)₂ there are two candidates, a T-shaped structure and a staggered-parallel structure, and it is difficult to distinguish between them. Other stationary points are located on the surfaces, but they are all transition states, by the method of analytic second derivs. Existing exptl. data is insufficient to decide unequivocally as to the derivs. Existing exptl. data is insufficient to decide unequivocally as to the geometry of the min. These calcs. appear to resolve these questions and there is no contradiction with the data.

неопределенно.
параметры.
неопределенно.
неопределенно.

(+2) ☒



(C₂H₂)₃, (C₂H₄)₂

C.A. 1988, 109, n 6

$(\text{HCCH})_2$

DM 31916

1988

13 Б1224. Инфракрасные и микроволновые исследования туннельного эффекта внутренней конверсии в димере ацетилена. Infrared and microwave investigations of interconversion tunneling in the acetylene dimer / Fraser G. T., Suenram R. D., Lovas F. J., Pine A. S., Hougen J. T., Lafferty W. J., Muentzer J. S. // J. Chem. Phys.— 1988.— 89, № 10.— С. 6028—6045.— Англ.

Методами электрич. резонанса в молек. пучке в обл. частот 0,001—5 ГГц, микроволновой (МВ) фурье-спектроскопии с импульсным соплом в обл. частот 5—23 ГГц с точностью 4 кГц и оптотермич. ИК-спектроскопии с

X. 1989, N13

молек. пучком и лазером на центрах окраски в обл. частот $3271\text{--}3283\text{ см}^{-1}$ с точностью около $0,00005\text{ см}^{-1}$ измерены вращат., вращательно-инверсионный и колебательно-вращат. спектры димера ацетилена, (HCCH)₂. В ИК-спектре измерены параллельная и перпендикулярная полосы C—H вал. кол. Анализ РЧ-, МВ- и ИК-спектров выполнен с учетом туннельного эффекта внутр. конверсии в димере. Результаты согласуются с T-образной моделью димера C_{2v} -симметрии с внутр. конверсией между четырьмя изоэнергетич. минимумами Н-связи. Библиограф. 59. С. Н. Мурзин

$(C_2H_2)_2$

DM 31 916

1988

2 7 Л137. Изучение интерконверсионного туннелирования в димере ацетилена методами ИК- и микроволновой спектроскопии. Infrared and microwave investigations of interconversion tunneling in the acetylene dimer / Fraser G. T., Suenram R. D., Lovas F. J., Pine A. S., Hougen J. T., Lafferty W. J., Muentzer J. S. // J Chem. Phys.— 1988.— 89, № 10.— С. 6028—6045.— Англ.

М.А.

Получены ИК-спектры димеров ацетилена в газовой фазе с разрешением ~ 4 кГц на фоне излучения перестраиваемого по частоте лазера на центрах окраски, а также микроволн. спектры этих димеров. Идентифицированы компоненты полосы валентного колебания групп $C-H$, которые приписаны колебаниям в димерах с симметрией C_{2v} и C_{2h} . Обсуждены различия вращательной структуры колебательных полос в спектрах димеров. Сделан вывод о возможности интерконверсионного туннелирования между 4 изоэнергетич. минимумами на потенц. кривой с величиной потенц. барьера ~ 33 см $^{-1}$. Библ. 59. И. В. А.

ср. 1989, н 7

[Am. 31916]

1988

(H C CH)₂

Cy-Donny. Fraser G.T., Suenram R.D.
UK chemist et al.,

J. Chem. Phys., 1988,
89, N10, 6028-6040

Infrared and ● microwave

investigations of interconver-
sion tunneling in the
acetylene dimer.

$H-^{13}C \equiv C - C \equiv C - H^+$
UT 31920
1988

13 БП157. Геометрическая структура катиона диацетиленов в электронных состояниях $X^2\Pi_g$ и $A^2\Pi_u$. Geometric structure of diacetylene cation in the $X^2\Pi_g$ and $A^2\Pi_u$ electronic states / Lecoultre J., Maier J. P., Rösslein M. // J. chem. phys.— 1988.— 89, № 10.— С. 6081—6085.— Англ.

Измерена и проанализирована вращат. структура полосы 0_0^0 перехода $A^2\Pi_u - X^2\Pi_g$ в спектре лазерного возбуждения Фл катионов диацетилена, $H-^{13}C \equiv C - C \equiv C - H^+$ (I), $H-C \equiv ^{13}C - ^{13}C \equiv C - H^+$ (II), получающихся при пеннинговой ионизации нейтр. молекул метастабильными атомами Ar. Начало полосы (ν_0), значения вращат. постоянных (B_0', B_0'', D_0', D_0'') и параметров спин-орбитального расщепления (A_0' и A_0'') равны (в cm^{-1}): I — 19722,625; 0,13587; 0,14245; $2,0 \cdot 10^{-3}$; $2,0 \cdot 10^{-8}$; —31; —33; II — 19726,861; 0,13893; 0,14573; $2,0 \cdot 10^{-8}$; $2,0 \cdot 10^{-8}$; —31; —33. В результате совместной обработки данных по молек. постоянным I и II и изотопомерам $HC \equiv C - C \equiv CH$ и $DC \equiv C - C \equiv CD$ рассчитаны параметры R_s — структуры молек. иона $R(C-H)$, $R(C \equiv C)$, $R(C-C)$ (в Å): состояние

М.И

Х. 1989, N 13

$X^2\Pi_g$ — 1,046; 1,234; 1,346; состояние $A^2\Pi_g$ — 1,045;
1,243; 1,410. В. М. Ковба

Г ВЗ

-1.



DM 31 920

1988

№ 7 Л360. Геометрическая структура катиона диацетилена в электронных состояниях $X^2\Pi_g$ и $A^2\Pi_u$. Geometric structure of diacetylene cation in the $X^2\Pi_g$ and $A^2\Pi_u$ electronic states / Lecoultre Jacques, Maier John P., Rösslein Matthias // J. Chem. Phys.— 1988.— 89, № 10.— С. 6081—6085.— Англ.

Получен спектр лазерного возбуждения флуоресценции катионов диацетилена в области системы полос $A^2\Pi_u-X^2\Pi_g$ с разрешением $0,04\text{ см}^{-1}$. В экспериментах применялся диацетилен, обогащенный изотопом ^{13}O . Ионизация молекул проводилась в электрич. разряде при столкновениях с метастабильными атомами аргона. Из анализа вращательной структуры полос определены геометрич. параметры катиона диацетилена в состояниях $\tilde{A}$ и $\tilde{X}$, а также другие спектроскопич. константы этих состояний. Обсуждены изменения длин связей $C=C$, $C\equiv C$ и $C=N$ при образовании димера и при его возбуждении. Библ. 25. Е. П. Смирнов

М.А.

ф. 1989, № 7

(C₂H₂)₂

Ом 29973 1988

21 Б1332. Структура и туннельное движение димера ацетилена, изученные в свободной струе при помощи инфракрасной спектроскопии поглощения в области 14 мкм. The structure and tunneling motion of acetylene dimer studied by free-jet infrared absorption spectroscopy in the 14 μm region. Ohshima Y., Matsumoto Y., Takami M., Kuchitsu K. «Chem. Phys. Lett.», 1988, 147, № 1, 1—6 (англ.)

На лазерном спектрометре с перестраиваемым диодным лазером в обл. частот 730—750 cm^{-1} с высоким разрешением измерен спектр поглощения димера ацетилена, (C₂H₂)₂, при наблюдении его в импульсной сверхзвуковой струе. Анализ вращат. структуры спектра выполнен в приближении модели псевдосимм. волчка с учетом туннельного расщепления вращат. переходов в виде триплетов. Полученные результаты отнесены к димеру T-образной конфигурации симметрии C_{2v} с расстоянием между центрами масс двух мономеров-фрагментов 4,41 А. Триплетная структура вращат. переходов связана с внутр. вращением мономеров-фрагментов относительно T-образной равновесной конфигурации.

С. Н. Мурзин

структура

Х. 1988, 19, № 21

(C₂H₂)₂

1988

7 Л136. Изучение строения и туннельного движения димера ацетилена методом спектроскопии ИК-поглощения в свободной струе. The structure and tunneling motion of acetylene dimer studied by free-jet infrared absorption spectroscopy / Ohshima Yasuhiro, Matsumoto Yoshiyasu, Takami Michio, Kuchitsu Kozo // Рэдза караку кэнкю=Laser Sci. Prog. Rept. IPCR.— 1988.— № 10.— С. 5—7.— Яп.; рез. англ.

Получены ИК-спектры поглощения молекул ацетилена (I) в расширяющейся газовой струе. В области ИК-полосы колебания ν_5 мономера I идентифицирована вращательно разрешенная ИК-полоса димера I. На основе расчета спектроскопич. постоянных показано, что димеры I стабилизированы посредством водородных связей и имеют T-образную структуру с симметрией C_{2v}. Определено расстояние между центрами масс молекул в составе димера, равное 4,41 Å. Наблюдаемая триплетная структура линий димера I приписана проявлению вращений молекул в составе димера.

И. В. А.

М. А.

ср. 1989, ч 7

(HCCN)₂

Дм 31408

1988

5 Б1340. Микроволновые и инфракрасные исследования димера ацетилена T-образной конфигурации. Microwave and infrared studies of acetylene dimer in a T-shaped configuration / Prichard D. G., Nandi R. N., Muenter J. S. // J. Chem. Phys.— 1988.— 89, № 1.— С. 115—123.— Англ.

Методом эл. резонанса в молек. пучке в обл. частот 1—700 МГц с разрешением 10 кГц и точностью 1,5 кГц и в микроволновой (МВ) обл. частот 2,4—11,3 ГГц с разрешением 30 кГц и точностью 10 кГц измерен вращат. спектр димера ацетилена, (HCCN)₂. Определены вращат. постоянные в МГц $A=44372$, $B=1913,2945$, $C=1798,6125$ и квартичные постоянные центробежного искажения. Дополнительно в молек. пучке с использованием перестраиваемого лазера изме-

М.А.

Х. 1989, № 5

рен и идентифицирован ИК-спектр димера в обл. частот 3271—3274 см^{-1} с точностью 0,001 см^{-1} . Частота возбужденного колебат. состояния димера равна $\nu_0 = 3272,6509(4) \cdot \text{см}^{-1}$. Полученные РЧ-, МВ- и ИК-данные отнесены к димеру *T*-образной конфигурации с расстоянием между центрами масс фрагментов $R = 4,38 \text{ \AA}$ и дипольным моментом $\mu = 0,28 \text{ D}$. С. Н. Мурзин

(C₂H₂)₂

Om. 31408

1988

, 109: 82412s Microwave and infrared studies of acetylene dimer in a T-shaped configuration. Prichard, Diana G.; Nandi, R. N.; Muentner, J. S. (Dep. Chem., Univ. Rochester, Rochester, NY 14627 USA). *J. Chem. Phys.* 1988, 89(1), 115-23 (Eng). Radio frequency, microwave, and IR spectra were obtained from mol. beams of acetylene dimer. The geometry of the isomer studied here is T shaped, with the centers of mass of the monomers sepd. by 4.38 Å. The equil. structure appears not to have C_{2v} symmetry and the vibrationally averaged structure has the top of the T rotated about its center of mass by 27°. The elec. dipole moment of this complex is 0.28 D.

(Yb, UK)



C.A. 1988, 109, N 10

$C_4H_4^{+\bullet}$

1989

75 Б1205. Структура и энергетика $C_4H_4^{+\bullet}$ в газовой фазе. Фотоэлектронный спектр метиленициклопропена. Structure and energetics of $C_4H_4^{+\bullet}$ in the gas phase. Photoelectron spectrum of methylenecyclopropene / Stanley S. W., Norden T. D. // J. Amer. Chem. Soc.— 1989. — 111, № 2.— С. 445—449.— Англ.

Исследован фотоэлектронный спектр метиленициклопропена (I). Адиабатич. и вертикальный Пт ионизации I равны, соотв., 8,15 и 8,14 эВ. Сопоставление с данными фотоэлектронной спектроскопии родственного I циклопропенона позволило объяснить сравнительно малые различия колебат. частот основного состояния I и его катион-радикала. В результате расчетов определены теплоты образования $I^{+\bullet}$ и катион радикала циклобутадиена 281 и, соотв., 293 ккал/моль. В. И. Фаустов

М.А.

Х. 1990, № 5

1989

7 Б1060. Эффект Яна — Теллера второго порядка в низколежащих состояниях циклобутадиена. Исследование методом МК ССП. Second-order Jahn—Teller effect of cyclobutadiene in low-lying states. An MCSCF study / Nakamura K., Osamura Y., Iwata S. // Chem. Phys.—1989.— 136, № 1.— С. 67—77.— Англ.

Неэмпирическим многоконфигурац. методом ССП в базисе 6-31 ГФ рассчитаны основное и низколежащие возбужденные состояния цикло-бутадиена (I). В гармонич. приближении вычислены колебат. частоты основного ${}^1B_{1g}$ и возбужденного ${}^1A_{1g}$ состояний квадратной структуры I. Результаты проанализированы в терминах эффекта Яна — Теллера второго порядка. В основном состоянии прямоугольная структура стабильнее квадратной на 3,2 ккал/моль (с учетом вклада нулевых колебаний). Рассмотрены изменения колебат. частот при разного рода деформациях квадратной структуры I. Результаты сравниваются с исследованными ранее типичными ян-теллеровскими системами: катион-радикалом I и бзл. в возбужденном состоянии. В. И. Фаустов

X.1990, № 7

C_4H_4

1990

Carsky Petr, Spizko
Vladimir et al.

pacrēm
Vi;

J. Phys. Chem. 1990,
94 (14), 5493-6.

(cer. C_3H_2 ; III)



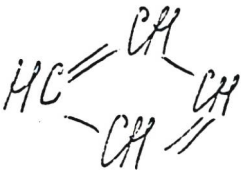
1991

115: 122733e Millimeter and submillimeter-wave spectrum of methylenecyclopropene. Bogey, Marcel; Cordonnier, Michel; Destombes, Jean Luc; Denis, Jean Marc; Guillemin, Jean Claude (Lab. Spectrosc. Hertziennne, Univ. Lille-Flandres-Artois, 59655 Villeneuve d'Ascq, Fr.). *J. Mol. Spectrosc.* 1991, 149(1), 230-4 (Eng). The rotational spectrum of methylenecyclopropene was measured in the 180-650 GHz frequency range. One hundred and forty-three new lines were assigned and a centrifugal distortion anal. is presented. The exptl. values of the centrifugal distortion consts. confirm the rigidity of this mol. related to the high ring strain.

Sp Ausam-
checking, M.A.

C.A. 1991, 115, N 12

1991



смыкнута
парем

115: 142856a The A_g vibrational levels of cyclobutadiene on a new potential energy surface. Carsky, Petr; Downing, John W.; Michl, Josef (Cent. Struct. React., Univ. Texas, Austin, TX 78712-1167 USA). *Int. J. Quantum Chem.* 1991, 40(2), 415-20 (Eng). GVB/[5s3p1d/3s1p] energies were calcd. for 31 geometries of cyclobutadiene in the D_{2h} point group. These geometries differed in the values of the symmetrized internal coordinates (C., et al., 1990) R_1 , R_2 , and R_3 for two CC stretching and one CCH bending modes. The data points were fitted to the expansions of the potential surface in powers of R_1 , R_2 , and R_3 . Variational calcns. provided the following energies of the lowest A_g vibrational levels (with respect to the vibrational ground state): 4.4; 1161.2; 1162.3; 1304.0; 1322.8; 1920.3; and 1991.0 cm^{-1} .

C.A. 1991, 115, N14

C₄H₄

1991

19 Б1144. Колебательные спектры бутатриена (C₄H₄) и пентатетраена (C₅H₄). Является ли пентатетраен изогнутым? Vibrational spectra of butatriene (C₄H₄) and pentatetraene (C₅H₄): Is pentatetraene bent? / Liang Congxin, Xie Yaoming, Schaefer (III) Henry F., Kim Kwang S., Kim Ho Soon // J. Amer. Chem. Soc.— 1991. — 113, № 7.— С. 2452—2459.— Англ.

колебательн-
спектры

Впервые проведены неэмпирич. расчеты структуры и колебат. спектров бутатриена (C₄H₄) и пентатетраена (C₅H₄) методом конфигурационного взаимодействия (КВ) с учетом одно- и двукратных возбуждений по отношению к хартри-фоковскому детерминанту. Использован двухэкспонентный базис сгруппир. гауссовых ф-ций, дополненный поляризац. d-функциями. Градиенты энергии в рамках метода КВ вычислены аналитически; силовые постоянные получены численным дифференцированием аналитич. градиентов. Подтверждено отнесение эксперим. спектра для большинства колебаний C₄H₄. Исследовано влияние расширения базиса на

(4)
X

X. 1991, N 19

колебат. частоты. Частота деф. кол. ССС в C_4H_4 и C_5H_4 очень чувствительна к выбору базиса и к методу учета корреляц. эффектов. Результаты всех расчетов, за исключением расчетов с использованием теории возмущений Мёллера—Плессета 2-го порядка в трехэкспонентном базисе, предсказывают линейную конфигурацию углеродного скелета C_5H_4 , однако для окончат. заключения о структуре C_5H_4 необходимы дополнит. эксперим. данные.

А. А. Сафонов



1991

$(CH \equiv CH)_2$ -
 изомерное
 изменение мол

48 спектр,
 м.н.

115: 265706j Fourier-transform microwave spectroscopy of the deuterated acetylene dimers: the interconversion tunneling motions of $(DCCD)_2$, $(DCCH)_2$, $DCCD-DCCH$, $DCCH-DCCD$, $HCCH-DCCD$, and $HCCH-DCCH$. Matsumura, K.; Lovas, F. J.; Suenram, R. D. (Mol. Phys. Div., Natl. Inst. Stand. Technol., Gaithersburg, MD 20899 USA). *J. Mol. Spectrosc.* 1991, 150(2), 576-96 (Eng). Microwave spectra of the deuterated acetylene dimers, produced in a mol. beam at 1 K from samples of $HCCH$, $DCCH$, and $DCCD$, were obsd. using Fourier-transform microwave spectrometer. All variations of deuterated acetylene dimers were obsd. in which a D atom participates in the H bond; i.e., $(DCCD)_2$, $(DCCH)_2$, $DCCD-DCCH$, $DCCH-DCCD$, $HCCH-DCCD$, and $HCCH-DCCH$. Deuterated acetylene dimers with the H atom located in the H bond could not be detected. Precise mol. consts. were detd. for each species. Among the dimers identified, $(DCCD)_2$, $(DCCH)_2$, $DCCD-DCCH$, and $DCCH-DCCD$ showed evidence of an interconversion tunneling motion like the tunneling obsd. for $(HCCH)_2$. The tunneling potential of $(DCCD)_2$ was analyzed using a 1-coordinate model and the potential depth was detd. as $V_4 = 35.577$ cm^{-1} , which is 2.371 cm^{-1} deeper than that of $(HCCH)_2$ studied by G. T. Fraser et al. (1988). A 1-coordinate model was applied to the other deuterated acetylene dimers adopting a further assumption of a composite potential.

C.A. 1991, 115, N 24.

(HCCH)₂

1993

(2e)

118: 112135j Angular-radial coupling in the tunneling motion of the acetylene dimer ((HCCH)₂). Suni, Ian I.; Klemperer, William (Dep. Chem., Harvard Univ., Cambridge, MA 02138 USA). *J. Chem. Phys.* 1993, 98(2), 988-97 (Eng). The torsion-rotation Hamiltonian is developed for the problem of two rods with a C_{2v} equil. structure tunneling through a C_{2v} saddle point, one rod rotating clockwise and the other counterclockwise with the two rods constrained to lie in a plane. The Hamiltonian is developed both for the case where the rod center-of-mass spacing is const. and the case where this spacing is an elliptical function of the torsional angle. The latter case is formally similar to Bunker's semirigid bender. Both forms of the torsion-rotation Hamiltonian are then solved for (HCCH)₂ and (DCCD)₂ and spectral fits obtained. The results show that perturbation by an excited torsional state explains some spectral anomalies obsd. previously. The only spectral fit that includes all obsd. microwave and radiofrequency transitions and gives phys. reasonable results is the model that allows for dependence of the intermol. spacing on torsional angle. The best fit for (HCCH)₂ yields an equil. C_{2v} intermol. distance of 4.465(2) Å and an intermol.

C.A. 1993, 118, N12

distance of 4.014(10) Å at the C_{2v} saddle point. For (DCCD)₂: intermol. spacing of 4.450(2) and 3.991(15) Å are obtained. The radial shrinkage between the two configurations agree quite well for (HCCHO)₂ and (DCCD)₂, 0.45(1) and 0.46(1) Å, resp.

$(C_2H_2)_2$

1994

18 Б1170. Ридберговы состояния кластеров ацетилена $(C_2H_2)_2$ и $(C_2H_2)_3$, разрешенные методом спектроскопии двухфотонной резонансной ионизации. Rydberg states of acetylene clusters $(C_2H_2)_2$ and $(C_2H_2)_3$ resolved by two-photon resonant ionization spectroscopy / Zhu Y. F., Allman S. L., Phillips R. C., Garrett W. R., Chen C. H. // Chem. Phys. Lett. — 1994 — 224, № 1—2 — С. 7—15. — Англ.

М.А.

Х. 1995, № 18