

CH₃O

843-IV

C H₂OH⁺ (A.P.)

1949

Kambara T., Kanomata J.

Proc.Phys.Soc., Japan., 1949, 4,
71-73

Study of ionization and
dissociation ...

C.A., 1950, 44, 10487d

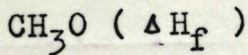
CH₃O⁺

u.10

C₂H₅O
-6.8

1950
M₂L (C₂H₅O) = -1, 2
Ribbert, Leidler, 1952,
Charnley T. C., Mortimer C. T.,
Skinner H. A.,

J. Chem. Soc., 1953, 1181
no agreement, with papers. C₂H₅O & C₂H₅O
done -6.8
B. paper not M₂L C₂H₅O
concluded the cal.
agreement.



IV- 529

1954

Gray P.

Proc. Roy. Soc. (London), 1954, A221,
462-79

The alkyl nitrates: chemiluminescence
in decomposition and related processes

C.A., 1954, 6261g

M

842-IV

1954

$\text{CH}_3\text{O}; \text{C}_2\text{H}_5\text{O};$
 $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$

(ΔH_f)

Gray Peter.

5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954.

New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 535-540

Free radicals in combustion processes: (atm.)
 thermochemistry of the alkoxy radicals
 RO.

PX Xum. 1958 NS 24195

1+3 4 ✓ (P)

1955

D(R-No.)

D(R-ONo)

D(RO-No)

$\Delta H \text{ CH}_3\text{O}$
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$

До сдвиги

Gray P.,

Trans. Far. Soc., 1955, 51, 1367

Энергии рассеивания связей

в ионизированных и нейтральных

и резонансных свободных радикалов

с связями азота

1958

Поченушань Friedland S.S., ²Stokne R.E.,

коррелиру 7. Phys. Chem., 1956, 60, 815

Изучение нобенилатов коррелиру I.

Изучение нобенилатов коррелиру II

из масс из

CH3OHCH3OH : $M=32$ $A=11,36 \pm 0,08v$; $31-12,26 \pm 0,10v$;C2H5OH $29-14,26 \pm 0,10v$; $28-14,31 \pm 0,05v$; $15-14,86 \pm 0,10v$ C2H5COOCH3C2H5OH : $M=46$ $10,88 \pm 0,15v$; $45-11,23 \pm 0,08v$;CH3COOC2H5 $31-12,28 \pm 0,15$; $29-13,91 \pm 0,15$; $27-15,31 \pm 0,15$

различных масс

свод

Воп - 840 - IV

1956

CH_3O	-0,5	Gray P.,
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	-8,5	Trans. Faraday Soc., 1956, <u>52</u> , 344
$\text{HC}_3\text{H}_7\text{O}$	-13	Химия свободных радикалов, со-
OH	+5	держанных кислот.
		Глосс 1. Термодинамические
		параметры RO и термодина-
$\Delta H_{\text{ср}}$		мические константы
		связей

См. реферат Мельберг XIV, 70.

me-189

1958

CH₂

Drift N.W.

CH₂O

Z. Electrochem., 1958, 60, 94

C₂H₅O

Температура образования аммонооксида-
лов и энергии расщепления связи O-O.

Дет. ДИЗОН CH₂ группы 32,8 ккал

Оценено на регулярных интервалах вычисления
энергии связи C-H в метане: $101,6 \pm 1,0$

ДИЗОН H₂
= +328

[Eckstein R. Scheraga H.A., V. Arizdalen
E.R., Y. Ch. Ph., 1954, 22, 28] $101,9 \pm 0,9$

C₆H₆

[Stevenson D.P., Tr. Far. Soc., 1953, 49, 967]

102.8 ± 1.5 [Loring F.P., Ungold K.U., Henderson J.H.S.,
Y.Ch.Ph., 1954, 22, 1483]. In some literature

$\Delta H_{f, 298}^{\circ}(\text{CH}_3) = 31.5 - 32.8 \text{ kcal}$ [$\Delta H_f H = 52.09 \text{ kcal}$]

other $D(H, C-CH_3) = 84.1 - 85.8 \text{ kcal}$. See literature

for literature, also Kandel R.Y. [Y.Ch.Ph., 1954, 22,
1496] where $D(H, C-CH_3) = 85.2 \text{ kcal}$ in organic

chemistry group
the occlusion of CH_3 groups by NO_2 :

$$D(\text{CH}_3\text{O}-\text{NO}) = 41$$

$$D(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{NO}) = 47$$

$$D(\text{CH}_3\text{O}-\text{NO}_2) = 40$$

$$D(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{NO}_2) = 41.2$$

$$D(\text{CH}_3\text{O}-\text{OCH}_3) = 42$$

$$D(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{OCH}_3) = 40.8$$

$$\Delta H_f(\text{CH}_3\text{O}) = +2.5$$

$$\Delta H_f \text{C}_2\text{H}_5\text{O} = -3.5$$

Спр ДМФ
 CH_2O -2,5

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 3,5

$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ 9,5

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ 15

$(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$ 12,5

$(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 22

ДМФ

Luft N.W.

Z. Elektrochem., 1956, 60, 94-100.

Тензор обрешетки алкоксидных
карбидов и мерный процесс
связи кислорода - кислорода

На основании термодинамических
и кинетических данных о распределении
алкоксидов, карбидов, -переходов,
связей и других процессов ДМФ

С.А., 1956, 68Z hi

1956

8043 - IV

1961

CH₃O, CH₃ (t.d.f.)

CF₃ (t.d.f.)

CCl₃ (t.d.f.)

Jain D.V.S., Kapoor M.M.

Proc.Nat.Inst.Sci.India, 1961,

A27, N 2, 101-107

--- Thermodynamic properties of ...

CH₂OH

| 1040 - 852 - IV | 1962

Buckley E., Whittle E.

(4Hf)

"Trans. Faraday Soc.",

1962, 58, N3, 529-542

9782 - 17

1964



Munson M.S.B., Franklin J.L.
J. Phys. Chem., 1964, 68(11), 3191-6

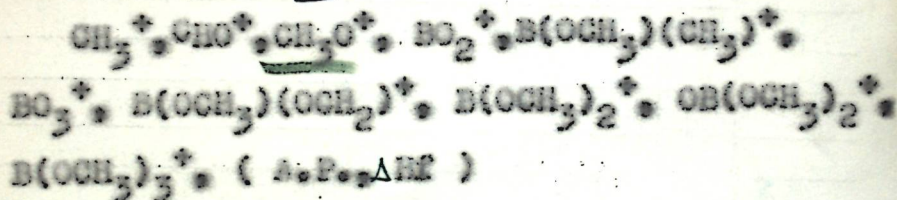
Energetics of some ...

(M,)

Есть оригинал.

10010 - IV

1964



Wada Y., Kisor R.W.,

J. Phys. Chem., 1964, 68, (6), 1588-90

A mass spectrometric ...

ЕСТЬ Ф. К.

J.M

M 921-IV

1965

$(\text{CH}_3)_2\text{O}_2$ (ΔHf)

CH_3O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (ΔHf)

Baker G., Littlefair J.H., Shaw R.,
Thynne J.C.J.

J.Chem.Soc., 1965, Dec., 6970-6972
The heats of formation of dimethyl,
diethyl, and di-*t*-butyl peroxide

PX., 1966, 175521 M orig

CH₃O

Wada G.

1965

D-5

Successmaus.

(ΔH_f)

Mass spectrometric
investigations ...

CH₂OH

Bp - M1756-IV 1966

Asmus R.D.;
Henglein A.; et al.

(Kp)

"Ber. Bunsenges phys. Chem.
1966, 70, N 7, 756-58.

CH₃ O

BQp-M 1531-IV | 1966

Martin R.H., Lampe F.W.,
Taft R.W.

(ΔH_f)

"J. Amer. Chem. Soc., 1966,
88, 7, 1353-1357.

1966

CH₂OHJP,
ΔH_f

I

C.A. 1968. 69. 20

81117t The ionization potential and heat of formation of the hydroxymethylene radical. Fisher, L. P. (Rocket Propul. Estab., Westcott, Engl.). *U.S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform.* 1966, AD-663083 12 pp. (Eng). Avail. CFSTI. 3 dollars. From *U.S. Govt. Res. Develop. Rep.*, 1968, 68(4), 48. The ionization potential of the CH₂OH radical was detd. directly as 8.14 ± 0.15 ev., giving the heat of formation of the radical as -8.4 ± 3 kcal./mole. This latter value was shown to agree with values detd. indirectly. Calcs. were made of the bond dissocn. energies in several alcs., *D* (R-CH₂OH), and these indicate that the presently accepted value for the heat of formation of CH₂OH⁺ may be slightly in error. TCVL

1967

 CH_2OH

5 Б71. Масс-спектрометрия свободных радикалов.
 Fisher I. P. Henderson E. Mass spectrometry of
 free radicals. «Trans. Faraday Soc.», 1967, 63, № 6,
 1342—1348 (англ.)

Определены потенциалы ионизации (ПИ) радикалов
 CH_2OH (I) и Me_2N (II), образующихся при термоллизе
 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$ и Me_2NNH_2 соответственно. ПИ I ра-
 вен $8,14 \pm 0,15$ эв, а ПИ II равен $9,42 \pm 0,1$ эв. Теплоты
 образования I и II равны соответственно $-8,4 \pm 3$ и
 $30,3$ ккал·моль⁻¹. Потенциалы появления Me_2N^+ из
 Me_2NNH_2 , Me_2NNO и Me_2NNO_2 равны соответственно

 ΔH_f°

X. 1968. 5

H

$10,45 \pm 0,05$, $10,3 \pm 0,05$, $10,68 \pm 0,05$. Установлено, что введение двух метильных групп в радикал вместо водорода понижает ПИ на 2,0 эв, а введение гидроксильной группы на 1,67—1,81 эв. Ю. Некрасов

CH₃O

CH₃O

SHf

Bq - 842 - XIV

1968

39256n Thermochemistry of oxidation reactions. Benson, S. W.; Shaw, R. (Stanford Res. Inst., Menlo Park, Calif.). *Advan. Chem. Ser.* 1968, No. 75, 288-94 (Eng). The following heats of formation (kcal./mole) have been calcd.: MeO + 3.5, EtO - 4.0, tert-BuO - 21.6, and tert-BuO₂ 18.6. From the radial heats of formation, the following bond strengths (kcal./mole) were obtained: RO-H, 104 ± 1 ; R-OH, 91.5 ± 1 ; R-OMe, 81 ± 1 ; R-O, 89 ± 1 ; R-O₂R, 69 ± 1 ; and R-O₂, 26 ± 1 , the variance depending on R. Some unusual trends with X in the bond strengths Me-X, Et-X, iso-Pr-X, and tert-Bu-X are discussed. By using group additivity to calc. heats of formation, the bond strengths in some interesting polyoxide mols. and free radicals have been calcd. 18 references.

RCBJ

C.A. 1968. 69. 10

+1



CH_3O ,
 CH_2OH

ВФ - 8367 - XIV

1969

5 Б1079. Избыточные энергии в масс-спектрах некоторых кислородсодержащих органических соединений. Haneу Max A., Franklin J. L. Excess energies in mass spectra of some oxygencontaining organic compounds. «Trans. Faraday Soc.», 1969, 65, № 7, 1794—1804 (англ.)

На примере нескольких кислородсодержащих орг. соединений показано, что масс-спектрометрич. метод определения энергий связи может конкурировать с лучшими кинетич. методами, если учитывать избыток энергии (E^*), возникающий при диссоциации, вызванной электронным ударом. E^* находится с помощью измерения энергий поступательного движения осколочных ионов (РЖХим, 1969, 10Б1186). Величины теплот образования

ΔH_f

+9

+4

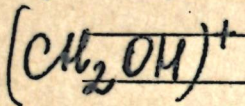
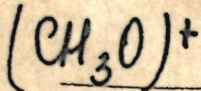
X. 1970. 5



для радикалов и их ионов (ккал/моль): CH_3O (0 ± 3), CH_2OH (-3 ± 4 ; 170 ± 1), $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (-6 ± 2), CH_3OCH_2 (-4 ± 2); CH_3CO (-4 ± 2 ; 146 ± 3), COOH (-58 ± 4 ; 145), HCO (8 ± 3 ; 198 ± 2), CH_3CHON^+ (141 ± 1), HCO_2^+ (145). Показано, что ионы состава CH_3O^+ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ при пороговых энергиях всегда имеют структуру CH_2OH^+ и CH_3CHON^+ , соответственно.

И. Г. Городецкий

1970



$$\Delta H_f^+$$

6574g Nonempirical LCAO MO SCF and CI [configuration interaction] studies of isomers of CH_3O^+ . Haney, Max A.; Patel, Jashbhai C.; Hayes, Edward F. (Dep. Chem., Rice Univ. Houston, Tex.). *J. Chem. Phys.* 1970, 53(10), 4105-6 (Eng)
 Nonempirical LCAO MO SCF and CI calcns. of geometries and energies indicate that the mass-31 ion in mass spectra of methoxy esters and ethers is that of protonated formaldehyde $[(\text{CH}_2\text{OH})^+]$ formed by rearrangement rather than that of the methoxy ion $[(\text{CH}_3\text{O})^+]$. The best ground-state energy of CH_3O^+ was 0.0542 a.u. higher than that of protonated formaldehyde. Heats of formation of $(\text{CH}_3\text{O})^+$ and $(\text{CH}_2\text{OH})^+$ are ~ 204 and 170 kcal/mole, resp. CH_3O^+ should be unstable with respect to disson. to HCO^+ (heat of formation ~ 200 kcal/mole) and H_2 . / FB JN

+1

C.A. 1971-24-2

X

CH₃O -

ΔH_1

103958j Positive and negative ion-molecule reactions and the proton affinity of ethyl nitrate. Kriemler, Peter; Buttrill, S. E., Jr. (Anal. Inst. Div., Varian Assoc., Palo Alto, Calif.). *J. Amer. Chem. Soc.* 1970, 92(5), 1123-8 (Eng). Ion cyclotron single and double resonance techniques have been used to study the pos. and neg. ion-mol. chemistry of ethyl nitrate. The pos. ion-mol. reactions can be divided into 3 classes: (1) transfer of NO₂⁺ from CH₂ONO₂⁺ and H₂NO₃⁺ to ethyl nitrate to form C₂H₅N₂O₅⁺; (2) protonation of ethyl nitrate by C₂H₅⁺, C₂H₅⁺, and CHO⁺; and (3) fragmentation of protonated ethyl nitrate into H₂NO₃⁺ and ethylene. Proton transfer reactions were used to det. that $\Delta H_1(\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2\text{H}^+) = 149 \text{ kcal/mole}$, corresponding to a value of 180 kcal/mole for the proton affinity of ethyl nitrate. The only neg. ion-mol. reactions in pure ethyl nitrate are the reactions of C₂H₅O⁻, C₂H₅O⁻, and OH⁻ to produce NO₃⁻.

C.A. 1970. 72. 20



(+1)

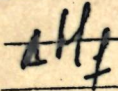
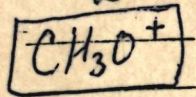
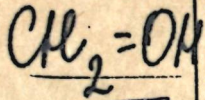
[X]

Mixts. of ethyl nitrate with methanol, ethanol, 2-propanol, acetone, propionaldehyde, and *n*-propyl chloride showed that most of the neg. ion reactions were proton transfers, although several displacement-like reactions were also found. The NO_2^- ion was completely unreactive. A value of $\Delta H_f(\text{CH}_3\text{O}^-)$ = -30 kcal/mole is deduced from the obsd. proton transfer reactions. The large cross section at zero electron energy for the formation of NO_2^- by dissociative resonance capture makes ethyl nitrate an excellent detector for near-zero energy electrons. An electron impact excitation spectrum of CS_2 was obtained by using the NO_2^- peak from ethyl nitrate to monitor the no. of inelastically scattered electrons as a function of electron energy.

RCJC

C-H-O+

1970



7 Б136. Ионно-молекулярные реакции, протекающие при фотоионизации ацетона, ацетофенона и этанола.

Потапов В. К., Сорокин В. В. «Химия высок. энергий», 1970, 4, № 6, 556—557

Масс-спектрометрическим методом исследованы ионно-молек. р-ции в бинарных системах: $(CH_3)_2CO + \text{этанол}$ и $C_6H_5CH_3CO + \text{этанол}$ при фотоионизации в области энергий 9—12,5 эв. Для идентификации различных каналов р-ций использовались дейтерированные $(CD_3)_2CO$ и C_2H_5OD . Показано, что в обоих случаях р-ции с участием катион-радикалов кетонов протекают двумя путями. Из значений теплот образования ионов $CH_2=OH^+$, $CH_3CH=OH^+$ и $(CH_3)_2C=OH^+$, определенных методом фотоионизации, рассчитаны величины сродства к протону соотв-щих кетонов.

О. Г. Гаркуша

X. 1971.

7

+1

X

[BФ-XIV-2262]

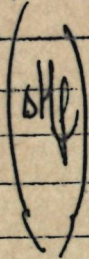
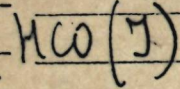
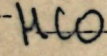
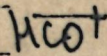
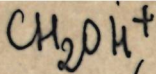
1970

CH₃O, C₂H₄OH (Paq)

Thun H.P., Staples B.R., Bates R.G.,
J. Res. Nat. Bur. Standards,
1970, A74, NS, 641-645

В

Есть ф. н.



13 B89. Фотоионизация метанола и формальдегида. Warneck Peter. Photoionisation von Iethanol und Formaldehyd. «Z. Naturforsch.», 1971, 26a, № 12, 2047—2057 (нем. рез. англ.)

На масс-спектрометре с фотоионизацией (ФИ) монохроматич. светом в области 450—1150 Å изучены зависимости выходов молек. и осколочных ионов, образованных из метанола (I) и формальдегида (II), от энергии фотонов. Измерены потенциалы ионизации (ПИ) молекул и потенциалы появления (ПП) осколочных ионов. Получены значения ПИ (эВ) для I: $10,83 \pm 0,03$; $12,52$; $14,67$; для II: $10,88 \pm 0,02$; $14,08$. По величинам ПП вычислены теплоты образования при 298°K (ккал/моль): $\text{CH}_2\text{OH}^+ 167,5 \pm 1,0$; $\text{HCO}^+ 200,8 \pm 2,3$; $\text{CH}_3 34,4 \pm 0,9$; $\text{CH}_2 93,9 \pm 1,1$; $\text{HCO} 9,9 \pm 1,6$. Определены также величины (ккал/моль): ПИ (HCO) = 188 ± 3 ; энергии диссоциации связей $D(\text{HCO}=\text{H}) = 88 \pm 1,6$; $D(\text{H}-\text{CO}) = 15,7 \pm 1,5$. Полученные величины сопоставлены с результатами др. авторов.

В. Е. Скурат

1971

XI

3813-XI

Bp

X. 1972. 13

(+4) X

(+1) X в III

CH₃O-

Egger Kurt W.

Cocks Alan T.

1973

4-1600

(4H4)

"Helv. Chim. Acta"

1973, 56, N5, 1516-36.

50402.1307

40597

XIV-6574
1974Ch CH₃O; C₂H₅O; CH₃ONO; C₂H₅ONO (ΔH , $\Delta H^\ddagger$)

Batt L., — — Christie K., Milne I. R. T.,
Summers A. J. Heats of formation of C₁-C₄
alkyl nitrites (RONO) and their RO-NO
bond dissociation energies.

"Int. J. Chem. Kinet.", 1974, 6, N6, 877-885

(англ.)

0329

312

313

3 2

ВИНИТИ

40521.7275
A, A-z, TE

COH_3^+

38226

02

1974

(Kp)

*

45-4951

Fehsenfeld F.C., Dunkin D.B., Ferguson E.E.

On the association of C^+ and COH^+
with H_2 .

"Astrophys. J.", 1974, 188, N 1, Part 1,
43-44

(англ.)

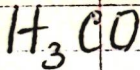
0114 0000

092 095 106

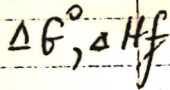
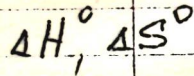
ВИНИТИ

*45 - 10036

1975



4 Б1129. Стабильность и структура ионов H_3CO^+ , образованных из $COH^+ + H_2$ при низкой температуре. Hiraoaka Kenzo, Kebarle Paul. Stability and structure of H_3CO^+ formed from $COH^+ + H_2$ at low temperature. «J. Chem. Phys.», 1975, 63, № 4, 1688—1690 (англ.)



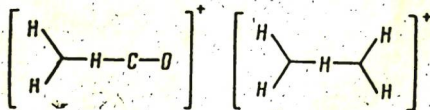
На масс-спектрометре высокого давл. с ионизацией импульсным электронным пучком при т-рах от -100 до -165° изучали равновесие р-ции $HCO^+ + H_2 = H_3CO^+$ (1) в смеси неск. мм H_2 и $5 \cdot 10^{-5}$ мм CO . Наблюдали также р-ции $H_3CO^+ + CO = (CO_2)H^+ + H_2$ (2); $H_3^+ + (H_2)_n + CO = H_3CO^+ + nH_2$ (3); $H_3CO^+ + H_2 = H_5CO^+$ (4). Параметры р-ции (1) таковы: $\Delta H^\circ = -3,9$ ккал/моль; $\Delta S^\circ = -20,5$ э. е.; $\Delta G^\circ_{300} = 2,3$ ккал/моль. По этим данным найдено, что теплота образования $\Delta H_f(H_3CO^+) = -196,8$ ккал/моль, тогда как по расчету протонированный формальдегид имеет $\Delta H_f(H_2COH^+) = -169,8$ ккал/моль, т. е. стабильнее иона H_3CO^+ , образованного в р-ции (1), на 27 ккал/моль. Наблюдение р-ций замещения (2) и (3) показывает, что H_3CO^+

1679-11K

X1976 N4

☒ (71) H_3CO^+ , mat. exp; No.

состоит из сравнительно мало искаженной молекулы H_2 , взаимодействующей с HCO^+ . Предположено, что H_3CO^+ имеет структуру (А) с несимметричной 3-центрковой связью между 3 атомами Н, (см. рис.),

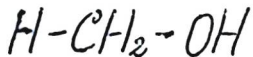


А

Б

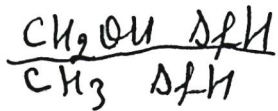
аналогичную структуре (Б) иона H_5^+ . Поскольку в р-ции (1) не образуется протонированный формальдегид, сделан вывод, что между его структурой и структурой А имеется внутренний барьер, превышающий экзотермичность р-ции (1) (3,9 ккал/моль) и связанный с необходимостью перегруппировки структуры А для переноса одного из атомов Н на атом кислорода.

В. Е. Скурат



OT. 4824

1975



(D₂)

Kerr J. A., et al.
Handbook Chem. Phys.,
55th Ed., 1974-75.

50624.8917
Ch, Ph, TC, MGU

96201
 $H_3^+ + CO$ (K)

1975
4087

Kim J.K., Theard L.P., Huntress W.T., Jr.

Proton transfer reactions from H^+ ions to
 N_2 , O_2 , and CO molecules.

"Chem. Phys. Lett.", 1975, 32, N 3, 610-614

(англ.)

0392 пик

364 364

0384

ВИНИТИ

CH_3NO , CH_3O_2 (Do) $\text{XIV}-6792$ 1975.

Loufer A.H., Bass A.M.

Int. J. Chem. Kinet., 1975, 7, NS, 639-648 (corr).

Rate constants of the combination of
methyl radicals with nitric oxide and
oxygen.

PLH 1000, 1975

451144

MOCP

5

CH₃O

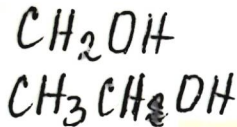
* U - 15578

1976

Bischof P.

(ΔHf)

J. Amer. Chem Soc.
1976, 98, n 22, '6844-
49



1977

20 Б940. Энергетика окисления спиртовых радикалов в водном растворе. Бердников В. М. «Ж. физ. химии», 1977, 51, № 6, 1396—1398

На основании лит. данных и ряда допущений рассчитаны значения ΔH° , ΔS° , ΔG° и окисл.-восст. потенциалов процессов одноэлектронного окисления радикалов в водн. р-ре по р-циям $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}^+ + 1/2\text{H}_2$ (1), $\text{MeCHOH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{MeCHOH}^+ + 1/2\text{H}_2$ (2), $\text{MeCOH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Me}_2\text{COH} + 1/2\text{H}_2$ (3). Величины $-\Delta H^\circ$ ккал/моль и ΔS° э. е. составили: (1) 3,7 и 16,4, (2) 8,0 и 20,5, (3) 7,2 и 27,7. Полученные данные сравнены с литературными. Ж. Василенко

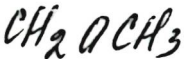
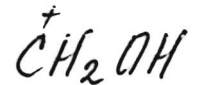
$\Delta H^\circ, \Delta S^\circ, \Delta G^\circ$

⊠ (+1)

X. 1977 N 20

XIV-9230

1977



и др.

ΔH, кДж/моль, АР.

12 В823. Теплоты образования некоторых изомерных $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}]^+$ ионов. Влияние заместителей на стабильность ионов. Lossing F. P. Heats of formation of some isomeric $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}]^+$ ions. Substitutional effects on ion stability. «J. Amer. Chem. Soc.», 1977, 99, № 23, 7526—7530 (англ.)

Из масс-спектрометрич. измерений определены потенциалы появления изомерных $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}]^+$ ионов при $n=1-5$. С использованием лит. данных рассчитаны величины ΔH (обр.) ккал/моль, составившие для ионов

$^+\text{CH}_2\text{OH}$ 169, $^+\text{MeCHOH}$ 139, $^+\text{CH}_2\text{OMe}$ 156,5, $^+\text{MeCH}_2\text{CHOH}$

132, $^+\text{Me}_2\text{COH}$ 120, $^+\text{MeCHOMe}$ 133, $^+\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Me}$ 144,

$^+\text{MeCH}_2\text{C}(\text{Me})\text{OH}$ 115, $^+\text{Me}_2\text{COMe}$ 114, $^+\text{MeCHOEt}$ ≈ 120 ,

$^+\text{Me}_2\text{COEt}$ 104. Отмечена стабилизация ионов при нали-

чии Me-группы у атомов — носителей заряда. Получен-

ные данные сравнены с лит. данными для алкильных

ионов. Обсуждена стабилизация зарядов в изученных

ионах.

Ж. Г. Василенко

X, 1978, N12

1977

CH_3O^+

CH_2DO^+

CHDO^+

Rosenstock H. H. et al

J. Phys. Chem. Ref. Data,

1977, 6. Suppl. N1, p1-244
1-249

T.G. CB-ba

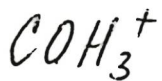
$\text{CH}_3\text{O}^+(2)$

1978

Mc Kay G.I., Bohme D.K.,
Int. J. Mass Spectrom.
Ion Phys., 1978, 26, N4,
327-343.

ΔH

Proton transfer reactions
in nitromethane at 297 K.



Lamarche 88241

1979

Dill J.D., et al.

(ΔH_f)

J. Amer. Chem. Soc., 1979,
101 (22), 6531-34.

Collisional Activation and...

(coll. COH_3^+ ; III)

24 Б61. Расчет методами МПДП и МЧПДП/3 вторичного изотопного эффекта. Köhler Hans-

Joachim. MNDO- und MINDO/3-Berechnungen zum sekundären Isotopieeffekt. «Z. Chem.», 1979, 19, № 6, 235—236 (нем.)

Рассчитано изменение энтропии в реакциях $\text{CD}_3\text{O}^- + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CD}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{O}^-$ (I), $\text{CD}_3\text{NH}^- + \text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{CD}_3\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{NH}^-$ (II) и $\text{CD}_3\text{S}^- + \text{CH}_3\text{SH} \rightarrow \text{CD}_3\text{SH} + \text{CH}_3\text{S}^-$ (III). Вращательный вклад в энтропию учтен в рамках модели жесткого ротатора. Колебательный вклад в энтропию вычислен в гармонич. приближении. Гармонич. стат. поле молекул рассчитано методом ССП МО ЛКАО в валентных приближениях МПДП и МЧПДП/3. Получено хорошее согласие с экспериментом для изменения свободной энергии в этих реакциях, которое определяется только энтропийным вкладом (первая величина — расчет методом МПДП, вторая — МЧПДП/3, в скобках приведены эксперим. величины, кДж/моль): I —1,81, —2,06, (—2,09±0,42), II —1,32, —2,11 (—1,55±0,33), III —0,46, —0,79 (—1,26±0,33). Сделан вывод о возможности изучения изотопных эффектов на основе расчетов методами МЧПДП/3 и МПДП.

К. Я. Бурштейн

CH_3O^-

CH_3NH^-

CH_3S^-

расчет

45, 46

(42) 

20.10.79, №24

CH₃ O

Comma 12090 1984.

Adams G. F., et al.

(ΔH_f)

Chem. Phys. Lett., 1981,

(Do)

81 (3), 461-66.

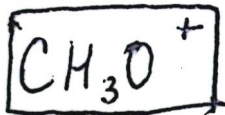
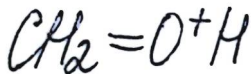
CH₂OH

[ammuck 12765] 1981.

Leroy C., Peeters D.

кв. мех,
расет,
геометрич

J. Mol. Struct.,
1981, 85, 133-152



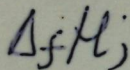
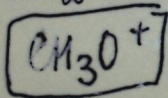
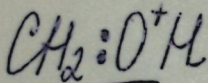
Оттиск 13955 1981

1) 18 Б789. Теплота образования осколочного иона $\text{CH}_2=\text{O}^+\text{H}$. Selim Ezzat T. M., Helal A. I. Heat of formation of $\text{CH}_2=\text{O}^+\text{H}$ fragment ion. «Indian J. Pure and Appl. Phys.», 1981, 19, № 10, 977—980 (англ.)

В масс-спектрометре с ионизацией электронным ударом определены пороговые потенциалы появления осколочного иона с массой 31 из 4 алифатич. спиртов, диэтилового эфира (I), уксусной к-ты и н-пропилформата. Ионы, полученные из всех молекул при пороговой энергии, имеют структуру $\text{CH}_2=\text{O}^+\text{H}$, $\Delta H(\text{обр.}) = 175,3$ ккал/моль. Ионы, образующиеся из MeOH и I при энергии выше пороговой, имеют менее устойчивую структуру CH_3O^+ , $\Delta H(\text{обр.}) = 196,7$ ккал/моль.

По резюме

x. 1982, 19, v 18

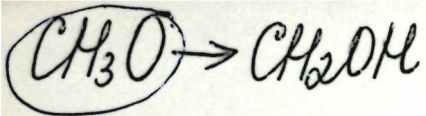


Ommuck 13955

1981

95: 226725p Heat of formation of $\text{CH}_2:\text{O}^+\text{H}$ fragment ion. Selim, Ezzat T. M.; Helal, A. I. (Phys. Dep., At. Energy Establ., Cairo, Egypt). *Indian J. Pure Appl. Phys.* 1981, 19(10), 977-80 (Eng). Using an electron impact energy distribution difference technique, appearance potentials at threshold for mass 31 fragment ion from four aliph. alcs., Et_2O , HOAc , and HCO_2Pr have been detd. The ions obtained at threshold from all the sources have the common structure $\text{CH}_2:\text{O}^+\text{H}$ with $\Delta H_f = 175.3$ kcal/mol. In case of the ions obtained from MeOH and Et_2O at energy higher than threshold, the ions were formed with the less stable Me_3O^+ structure with $\Delta H_f = 196.7$ kcal/mol.

C.A. 1981, 95, N26.

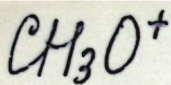


[Ommuck 13994] 1982

Жерүүл
peakyuu

Adams B.F.,
Bartlett R., et al.,

Chem. Phys. Lett., 1982,
87, N ● 4, 311-314.



Ombeck 13973

1982

Fraser-Montelro M. L.,
Fraser-Montelro L., et al.

$\Delta H_{f,298}^\circ$ J. Phys. Chem., 1982, 86,
NS, 739-747.

● (Cu. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2^+$, I)

$\text{CH}_2\text{OH}(2)$ [Om. 21314] 1982

Mc Millen D.F., Golden D.M.,

$\Delta_f H$; Ann. Rev. Phys. Chem. 1982,
33: 493-532.

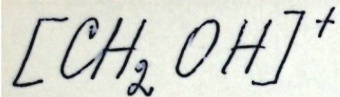
CH₃O(2)

/Om. 2/3/4/

1982

Mc Millen D.F., Golden D.M.,

$\Delta_f H$; Ann. Rev. Phys. Chem. 1982,
33: 493-532.

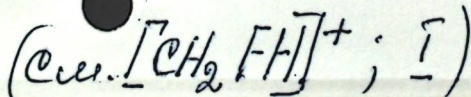


1983

Molmes John L.,
Lossing F.P., et al.

(ΔfH)

Can. J. Chem., 1983,
61, N10, 2305-2309.



H_2COH

1983

Paruskin E. B.

Рачет
меропр.
сб - 6
без м. н.

Deposited Dec. 1983,

VINITI 3580-83, 30 pp.

I
(св. CH_4 ; ~~IV~~)

CH₂OH

Om. 20 344

1984

ΔH_{298}^0 ;

102: 35927; Observation of the hydroxymethyl radical in the gas phase by vacuum ultraviolet photoelectron spectroscopy. Dyke, J. M.; Ellis, A. R.; Jonathan, N.; Keddar, N.; Morris, A. (Dep. Chem., Univ. Southampton, Southampton, UK SO9 5NH). *Chem. Phys. Lett.* 1984, 111(3), 207-10 (Eng). The 1st photoelectron band of the CH₂OH radical was obsd. with a multidetector photoelectron spectrometer. It exhibited clear vibrational structure in 2 vibrational modes which were assigned to excitation of the C-O stretch and CH₂ deformation mode in the ion. The vertical and adiabatic ionization energies of the band were 8.14 ± 0.001 and 7.56 ± 0.01 eV, resp. Use of the latter value, together with the well established heat of formation of the ion, allows the heat of formation of the neutral mol., $\Delta H_{f(298)}^0(\text{CH}_2\text{OH})$, to be estd. as -0.25 ± 0.13 eV.

C. A. 1985, 102, N 4.

CH₃O(2)

1 cm. 21 101

1984

Lossing F.P., Holmes J.L.

$\Delta_f H^\circ$,
DeBazze

J. Amer. Chem. Soc.,
1984, 106, 6917-6920.

CH₂OH(2) 10M. 21101

1984

Lossing F. P., Holmes J. L.

$\Delta_f H^\circ$,

J. Amer. Chem. Soc.,

DeBassie

1984, 106, 6917 - 6920.

CH₂OH(2)

(OM. 24603)

1985

Leroy G.,

"Adv. Quant. Chem. Vol. 17"

Orlando e. a., 1985, 1;

35-80; 91-95.

AsH₃,

$H_2COH^+(2)$

(OM. 25585)

1986

Dewar M. J. S., Dieter K. M.,

J. Amer. Chem. Soc., 1986,
108, N 25.

$\Delta_f H$

$\cdot(\text{H}_3\text{O}^+)^2$

(Om. 24622)

1986

Ewig C. S., Voor Wazer J. R.

J. Phys. Chem., 1986, 90,

$\Delta_f H^\circ$

N 18, 4360 - 4363.

CH_3O^-

[om. 25169]

1986

Pearson R. G.,

$\Delta_f H,$
Ae;

J. Amer. Chem. Soc.,
1986, 108, N20, 6109-
-6114.

CH_2OH^+ (Om. 26577)

1987

Dyke J. M.,

ΔH ,

J. Chem. Soc. Faraday
Trans., 1987, Pt 2, 83, N1,
69-87.

H_3CO^+

(28110) [om-28047]

1987

Д 6 Б3052. Теплота образования и энергии связи ионов H_3CO^+ и H_3COOH^+ . Heat of formation and bond energies of H_3CO^+ and H_3COOH^+ ions. Ferguson E. E., Roncin J., Bonazzola L. «Int. J. Mass Spectrom. and Ion Process.», 1987, 79, № 2, 215—220 (англ.)

Из энергетич. баланса р-ций с использованием величины $\Delta_f H(\text{CH}_3\text{COOH}^+) = 204$ ккал/моль и оценки энергии связи $D(\text{H}_3\text{CO}^+ - \text{OH}) = 50$ ккал/моль для триплетного основного состояния катиона H_3CO^+ получено $\Delta_f H = 245 \pm 6$ ккал/моль. Как следствие, $D(\text{H} - \text{H}_2\text{CO}^+) = 31$ ккал/моль. Найденная величина $\Delta_f H(\text{CH}_3\text{CO}^+)$ хорошо согласуется с лит. эксперим. 247 ± 5 и теор. 260 ккал/моль. По резюме

$\Delta_f H, D_0$

~~71~~

Х. 1988, 19, N 6

CH_2OH

1987

Tsang W.

таблицы
пересог.
св-в.

J. Phys. and Chem.
Ref. Data, 1987, 16,
N3, 471-508.

( $\text{CH}_3\text{OH}; \underline{\text{I}}$)
(св. $\text{CH}_3\text{OH}; \underline{\text{I}}$)

$H_2\overset{+}{C}OH \rightarrow$ [Om. 27829] 1987

$HCO + H_2$ Wijenberg J. H. O. J., Vandenhe J. H.,

quercos. Buttink P. J. A., et al.,

Характ.,

төңөргөк. Int. J. Mass Spectrom. and
u ab initio Ion Process, 1987, 77, N 2-3,
парам

141-154

CH₃O

1988

Заслонко И. С., Мукосеев Ю. К., Тюрин А. Н.

Реакции радикалов CH₃O в ударных волнах

// Кинетика и катализ. — 1988. — Т. 29, вып. 2. — С. 283—290.

Библиогр. : 13 назв.

— — 1. Метилнитрит — Разложение в ударной волне — Люминесцентные исследования. 2. Метилнитрат — Разложение в ударной волне — Люминесцентные исследования.

№ 77636

18 № 4112

НПО ВКП 25.07.88

УДК 541.127:536.379:539.12:

541.12.033:542.92:547.024

ЕКЛ 17.5

IX

CH_3O^+

(OM-29132)

1988

Zha Q., Nishimura T.,
'et al.

AP, ΔH_{+298}^0 ,
Int. J. Mass Spectrom.
and Ion. Process.,
1988, 83, N1-2, 1-12.

CH₃O

1991

) 8 Б3025. Проверка теплот образования радикалов CH_3O и CF_3CO . An examination of the heats of formation for CH_3CO and CF_3CO radicals / Francisco J. S., Abersold N. J. // Chem. Phys. Lett.— 1991.— 187, № 4. — С. 354—359.— Англ.

Исследованы пути разложения альтернативных галоидоводородов типа $\text{CF}_3\text{CX}_2\text{H}$. Их распад в тропосфере инициируется «экстракцией» водорода гидроксилом с образованием радикалов CF_3CX_2 и H_2O . Послед. деградация этих радикалов ведет к образованию радикалов CF_3CO (I). Выяснение возможной хим. роли I в атмосфере требует знания его теплоты образования. Правомочность соотв-щего расчета оценена по теплоте образования радикала CH_3CO (II). Расчет молек. орбиталей проводился с использованием двух схем изодесмич. р-ций $\text{CX}_3\text{CO} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCO} + \text{CH}_3\text{CX}_3$ и $\text{CX}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{ClCO} + \text{CH}_3\text{CX}_3$. Вычисленное значение $\Delta_f H^0_{298}$ (II) = $-4,2 \pm 2$ ккал/моль хорошо согласуется с известными лит. данными. Для I получено $\Delta_f H^0_{298} = -139,9 \pm 2$ ккал/моль.

А. С. Гузей

ΔH_f

(H) CF_3CO

X-1992, №8

CH_3O^+ (On 36441) 1991
Ruscic B.,
Berkowitz J.

($\Delta_f H, J$) J. Chem. Phys. 1991. 95,
N6. C. 4033-4039.

(Cell. ● CD_2OH ; I)

CH₂OH

[DM-36441]

1991

CH₂OH⁺ Ruscic B., Berkowitz J.,

Δ_5H J. Chem. Phys. 1991, 95,
N6, 4033-4039.

Photoionization mass spectro-
metric studies of the isometric

transient species CH_2OH
and CH_3O .

CH_3O

(DM-36441)

1991

CH_3O^+

Ruscic B., Berkowitz J.,

J. Chem. Phys. 1991, 95,
N6, 4033-4039.

$\Delta_5\text{H}$

Photoionization mass spectro-
metric studies of the isomeric

transient species CH_2OH
and CH_3O .

CH_2OH

1992

) 11 Б3093. Энтальпия образования гидроксиметила.
On the enthalpy of formation of hydroxymethyl /Dobe S.
//Z. phys. Chem. (München) .—1992 .—175 ,№ 1 .—С.
123—124 .—Англ.

На основе результатов исследования кинетики р-ции
 $\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}$, проведенного изотермич.
методом быстрого потока в сочетании с ЭПР и лазер-
ным магнитным резонансом, оценена энтальпия образо-
вания радикала CH_2OH . В кач-ве среднего из определе-
ний по 2-му и 3-му законам предложено значение $\Delta_f H^\circ$
(CH_2OH , 298 К) = -12 ± 4 кДж/моль. Это значение согла-
суется с недавно полученными значениями энтальпии
образования CH_2OH на основе спектроскопич. и теор.
диссоциации связи в метаноле $D(\text{H}-\text{CH}_2\text{OH}) = 410$ кДж/
/моль.

В. Ф. Байбуз

A Hf

X. 1993, № 11

CH_2OH

1992

117: 240790k On the enthalpy of formation of hydroxymethyl.
Dobe, S. (Max-Planck-Inst. Stroemungsforsch., D-3400 Goettingen,
Germany). *Z. Phys. Chem. (Munich)* 1992. 175(1), 123-4 (Eng).
The kinetics of reaction of formation of CH_2OH radical were studied
in order to det. a proper value for its std. heat of formation: $-(12 \pm$
4) kJ/mol. The new value for the H- CH_2OH bond energy of
methanol was then derived.

($\Delta_f H$)

C.A. 1992, 117, N 24

CH_2OH

[Om. 36636]

1992

sectula f., Gietman D.,

ΔH g. Phys. Chem. 1992, 96,
5401-5405.

kinetics of
+HBr and

the $\text{CH}_2\text{OH} +$
● $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$

Reactions and Determination of
the Heat of Formation of
 CH_3OH .

H_2COH [Om. 36 406] 1992

Tao W., Klemm R.B.,
et al.,

($\Delta H, J$) J. Phys. Chem. 1992, 96,
N1, 104-107

CH₂OH

CH₃O

1993

(Δ_fH)

/ 118: 176972n New theoretical value of the enthalpy of formation of the hydroxymethyl radical. Espinosa-Garcia, J.; Olivares del Valle, F. J. (Dep. Quim. Fis., Univ. Extremadura, Badajoz, Spain 06071). *J. Phys. Chem.* 1993, 97(13), 3377-8 (Eng). The authors have estd. theor. the enthalpy of formation of the CH₂OH radical by using as working chem. reactions CH₂OH + H₂ → CH₃ + H₂O and CH₂OH + CH₄ → CH₃OH + CH₃. The accurate results can be reached when theor. methods use large basis sets and elaborate correlated wave functions. The value obtained (15.6 ± 1.5 kJ/mol) is in excellent agreement with the exptl. value found by B. Ruscic and J. Berkowitz (1991).

C.A. 1993, 118, N 18

CH_2OH

1993

22 Б345. Калориметрическое исследование влияния поверхностного окисления углерода на его адсорбционные свойства. Kalorymetryczne badanie wpływu utleniania powierzchni węgla na własności adsorpcyjne // Rychlicki Gerard, Terzyk Artur P. // Zesz. nauk. AGH im. Stanisława Staszica. Chem. — 1993, № 25. — С. 119—128. — Пол. ; рез. англ.

Методом адсорбц. калориметрии измерены изотермы адсорбции, интегральной теплоты и энтропии адсорбции CH_2OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CCl_4 , CH_2Cl_2 на углероде при 308К. Обсуждено влияние поверхн. окисления углерода на его адсорбц. свойства. Н. В. Человская

изотермы
адсорбции,
интегр. теплоты,
энтропии
адсорбции

(+3) 

X. 1996, N 22

CH₂OH

Y. Cao et al.

1993

119: 235163v Heat of formation of hydroxymethyl and methanol
D₀(H-CH₂OH). Ruscic, B.; Berkowitz, J. (Chem. Div., Argonne
Natl. Lab., Argonne, IL 60439 USA). *J. Phys. Chem.* 1993, 97(44),
11451-5 (Eng). The appearance potential (AP) of CH₂OH⁺ from
CH₂OH was reexamd. by photoionization mass spectrometry using
higher resolu., better statistics, and a more extensive anal. The
result, AP(CH₂OH⁺/CH₂OH) = 11.649 ± 0.003 eV, when combined
with IP(CH₂OH) = 7.549 ± 0.006 eV, yields a bond energy
D₀(H-CH₂OH) = 395.6 ± 0.6 kJ/mol. Other quantities which can be
derived from this value include D₂₉₈⁰ΔH_f⁰(CH₂OH) at 0 and 298 K
and the proton affinity of CH₂O. A prior thermochem. deduced
value for ΔH_f⁰₂₉₈(CH₂OH) is cor., by using a hindered rotor in calcg.
S₂₉₈⁰(CH₂OH). The revised value, ΔH_f⁰₂₉₈(CH₂OH) = -12.2 ± 1.7
kJ/mol, still differs from the present value, -16.6 ± 0.9 kJ/mol, but a
recent high-quality ab initio calcn. is in good agreement with the
present result.

ΔH₂₉₈⁰, D₂₉₈⁰,
Ap

C. A. 1993, 119, N 22

CH₂OH

1993

1153072. Теплообразования CH₂OH⁺ и D₂(H—CH₂OH)
Heat of formation of CH₂OH⁺ and D₂(H—CH₂OH) / Rus-
sic B., Berkowitz J. // J. Phys. Chem. — 1993 — 97, № 44
— С. 11451—11455 — Англ.

Из измерения потенциалов появления CH₂OH⁺ из
CH₂OH получены D₂(H—CH₂OH) = 395,6 ± 0,6 кДж/моль и
ΔH_f(CH₂OH) = -12,2 ± 0,7 кДж/моль, — А. С. Гусев

Δ_fH

⑦

H—CH₂OH (D₂)

X. 1994, № 24

CH₂OH

Om 37101

1993

9Д192. Теплота образования CH₂OH. Heat of formation of CH₂OH / Traeger John C., Holmes John L. // J. Phys. Chem.. — 1993. — 97, № 14. — С. 3453—3455. — Англ.

С помощью фотоионизационной масс-спектрометрии определен потенциал появления CH₂OH⁺ из метанола и получена теплота образования катиона при 298K $708,5 \pm 0,8$ кДж/моль. С помощью этой величины для теплоты образования CH₂OH получено значение — $18,9 \pm 1,0$ кДж/моль. Обсуждаются значительные расхождения с предыдущими данными. Получена величина сродства к протону для формальдегида $712,9 \pm 1,0$ кДж/моль.

$\Delta_f H$

ф. 1993, № 9

CH_2OH

от 37101

1993

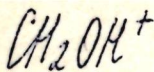
) 20 Б3015. Теплота образования CH_2OH . Heat of formation of CH_2OH /Traeger John C., Holmes John L. //J. Phys. Chem. .—1993 .—97, № 14 .—С. 3453—3455 .—Англ.

С использованием МС диссоциативной фотоионизации измерена кажущаяся энергия образования CH_2OH^+ из метанола. Для теплоты образования катиона при 298 К получено значение $708,5 \pm 0,8$ кДж/моль, к-рое соответствует величине абс. сродства к протону для формальдегида $712,9 \pm 1,0$ кДж/моль. Показано, что это хорошо согласуется с др. эксперим. и теорет. величинами и приводит к теплоте образования CH_2OH при 298 К равной $-18,9 \pm 1,0$ кДж/моль. Обсуждено расхождение между полученным значением $\Delta H (\text{CH}_2\text{OH})$ и значительно более высоким значением теплоты образования, полученным из кинетич. исследований р-ции CH_2OH с HBr и HI .

В. Ф. Байбуз

(ΔH_f)

X. 1993, № 20



(Om 37101)

1993

118: 176982r Heat of formation of hydroxymethyl. Traeger, John C.; Holmes, John L. (Dep. Chem., La Trobe Univ., Bundoora, 3083 Australia). *J. Phys. Chem.* 1993, 97(14), 3453-5 (Eng). Threshold photoionization mass spectrometry was used to measure the appearance energy for the formation of CH_2OH^+ from methanol. A value of 708.5 ± 0.8 kJ/mol is obtained for the 293 K cationic heat of formation, which results in a corresponding heat of formation for the hydroxymethyl radical of -18.9 ± 1.0 kJ/mol. The discrepancy between this value and the significantly higher heat of formation obtained from a kinetic study of the reaction of CH_2OH with HBr and HI is discussed and partly resolved. An abs. proton affinity for formaldehyde of 712.9 ± 1.0 kJ/mol is derived.

($\Delta_f H$)

④ CH_2OH (Ap)

C.A. 1993, 118, N18

CH₂OH

OM 37 469

1994

17 Б1035. Теплота образования CH₂OH. Heat of formation of CH₂OH /Bauschlicher Charles W. (Jr.), Partridge Harry //J. Phys. Chem. .—1994 .—98 ,№ 7 .—С. 1826—1829 .—Англ.

Неэмпирический метод ССП в приближении, ограниченном по спине, метод МП2 и приближение связанных кластеров с учетом одно-, двух- и частично трехкратных возбуждений в поляризац. валентных трех- и четырех-экспонентных базисах использованы для определения теплоты образования CH₂OH (с помощью р-ции CH₃OH → CH₂OH + H). Рассчитанное значение этой величины, равное $-15,2 \pm 3,5$ кДж/моль, сопоставлено с экспериментально определенными значениями и полученными ранее на более низком уровне расчета. Проанализированы источники ошибок при неэмпирич. определении рассмотренной термодинамич. х-ки и найдено, что в наибольшей степени неопределенность в ее определении связана с расчетом энергий нулевых колебаний. Н. С.

OM 37 469

(Δ_fH)

X.1994, N17.

CH₃O

1995

2 Б4309. Изучение преддиссоциации CH₃O в состоянии $\tilde{A}(^2A_1)$ методом спектроскопии поступательных энергий фотофрагментов в быстром пучке. Study of the predissociation of CH₃O $\tilde{A}(^2A_1)$ by fast beam photofragment translational spectroscopy / Osborn David L., Leahy David J., Ross Eric M., Neumark Daniel M. // Chem. Phys. Lett. — 1995. — 235, № 5 - 6. — С. 484—489. — Англ.

Радикалы CH₃O получали методом фотоотщепления электрона от соотв-щих отриц. ионов в быстром ионном пучке. Сильная преддиссоциация CH₃O пр фотовозбуждении перехода $\tilde{A}(^2A_1) \leftarrow \tilde{X}(^2E)$ начинается при энергии возбуждения 35419 см⁻¹ уровня $v_3=6$ и протекает по трем каналам с образованием CH₃+O (главный канал), CH₂+OH и CH₂O+H. В. Е. Скурат

X. 1997, N 2

СН₂ОН

1996

14Б412. Прямое изучение кинетики реакций $\text{Br} + \text{CH}_3\text{OH}$ и $\text{CH}_2\text{OH} + \text{HBr}$. Теплота образования CH_2OH . Direct kinetic studies of the reactions $\text{Br} + \text{CH}_3\text{OH}$ and $\text{CH}_2\text{OH} + \text{HBr}$: The heat of formation of CH_2OH / Dóbé S., Bérces T., Turányi T., Márta F., Grussdorf J., Temps F., Wagner H. Gg. // J. Phys. Chem.— 1996 .— 100, № 51 .— С. 19864—19873 .— Англ. Место хранения ГПНТБ

Методом лазерного импульсного фотолиза с флуоресцентным детектированием изучена кинетика р-ции $\text{Br} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{HBr} + \text{CH}_2\text{OH}$ (1, —1) при 439—713К (прямая р-ция) и при 220—473К (обратная р-ция, с использованием лазерного магнитного резонанса для измерения концент-ий радикалов CH_2OH). Получены выражения для констант скорости $k_1 = (3,41 \pm 0,89) \cdot 10^9 T^{1,5} \exp[-(29,93 \pm 1,47) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} / RT] \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и

(А Нф)

X. 1997, № 14

$k_{-1} = (1,20 \pm 0,25) \cdot 10^{12} \cdot \exp[(3,24 \pm 0,44) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} / RT] \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Определено значение теплоты образования радикала CH_2OH : $\Delta_f H_{298}^0(\text{CH}_2\text{OH}) = -16,6 \pm 1,3$ кДж/моль. Библ. 6]. В. В. Винц