

Cl Cl

307915

35-11-VI

1963



Lehr L.L., Lipscomb W.N.  
Inorgan.Chem., 1963, 2, N 5,  
911-917

An LCAO-MO ...

J



1965

VI-4192

/CuCl<sub>5</sub>/<sup>3-</sup> (Ei, Vi)

Hatfield W.E., Bedon H.D., Horner S.M.

Inorgan.Chem., 1965, 4, N8, 1181-84.

Molecular orbital theory for the  
pentachlorocuprate (II) ion.

RX., 1966, 17/21 J

Cu-Hal

$\nu_i$

1987

24 Б111. Частоты валентных колебаний связей медь—галоген. Adams D. M., Lock P. J. Copper—halogen stretching frequencies. «J. Chem. Soc.», 1967, A, № 4, 620—623 (англ.)

Исследованы спектры поглощения в далекой ИК-области ряда галогенпроизводных  $\text{Cu}^{2+}$ :  $[\text{CuX}_4]^{2-}$  (плоский и тетраэдрический),  $[\text{Cu}_2\text{X}_6]^{2-}$ ,  $\text{CsCuX}_3$  и  $\text{M}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Исследованы также комплексы типа  $\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  или  $\text{Br}$ ,  $\text{L}$  — донорный лиганд,  $\text{M}$  — металл). Вал. кол. связи  $\text{Cu}-\text{Cl}$  различных соединений имеют частоты в области  $328-222 \text{ см}^{-1}$ . Диапазоны частот концевых и мостиковых связей  $\text{Cu}-\text{Cl}$  перекрываются, так что их невозможно идентифицировать. Частоты вал. кол. связей  $\text{Cu}-\text{Br}$  лежат в области  $278-168 \text{ см}^{-1}$ . Большое различие значений частот связано с тем, что производные меди име-

x. 1987. 24

ют самые разнообразные структуры. Полагают, что группа  $\text{Si—X}$ ... Si имеет сравнительно низкие частоты вал. кол. связи  $\text{SX}$ . В области частот  $370\text{—}220\text{ см}^{-1}$  не обнаружено полосы, которую можно было бы отнести к вал. кол. «длинной» связи  $\text{C—X}$ . Я. Кимельфельд

Фториды, хлориды, бромиды, иодиды Be, Mg, 1968  
Zn, Cd, Hg, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, <sup>6 7 9</sup>  
H<sub>2</sub>ClBr, H<sub>2</sub>BrI (см. поф. средневавр.)  
(англ. колебатель)

Cylin S. J. Vizi B. VI 6991  
Veszpremi Vegyip. Egyet. Közlem, 1968,  
10 (9) 11(1), 83-9

Mean amplitudes  
effects of vibration  and shrinkage 50  
for some glasses

Aug 24

Oct. 19743 19743 | 1968

Thompson K.R., Carlson K.D.

J. Chem. Phys., 1968, 49, no. 10, 4379-84.

paper

$\nu_9 \div \nu_{12}$

|                               | freq.      | paper no. c.m. |
|-------------------------------|------------|----------------|
| $\nu_9$ (B <sub>2u</sub> )    | —          | 304            |
| $\nu_{10}$ (B <sub>2u</sub> ) | —          | 147            |
| $\nu_{11}$ (B <sub>2u</sub> ) | 416.5 Keri | 447            |
| $\nu_{12}$ (B <sub>2u</sub> ) | —          | 264            |

Ch. Kaptey  
Elm. 24

" Bending Frequencies and Non Dimer Modes in  
the Far-Infrared Spectra of Transition -  
Metal Carbides

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

1969

13 Б236. Колебательный анализ дигидрата хлорида меди. Fifer R. A., Schiffer J. Vibrational analysis of copper chloride dihydrate. «J. Chem. Phys.», 1969, 50, № 1, 21—25 (англ.)

Изучены ИК-спектры ( $1000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ ) ориентированных и неориентированных поликрист. пленок  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и его частично и полностью дейтерированных аналогов в обычном и поляризованном свете при нормальной т-ре и т-ре жидк. азота. Поляризация полос поглощения молекул воды согласуется с известной крист. структурой дигидрата. В случае HOD как при низкой, так и нормальной т-рах наблюдаются нерасщепленные полосы обоих колебаний  $\nu(\text{OH})$  и  $\nu(\text{OD})$ , что опровергает ранее предложенные гипотезы об искажении конфигурации молекул воды в крист. решетке и о существовании двойного минимума потенциальной кривой протона или дейтерия.

Б. В. Рассадин

х. 1969. 13

1969

Cu II - Kropfinger

(25214) Molecular orbital study of the copper(II) chlorides.  
Elder, Eleanor S. (Louisiana State Univ., New Orleans, La.).  
1969, 196 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms, Ann Arbor,  
Mich., Order No. 69-18,524. From *Diss. Abstr. Int. B* 1969,  
30(5), 2067.

SNDC

M.U.

Kh. rep. Jovren

C.A. 1970.72.24

gav  
(Cuc) 4

7  
cipa

(MO) 4

(SnO) 4

C. n.

Ogden J. S., Ricks M. J. -

$\overline{1x} \frac{61}{30} / 1970$

J. Ch. Phys., 1970, 53, 896-903

Cr

Matrix Isolation Studies of Group IV Oxides.

(1) Infrared Spectra and Structures of  $\text{SnO}$ ,  
 $\text{Sn}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}_3\text{O}_3$  and  $\text{Sn}_4\text{O}_4$ .

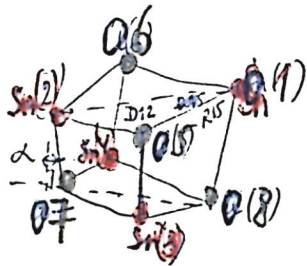
показ 4-го. колло

$\text{Sn}_2\text{O}_2$  -  $V_R$ ,  $\text{Sn}_3\text{O}_3$  -  $D_{3h}$ ,  
 $\text{Sn}_4\text{O}_4$  -  $D_{4h}$  or  $T_d$  symmetry.

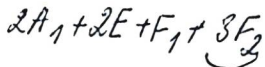
180 граммов, норм. (испр. анализ.

Td.

Дли  $\text{Sn}_4\text{O}_4$  gave spectrum in G & F magnifying cell.



Distorted cubic structure  
(Td).



uk-arrd.

gle - lca. Sn-0

ayna - kuzal

| Grp. M. C.      | Sn <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (V <sub>h</sub> ) | Sn <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (D <sub>3h</sub> ) | Sn <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (Td) |
|-----------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------|
|                 | 80                                               | 86                                                | 59                                  |
| $\frac{L}{L_2}$ | 2,59                                             | 2,86                                              | 1,926                               |
| (Sn-0)          | 2,045                                            | 2,01                                              | 2,14                                |
| $\angle OSnO$   | 80°                                              | 100°                                              | 81,5°                               |
| $\angle SnOSn$  | 100°                                             | 140°                                              | 98°                                 |

(SnO)<sub>4</sub> - Oxyden, Kicks, J. Ch. P., 1970, 53(3)  
 Mogen Id. Cu. M.V. regarded main  $8\frac{1}{2} \times 9\frac{1}{2}$   
 тетраэдр. Sn, соединяет с атомами O, находясь  
 по центру или 3-го лог. above each face.

$\angle OSnO = 81,5^\circ$  дает только недол. искажен  
 от воды, и хотя the "faces" of this  
 distorted cube are not quite planar,  
 this value may be compared with the  
 $\angle OSnO = 80^\circ$ , напряженный газ SnO<sub>2</sub>.  
 Coord.  $\angle OPO$  в  $Pb_4(OH)_4^{4+} = 84^\circ$ .

A<sub>1</sub> -  $\gamma_1$  (Sn-O)

$\gamma_2$  (geom. Sn-Cl-Sn)

E -  $\gamma_3$  - Var.

$\gamma_4$  - geom. (2.13 + 2.24 - 14 - 12 - 23 - 34)

F<sub>1</sub> -  $\gamma_5$  - Var. (15 + 26 + 37 + 48 - 25 - 16 - 38 - 47)

F<sub>2</sub> -  $\gamma_6$  - Var. (15 + 25 + 16 + 26 - 37 - 47 - 38 - 48)

$\gamma_7$  - Var. (18 + 27 - 35 - 46)

$\gamma_8$  - geom. (12 - 34)

4.23  
57-124  
(Calc)

Ogden J.S., Ricks M.J. -

J. Ch. Phys., 1970, 52(1), 352-357

IX  $\frac{61}{30}$

1970

(iv)

Matrix isolation studies of group IV oxides.

(ii) Infrared spectra and structures of

C.H.

$\text{GeO}$ ,  $\text{Ge}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Ge}_3\text{O}_3$ , and  $\text{Ge}_4\text{O}_4$ .

~~(510) - J. Ch. Phys., 1969, 51, 4185~~

Matrix  $\text{GeO}$ ,  $\text{Ge}_2\text{O}_2$  &  $\text{Ge}_3\text{O}_3$  monomers &  $\text{N}_2$  &  $\text{Ar}$  complexes. B  $\text{N}_2$  matrix. 973.4 -  $^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}$



667.0 & 599.0 - ( $\text{Ge}_2^{16}\text{O}_2$ )  
824 & 440  $\text{Ge}_3^{16}\text{O}_3$ .



Ogden, Ricks - J. Ch. Ph, 1970, 2 (1), 352-357

$Ge_4O_4$  - puckered (C<sub>4v</sub>) ring - takes 14 e<sup>-</sup>, no 3A<sub>1</sub> + 4E levels in any  
O<sub>h</sub> or C<sub>4v</sub> symmetry, no 7th member in s.p. sequence.  
see <sup>part</sup> ~~chapter~~ <sup>part</sup>

$$2 \cdot 8 - 6 = 18.$$

|                     | epig. M. ab.<br>(76) | pr<br>Ligum/A <sup>c</sup> |             |
|---------------------|----------------------|----------------------------|-------------|
| Cull                | 3,8                  | 2,30                       | 2,30        |
| Cull <sub>2</sub>   |                      | 2,30                       | 2,30        |
| (Cull) <sub>2</sub> |                      |                            | 2,30        |
| (Cull) <sub>3</sub> | 2,8                  | 1,1                        | 1,1 Kämpfer |
| (Cull) <sub>4</sub> | 1,9                  | -                          | -           |
| (Cull) <sub>5</sub> |                      |                            |             |

$\text{Cu}_3\text{Cl}_3$

v art. 456, XVI - 392

(Cu). 1971

$\text{Cu}_4\text{Cl}_4$

Guido M., Balducci G., Gigli G., Spoliti M.

$\text{Cu}_5\text{Cl}_5$

J. Ch. Ph., 1971, 55 n 9, 4566 - 42

exence  
exp. pm

not. nach,  
in. gne.

"Mass Spectrometric Study of the Vaporization  
of Cuprous Chloride and the Dissociation  
Energy of  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{Cl}_4$ , and  $\text{Cu}_5\text{Cl}_5$ "

1) paper in. russ. paper has full german  
edit Maxwell L. R., Masley V. M. - Phys. Rev.,  
1939, 55, A 238. One nach. num 2.13 Å.

- 2) Тот же эк. исслед. Вильс. Wong, Schomaker, у них как 2,16 Å
- 3) В наст. работе утверждено, что в моле  $(\text{CuCl})_3$  и  $(\text{CuCl})_4$ , по крайней мере, предполагается, что это как и в настоящих  $(\text{CuCl})_3$  и  $(\text{CuCl})_4$ . В связи с этим варьировали  $\alpha$  от 2,05 до 2,16 Å в  $(\text{CuCl})_3$  и от 2,13 до 2,25 Å для  $(\text{CuCl})_4$ .
- 4) Эк. и эк-исслед. (Кентерли и Спринг) полагают, что  $(\text{CuCl})_3$  - плоское кольцо с  $\angle(\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl}) = 150^\circ$  и  $\text{Cu}-\text{Cl}-\text{Cu} = 90^\circ$ . Спринг предполагает для  $(\text{CuCl})_4$  структуру кубической, которую он описывает для  $\text{Sn}_4\text{Cl}_4$  с  $\alpha = 9^\circ$ .
- 5) С этим, а также с кривой  можно сравнить в наст. работе Вильс. эк. образующих из молекул, в которых хорошо согласуются с этим.
- 6) В расчетах по структуре Вильс. эк.  $(\text{CuCl})_3$  и  $(\text{CuCl})_4$  из JANA 7.

CuCl

Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

XVI-1005

1972

- $D_0^\circ$  • / 169514w Dissociation energy of CuCl and Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gaseous molecules. Guido, M.; Gigli, G.; Balducci, G. (Ist. Chim., Univ. Roma, Rome, Italy). *J. Chem. Phys.* 1972, 57(9), 3731-5 (Eng). By using the mass spectrometric and double oven technique, the mols. CuCl(g) and Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(g) were obsd. in the superheated vapors of cuprous chloride. From the study of the various gaseous equil., the atomization energies of CuCl(g) and Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(g),  $D_0^\circ$  (CuCl) =  $90.6 \pm 1.1$  and  $D_0^\circ$  (Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) =  $225.8 \pm 1.1$  kcal/mole, were derived. Polymn. energies of CuCl to dimer, trimer, and tetramer and the energy of formation of Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(g) from trimer and tetramer were also detd.

C.A. 1972. 77 N26

(+1)

\*4-8970

1975

Классификация

 $(CuCl)_n$  $Na_n$  $(D_2, T, \text{группы})$ 

(+1)



18 Б79. Расчет свойств кластеров  $CuCl$  и  $Na$ . Baetzold R. C., Mack R. E. Calculated properties of  $CuCl$  and  $Na$  clusters. «Inorg. Chem.», 1975, 14, № 3, 686—689 (англ.)

Методом СОП МО ЛКАО в валентном приближении ППДП исследовано электронное строение кластеров  $(CuCl)_n$  (I) и  $Na_n$   $n=1-15$  (II). Для II также приведены расчеты расширенным методом Хюккеля. Для каждого  $n$  рассмотрено по несколько типов структур. Рассчитаны энергии связи, потенциалы ионизации, равновесная геометрия, энергии первых переходов. Полученные значения хорошо согласуются с имеющимися эксперим. данными. Наиболее стабильные структуры I не обладают максим. возможными средними координац. числами. При этом для малых кластеров I потенциалы ионизации и энергии переходов больше, а энергии связи меньше, чем для больших. Для II наиболее стабильной найдена линейная геометрия. В. Л. Лебедев

X 1975 N 18

(CuCl)<sub>n</sub>

V \* Y - 8970

[1975]

Bretzold R.C., Mack R.B. -  
Inorg. Chem, 1975, 14, n3, 686-89.

гем?

Calculated properties of CuCl and Na clusters

Научимся. МО вычислены для малых (CuCl)<sub>n</sub>  
и Na<sub>n</sub> кластеров (n=1,...,15) выписаны. И. св-ва,  
пот. иониз., терм. и эн. возб. хорошо соглас. с  
эксп. дан. Эти св-ва совершенно отличны от  
свойств "bulk". Малые кластеры демонстри-  
руют более высокие пот. ион и эн. возб., но более  
низкие эн. св-ва. Вычисленные наиболее

стабильнее параметры не имеют наиболее  
удачное координационное число.

---

Cu X<sub>2</sub>

X = F, Cl

(Cu Cl<sub>2</sub> F<sub>2</sub>)<sup>2</sup>

(Do, кл. кл. X.  
период)

Boca R.

1976

Chem. Zvesti, 1976,  
30(1), 13-20.



III

(all · Cu X, X = F, Cl)

$\text{Cu}_2\text{Cl}_2$

mm. 15145+

1977

Dienstbach F., Emmenegger F.P.,  
Schläpfer C.W. -

Helv. chim. acta, 1977, 60, N7, 2460-70.

"Verdampfung von Kupfer (II) chlorid  
und Struktur des Dampfes untersucht  
mit UV/VIS- und Raman-Spektroskopie"

Методом оптич. спект. учас. губн. напе  $\text{CuCl}_2$   
а газоподобне  $\text{CuCl}_2$  в обл.  $\lambda$ -р. 420-650° в  
кристаллическом  $\text{Cl}_2$  при губн. 0,5-5 атм. Написано,

то с ростом  $T$ -ры равновесие сдвигается в сторону  
мономера  $\text{SiCl}_2$  и при  $T$ -рах  $> 700^\circ$  димер  $\text{Si}_2\text{Cl}_4$   
практически отсутствует. Вычислены конст. дисс. и  
ассоциат. дисс.  $\text{Si}_2\text{Cl}_4$ . Ин. спектры газ.  $\text{Si}_2\text{Cl}_4$   
и  $\text{SiCl}_3\text{Cl}$  и  $\text{SiHCl}_3$  сходны ( $\nu_{\text{max}} \approx 20000 \text{ см}^{-1}$ ), что  
позволяет предположить наличие в  $\text{Si}_2\text{Cl}_4$  хромо-  
форной группы  $\text{SiCl}_3$ . Получен КР-сп. газ.  $\text{SiCl}_2$   
в атмосфере  $\text{Cl}_2$  при  $500-700^\circ$ . Линии, интенсивность  
кот. растет с  $T$ , отнесены к мономеру, а те, интенс. кот.  
падает, - к димеру. Полосы  $\text{Si}_2\text{Cl}_4$  не набл. при  $T > 650^\circ$ .  
Линии 373 и 127 отнесены к  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , что указ. на нелиней-  
ное строение  $\text{SiCl}_2$  (сим.  $C_{2v}$ ). Линии КР 443 и 307 приписаны  
к сим. вал. коп ( $A_1^{(g)}$ ) и  $\nu_1$  и  $\nu_2$  групп  $\text{SiCl}_2$  в  $\text{Si}_2\text{Cl}_4$ , и, может,  
сир.  $\nu_2$   $\text{SiCl}_2$ . Из интенси. Линии КР-сп.  $\text{SiCl}_2$  и  $\text{Si}_2\text{Cl}_4$ .

$\nu_3(A_{1g}) = 165 \text{ см}^{-1}$

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

1979

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

91: 29734g Intramolecular force fields for the water molecules in copper(II) chloride dihydrate and calcium sulfate dihydrate. Eriksson, Anders; Lindgren, Jan (Inst. Chem., Univ. Uppsala, S-751 21 Uppsala, Swed.). *J. Mol. Struct.* 1979, 53(1), 97-102 (Eng). Harmonic intramol. force fields for the water mols. in  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  were calcd. The calcns. are based on earlier IR data on isotopically dil.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HDO}$  and  $\text{D}_2\text{O}$  mols., where anharmonicity corrections were applied to the obsd. wavenos. A linear relationship between the force consts.  $F_r$  and  $F_{rr}$  was found for sym. water mols.

Chem. 1005,

④ ⊠

C.A. 1979, 91, NY

Ually Papatheodorou G. N.,

1979

CuCl<sub>2</sub> Resonance Raman Spectra of metal halide vapor complexes.

(CKP)  
(20306) 10th Materials Research Symposium on Characterization of High temperature, Vapors and Gases.

NBS Special Publication 561.

Volume 1, 1979, 647-694.

● (y Typura)

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

1979

Васин С. К. и др.

$\Delta\text{H}_{\text{aq}}$

Кинетика и механизмы  
гетероген. реакций, Л., 1979,  
97-100.

(см.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; I)

$(CuCl)_2$

$(CuCl)_2$

ик-он.

в матрице

Q/mn. 10836

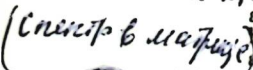
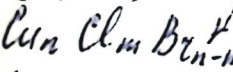
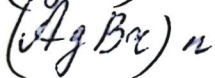
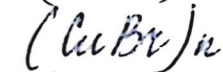
1980

Martin T.P., Schaber H.

J. Chem. Phys., 1980, 73, NP, 3541-46.

number 10836

1980



(+3)  $\otimes$

93: 247634g Matrix-isolated copper and silver halide clusters. Martin, T. P.; Schaber, Helmut (Max-Planck-Inst. Festkoerkerforsch., 7000 Stuttgart, Fed. Rep. Ger.). *J. Chem. Phys.* 1980, 73(8), 3541-6 (Eng). IR absorption spectra are reported for matrix isolated  $(\text{CuCl})_n$ ,  $(\text{CuBr})_n$ ,  $(\text{AgCl})_n$ ,  $(\text{AgBr})_n$  and for mixed clusters with compn.  $\text{Cu}_n \text{Cl}_m \text{Br}_{n-m}$ . Ag halide clusters with  $n = 1$  to 3 are already present in the vapor in equil with the melt. The monomer and dimer forms of the Cu halides could be produced only by using a 2-stage oven to partially dissociate the predominant trimer. The stable configurations and corresponding IR active vibrational frequencies were calculated and compared with expt. The Ag dimers appear to be rhombic with an X-M-X angle differing considerably from  $90^\circ$ . Both the Cu and the Ag halide trimers are deformed 6-rings. The Cu halide tetramer appears to be an 8-ring, not a cube. Larger clusters,  $(\text{MX})_{6,7,8}$ , formed within the matrix at high halide to Ar concns. also appear to have planar structures.

C.A. 1980, 93 n 26

Cu - Cd соедин.

1981

6 Б29. Соотношения между энергиями связи валентных орбиталей и кристаллическими структурами в соединениях меди, серебра, золота, цинка, кадмия и ртути. Tossell J. A., Vaughan D. J. Relationships between valence orbital binding energies and crystal structures in compounds of copper, silver, gold, zinc, cadmium, and mercury. «Inorg. Chem.», 1981, 20, № 10, 3333—3340 (англ.)

Жерми  
свечи

А

(+11)

Методом ССП-Х $\alpha$  рассеянных волн рассчитаны энергии связи валентных МО ряда кластеров, моделирующих кристаллич. структуры хлоридов и сульфидов металлов Cu, Ag, Au, Zn, Cd и Hg. Теор. результаты совместно с известными рентгеноспектральными данными использованы для анализа электронного строения и полиморфизма соответствующих соединений. На основании анализа изменения взаимного расположения *d*-МО металла (М) и *p*-МО лиганда (L) в соединениях сделаны след. выводы: 1) увеличение ионности связи в соединении обуславливает высшие степени окисления атома М; 2) степень окисления М является стабильной,

X. 1982, 19, № 6.

на обороте

если все вакантные  $d$ -орбитали  $M$  лежат по энергиям выше разрыхляющих  $p$ -МО  $L$ ; 3) средние энергии  $d$ -МО  $M$  уменьшаются на 1—2 эВ при увеличении степени окисления  $M$  на 1; 4) степень окисления возрастает при уменьшении разностей энергий  $Md$ - и  $Lp$ -орбиталей для соединений  $Cu$ , при увеличении этой разности для соединений  $Ag$ ,  $Au$  и  $Hg$  и слабо возрастает для соединений  $Zn$  и  $Cd$ ; 5) соединения с 1 вакантной или частично заполненной  $d$ -МО  $M$  могут иметь такие нарушения структуры, которые дестабилизируют  $d$ -МО; 6) соединения с полностью заполненными  $d$ -МО  $M$  и малыми энергетич. расстояниями между  $Md$ - и  $Lp$ -МО реализуются в структурах с координац. числами, соотв-щими максимуму разности энергий между  $Md$ - и  $Lp$ -МО и минимуму орбит. смешивания этих МО. Последний эффект приводит к большим координац. числам в соединениях  $Cu$  и к малым координац. числам в соединениях  $Ag$ ,  $Au$  и  $Hg$ . И. А. Тополь

$Cu$ -3соез.,  $Ag$ -2соез.,  $Au$ -1соез.,  $Zn$ -1соез.,  $Cd$ -1соез.,  $Hg$ -1соез.,  $Cd$ -3соез.,  $Hg$ -3соез.,  $Hg$ -2соез.,  $Hg$ -1соез.

$\text{CuCl}_6^{5-}$

геометрия,  
структура,  
 $\zeta_e, \nu_i$ ,

х. 1983, 19, 14.

1982

4 Б44. Расчет методом  $X\alpha$  — РВ адиабатических потенциальных поверхностей  $\text{Cu}^+$  в решетке хлорида натрия в подпространстве  $a_{1g}$ . Зависимость электронного строения от расстояния медь—хлор. MSX $\alpha$  calculation of adiabatic potential energy surfaces of  $\text{Cu}^+$  in sodium chloride lattice in the  $a_{1g}$  subspace. Incidence of the copper—chlorine distance of the electronic structure. Chermette H., Pedrini C. «J. Chem. Phys.», 1982, 77, № 5, 2460—2465 (англ.)

Методом ССП— $X\alpha$  рассеянных волн рассчитано электронное строение кластера  $\text{CuCl}_6^{5-}$ , моделирующего примесь Cu в NaCl. Крист. окружение кластера с примесью в матрице NaCl учитывалось с использованием модели «погруженного кластера». Электронное строение кластера рассчитывалось для различных величин расстояний Cu—Cl, что позволило построить адиабатич. потенциальные поверхности основного и низших возбужденных состояний кластера, соотв-щие колебанию  $a_{1g}$ . В квазирелятивистском приближении метода  $X\alpha$  — РВ вычислены параметры спин-орбитального взаимодействия для

различных МО, к-рые были затем использованы при построении мультиплетов возбужденных состояний. Показано, что варьирование расстояния  $\text{Cu—Cl}$  вызывает сильные изменения энергетич. спектра МО кластера. Равновесное расстояние  $\text{Cu—Cl}$  для основного состояния составило 3,06 Å, что превышает величину расстояния  $\text{Na—Cl}$  2,8 Å в кристалле  $\text{NaCl}$ . Частота колебаний  $a_{1g}$  в кластере составила 19,54 мэВ, что хорошо согласуется с эксперим. значением 20 мэВ. При вычисленном значении равновесного расстояния  $\text{Cu—Cl}$  рассчитана мультиплетная структура нижних возбужденных состояний примеси  $\text{Cu}$  в  $\text{NaCl}$ , с использованием к-рой интерпретированы эксперим. оптич. спектры эмиссии и поглощения.

И. А. Тополь

$\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$   
 $\text{CuCl}_3^-$

1982

16 Б203. Спектроскопическое исследование комплексов двухвалентной меди, образующихся в системах  $\text{CuCl}_2\text{—MCl}$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ). Уторов Н. П., Бакшин Ю. М., Базов В. П., Гельбштейн А. И. «Координац. химия», 1982, 8, № 4, 489—493

Изучены ИК- и КР-спектры в области  $90\text{—}600\text{ см}^{-1}$  и электронные спектры поглощения (ЭСП) поликрист. комплексов меди, образующихся в системах  $\text{MCl/CuCl}_2=n$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $n=0,25; 0,5; 1; 2; 4; 6; 10; 50$ ). Строение комплексов определено из ИК- и КР-спектров на основе теоретико-группового анализа с уточнением при помощи ЭСП с применением теории МО ЛКАО. Сделан вывод, что в системе  $\text{CuCl}_2\text{—KCl}$  образуются димеры  $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$  симметрии  $\text{C}_s$ . В системах  $\text{MCl/CuCl}_2$   $\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$  при  $n \leq 1$  образуются полимерные цепи  $\text{CuCl}_3^-$ , фрагменты к-рых — ионы  $\text{CuCl}_4^{2-}$  в системах с  $\text{Rb}$  имеют симметрию  $\text{C}_{2v}$ , а в системах с  $\text{Cs}$  при  $n \leq 0,5$  — симметрию  $\text{C}_s$ , а при  $n=1\text{—}2v$ . По-

Vi

ⓧ  
(+3)

X. 1982, 19, № 16.  $\text{CuCl}_4^{2-}$ ,  $\text{CuCl}_3^-$

казано, что в образовании димеров и полимеров большую роль играет  $\pi$ -связывание  $p$ -орбиталей  $\text{Cl}^-$  и  $d$ -орбиталей  $\text{Cu}^{2+}$ , проявляющееся в ЭСП полосами переноса заряда. Большие ( $n \geq 2$ ) добавки  $\text{CsCl}$  приводят к образованию мономерных ионов типа  $\text{CuCl}_4^{2-}$  симметрии  $D_{2d}$ , а добавки  $\text{RbCl}$  — ионов  $\text{CuCl}_5^{3-}$  ( $D_{3h}$ ). Отмечено, что наиболее активными катализаторами р-ции Дикона окисления  $\text{HCl}$  являются солевые композиции  $\text{CuCl}_2\text{—MCl}$ , образующие комплексы с переносом заряда. По резюме



$CuCl$  Van Liere M., DeVore T.C. — (1984)  
 $Cu_2Cl_2$  High Temp. Sci., 1984, 18(3), 185-195  
 $Cu_3Cl_3$  The infrared emission spectrum of copper(I)  
 $CuCl_2$  chloride and copper (II) chloride  $CuCl$  and  $Cu_2Cl_2$   
 $Cu_2Cl_4$  when microwave-discharged  $O_2$  is passed over  
solid  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  наблюдались <sup>ин-</sup>фракционные  
наблюдения, кот. ~~связаны~~ <sup>связаны</sup> можно отнести к  $CuCl$   
 $Cu_2Cl_2$ , и  $Cu_3Cl_3$  "  $Cu_4Cl_4$  Добавление H к этой  
системе suppressed. Флюксую монохроматическую  
и дает флюксую от  $CuCl_2$  и  $Cu_2Cl_4$ .  
Обсуждаются спектр и стр-ра, выводятся

H-207

назван микроб из флоры человека.

495 -  $\text{CuCl}_2$  (-V3)

413 -  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$   $\gamma$  <sup>термост.</sup>  
Cu-Cu

Табл. 1. Набл. ИК-волновое  $\nu$  ( $\text{CuCl}_n$ ) ( $n=1 \div 4$ ).

Vanliere M., Delbre T.C. —  
High Temp. Sci, 1984, 18(3), 185-7

| Молекула                     | Отношение           |                   |                   |
|------------------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
|                              | Сетаро 1972         | Martin, Shaker-Br | Газ. Каст. работа |
| $\text{CuCl}$                |                     | 420               | 409 $\pm 5$       |
| $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$     |                     | 298<br>168        | 318 $\pm 5$       |
| $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$ 350 | 393,5<br>285<br>101 | 394<br>234<br>110 | 396 $\pm 5$       |
| $\text{Cu}_4\text{Cl}_4$     | 324<br>234          | 372 (не отмечено) | 375 $\pm 5$ (?)   |

мош. тап.  
Cu-Cl-Cu } аналогично с Martin, Shaker

396  
234  
354

область  
4000-250  $\text{cm}^{-1}$

Набл. для  $354 \text{ cm}^{-1}$ , но относит. к  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$  и  $\text{Cu}_4\text{Cl}_4$  и не 2/3 от  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$

См. набл. в каст. работе Martin, Shaker, работ. Martin? показаны, но  
мол. Дл. ср-ре  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$ .

По ИК-сп. в работе аналогично  $\text{Cu}$  со ср-ре Дл.  $\text{Cu}-\text{Cl}$   
аналогично  $\nu(\text{e}')_{\text{Cu}-\text{Cl}}$  и  $\nu(\text{e}')_{\text{Cu}-\text{Cu}}$ , но при этом отнесены 396 и 234  
(в  $\text{CuCl}$   $\omega = 409$ , в  $\text{Cu}_2$   $\omega = 266$ ). Тогда  $354 \text{ cm}^{-1}$  можно отнести к  
мол. Дл.  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$  ср-ре, как было сделано Кэмпбеллом - 1957 год.  
Но т.к. нет факт. св-ва  $\text{Cu}-\text{Cl}$  в области ср-ре, предполагая 1-е отнесение

$\text{Cu}_4\text{Cl}_4$

Теперь работ Martin Shaker: возможные факт. ср-ре:  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$  и  $\text{Cu}_4\text{Cl}_4$ .  
Возможно и что и другие, но отбрасываем. Дл.  
Получ. отнес. к  $\text{Cu}_4\text{Cl}_4$  Сетаро - 1972,  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$  и  $\text{Cu}_4\text{Cl}_4$  соотнос. с предполагаемым,  
сравнимым Martin, Shaker факт.  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$  ср-ре. (245 и 247) (не совсем  
отнесены, сделаны м. ш. и показаны 375, отнес. в каст. работе к  
 $\text{Cu}_4\text{Cl}_4$ , предполагают  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$  ср-ре. Показ 354 м.б. тоже  
относится к  $\text{Cu}_4\text{Cl}_4$ . Если так, тогда  $\text{Cu}_4\text{Cl}_4$  факт. 2 разовых  
ср-ре в разрезе (и presumably при высоких темп.), т.к. при  
нагреве оно переходит из факт. молекулы.

$\text{Cu}_2\text{Cl}_2$

1984

Varliere M., Devore T. C.

M. N.,  
коллеж,  
сверхм.  
High Temp. Sci., 1984,  
18, N 3, 185-195.

( Cu Cl; III)



1985



Janssen G. J. M.,  
Nieuwpoort W. C.

meop.  
parietes  
ab initio

Solid State Ionics  
1985, 16, 29-32.



Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

1984

Varliere M., Devore T. C.

M. N., — High Temp. Sci., 1984;  
Уолленер, —  
Селерукт. 18, N3, 185-195.

( Cer. Cer Cl; III)

$[CuCl_4]^{3-}$

1988

7 Б1031. Сопоставление локализованного и делокализованного описаний возбуждений в галогенидах меди. Неэмпирические расчеты кластеров  $CuCl$  и  $CuBr$ . Localized versus delocalized treatments of excitations in cuprous halides. Ab initio calculations on  $CuCl$  and  $CuBr$  clusters. Janssen G. J. M., Nieuwpoort W. C. «Solid State Ionics», 1985, 16: Solid State React. Inorg. Solids. Proc. Int. Symp., Wageningen, Febr. 21—22, 1985, 29—32 (англ.)

теор. расч.

Неэмпирическим методом ССП с отдельным расчетом основного и ионизированных состояний ( $\Delta$ ССП) и методом КВ 1-го порядка выполнены расчеты энергий ионизации кластеров  $[CuCl_4]^{3-}$  и только  $\Delta$ ССП)  $CuBr_4^{3-}$ . При построении КВ 1-го порядка учитывали переходы между 17 валентными МО, имеющими в основном  $Cu\ 3d$  или  $Cl\ 3p$  характер, и 50 низшими виртуальными МО. Включали все однодырочные конфи-

Х. 1986, 19, №4.

гурации с дыркой, локализованной на одной из 17 валентных МО, и дважды-дырочные состояния, полученные путем всех внешних однократных переходов из указанных однодырочных состояний на одну из 50 виртуальных МО. Расстояния  $\text{Cu}-\text{NaI}$  взяты из эксперимента для соотв. кристаллов. Найдено, что учет КВ значительно меняет спектр и улучшает согласие с экспериментом. А. А. Багатурьянц

ова.  
H<sub>2</sub>



1985

Janssen G. J. M.,  
Nieuwpoort W. C.,

Рачет  
зактп.  
отроет.

Phil. Mag., 1985, 135,  
N2, 127-135.





1985

Janssen G. J. M.,  
Nieuwpoort W. C.

рачий  
электр.  
соедин.

Phil. Mag., 1985,  
BSI, n2, 127-135.

(сер.  $[\text{CuCl}_4]^{3-}$ ; III)

$Cu^{2+}Cl_5$

1985

Langfelderová H.,

Boča R., et al.

Стандарты,  
геометр.,  
структ.

Proc. 10th Conf. Coord.  
Chem., Smolenice-Bratis-  
lava, 4-7 June, 1985.

S. l., s. a., 233-238.

( $Cu^{2+}F_5$ ; III)

$\text{CuCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$

1987

21 Б4477. Исследование системы  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}/\text{CuCl}_4^{2-}$ -этанол для запасаания солнечной энергии. A study of the  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}/\text{CuCl}_4^{2-}$ /ethanol system for solar energy storage. Gene Spears L., Spears Larry G., Spears Joycelyn C. «Tex. J. Sci.», 1987, 39, № 1, 23—28 (англ.)

При растворении  $\text{CuCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$  в сп. устанавливается равновесие  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$ , причем прямая р-ция экзотермична и вследствие этого процесс может быть использован для аккумулирования энергии (в частности, солнечной). Уд. теплоемкость 0,1 М р-ра в 88%-ном сп. составляет 4,20 Дж/г·град ( $24^\circ\text{C}$ ). Эн-тальпия гидратации тетраэдрич. комплекса  $\text{CuCl}_4^{2-}$  равна 63,2 кДж/моль. Оценки показывают, что р-р 2,27 М  $\text{CuCl}_2$  в 88%-ном сп. при нагревании от 20 до  $60^\circ\text{C}$  аккумулирует 194 кДж/л (с учетом смещения хим. равновесия и нагревания), что на 16% больше, чем для чистой воды. Преимуществом системы является

Х. 1987, 19, №21

также достаточно низкая т-ра замерзания. Вследствие относительно высокой стоимости компонентов использование данной системы экономически, по-видимому, нецелесообразно, поэтому перспективным является поиск других систем, использующих подобный принцип.

А. Б. Демяшкевич

$\text{CuCl}_4^{2-}$

1988

10 Д133. Расчеты  $\text{CuCl}_4^{2-}$  неэмпирическим методом с учетом всех электронов и методом эффективного основного потенциала. Ab initio all-electron and effective core potential calculations on  $\text{CuCl}_4^{2-}$  / Westbrook J. D., Krogh-Jespersen K. // Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.— 1988.— № 22.— С. 245—255.— Англ.

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в различных двух- и трехэкспоненц. базисах сгруппированных гауссовских ф-ций, а также методом эффективного основного потенциала, с использованием алгоритма Попла — Несбета для расчета систем с открытой оболочкой и с полной оптимизацией геометрии исследовано электронное строение иона  $\text{CuCl}_4^{2-}$  в конформациях с симметрией  $D_{2d}$  и  $D_{4h}$ . Энергия корреляции вычислялась по теории возмущений Меллера — Плессета вто-

М.П.

фр. 1989, N 10

рого и четвертого порядков. Найдено, что оптимальные геометрич. параметры, полученные во всех приближениях с учетом полного числа электронов и в приближении эффективного остоного потенциала, мало отличаются друг от друга. Наиболее стабильной оказалась конформация симметрии  $D_{2d}$  и разность энергий конформаций в метода ССП получилась равной 16—18 ккал/моль, а при учете энергии корреляции 10—12 ккал/моль.

В. А. Корсунов



$\text{CuCl}_4^{2-}$

1988

[ 110: 45161j] Ab initio all-electron and effective core potential calculations on tetrachlorocuprate(2-) ( $\text{CuCl}_4^{2-}$ ). Westbrook, John D.; Krogh-Jespersen, Karsten (Chem. Dep., Rutgers, State Univ., New Brunswick, NJ 08903 USA). *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* 1988, 22, 245-55 (Eng). Structural and energetic results are reported from a series of ab initio calcs. on ground state  $\text{CuCl}_4^{2-}$  in  $D_{2d}$  and  $D_{4h}$  conformations. All-electron Hartree-Fock calcs. including geometry optimization have been carried out with large basis sets reaching triple-zeta valence plus f-function quality. Several ab initio effective core potentials and valence basis sets for Cu and Cl have been tested and evaluated based on comparisons of calcd. results obtained at the Hartree-Fock or correlated (Moller-Plesset perturbation theory) levels with the all-electron and exptl. data. The optimized structural parameters provided by all-electron or effective core potential methods are very similar, but they differ from averaged exptl. data. Thus, the calcd. CuCl bond lengths are typically 0.15-0.20 Å too large; and the ClCuCl bond angle ( $D_{2d}$ ) is 10-15° too small. The square planar ( $D_{4h}$ ) conformation represents a transition state and not a structural min. for  $\text{CuCl}_4^{2-}$ . The energy difference between the two conformations ( $D_{4h}$ - $D_{2d}$ ) is consistently 16-18 kcal/mol at the Hartree-Fock level

no pen.  
no pen

C.A. 1989, 110, N6

but approaches 10–12 kcal/mol at the highest levels of theory applied (UMP4(SDTQ)).

$\text{CuCl}_6^{4-}$

1989

Aramburu J. A.,  
Moreno M.

u. n.

J. chim. phys. et phys.-  
chim. biol. 1989. 86, N 4,  
C. 645-942, 871-879.

(Cell.  $\text{CuCl}_4^{2-}$ ; III)

$CuCl_5^{3-}$

1989

112: 12178h Fluxionality and stereochemistry of 5-coordinate copper(2+) complexes. The potential energy surface and spectroscopic implications, Reinen, Dirk; Atanasov, M. (Fachbereich Chem., Univ. Marburg, 3550 Marburg, Fed. Rep. Ger.). *Chem. Phys.* 1989, 136(1), 27-46 (Eng).  $Cu^{2+}$  ions in five-coordination ( $Cl^-$ ,  $NH_3$ ,  $NCS^-$ , etc.) generally stabilize an elongated square pyramid, which is slightly preferred to a compressed trigonal bipyramid. This stereochem. behavior can be understood by considering the vibronic interaction between the  $A_1$  ground state and the first excited  $E'$  state via the  $e'$  vibrations in  $D_{3h}$  symmetry (pseudo-Jahn-Teller coupling), in combination with an  $E'e'$  interaction (Jahn-Teller coupling in the excited state), leading into the lower  $C_{2v}$  ( $C_{4v}$ ) and  $C_s$  symmetries. The adiabatic ground-state potential surface was calcd. in a semiempirical model on the basis of available spectroscopic data. The min. at the points, which characterize the elongated  $C_{2v}$  ( $C_{4v}$ ) geometry, are rather flat, and can be shifted in any other point of the potential surface by steric ligand and/or geometric packing influences. The  $CuCl_5^{3-}$  square pyramids in  $[Co(NH_3)_6]CuCl_5$  undergo a pseudorotation to (dynamically averaged) trigonal bipyramids at 280 K, with the  $Cl^-$  ligands along the threefold axis remaining fixed in space. In contrast, the nuclear displacements along the  $e'$  coordinates occur in an unrestricted manner above 285 K in case of the  $Cu(NH_2)_5^{2+}$  square pyramids in  $[Cu(NH_2)_5]Br_2$  ("Berry rotation"). The wave functions, g-tensor components and d-d transition energies have been derived as functions of the  $e'$  distortion coordinates, and were explicitly calcd. for the  $CuCl_5^{3-}$  model case.

нмнх.

нтерх.

меп. пает

(H)  
C.A. 1990, 112,  
N 2

Сл 5-

1989

4 Б1033. Нежесткость и стереохимия пятикоординатных комплексов двухвалентной меди. Поверхность потенциальной энергии и спектральные свойства. Fluxionality and stereochemistry of 5-coordinate  $\text{Cu}^{2+}$  complexes. The potential energy surface and spectroscopic implications / Reinen D., Atanasov M. // Chem. Phys. — 1989. — 136, № 1. — С. 27—46. — Англ.

В рамках эффекта ( $E' \times e'$  в возбужденном состоянии) и псевдоэффекта ( $A_1', E'e, D_{3h}$ ) Яна—Теллера проанализированы причины устойчивости пятикоординат. соединений двухвалентной меди с лигандами  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NCS}^-$  в виде удлинённой квадратно-пирамидальной конфигурации. Из полуэмпирич. расчёта адиабатич. Пт в модели углового перекрывания с использованием спектральных данных для указанных систем найдены минимумы, соответствующие  $C_{2v}$  и  $C_{4v}$  геометрии с удлинённой апикальной связью  $\text{Cu}-\text{L}_5$ . Плавный характер адиабатич. Пт свидетельствует о не-

М.П.

х. 1990, № 4

жесткости комплексов, а локализация в одном из минимумов является следствием стерич. эффектов и влияния далеких соседей. Для  $\text{CuCl}_5^-$  в  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{CuCl}_5$  найден эффект псевдовращения  $\text{C}_{2v}(\text{C}_{4v}) \rightarrow D_{3h}$  а для  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$  в  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5\text{Br}_2$  механизм вращения Берри. Для  $\text{CuCl}_5^-$  представлены зависимости изменений волновых ф-ций, компонент  $g$ -тензора и энергий  $d-d$  переходов от величины искажений вдоль  $e'$ -координат.

С. П. Долин



$[\text{CuCl}_3]^-$

1989

спускная  
и чл. 16

/ 112: 204966k Electronic structure, chemical bonding, and coordination properties of tri-coordinated trichlorocuprate  $[\text{CuCl}_3]^-$ . Wang, Xukun; Zhang, Mingjie; Wang, Jitao (Inst. Elementoorg. Chem., Nankai Univ., Tianjin, Peop. Rep. China). *Jiegou Huaxue* 1989, 8(4), 289-93 (Ch). The electronic structure and chem. bonding of  $[\text{CuCl}_3]^-$  were studied by the INDO method. The canonical and localized MO revealed the copper 4p orbitals contributed the most to the chem. bonding while copper 3d orbitals did not participate in the bond formation. According to the at. orbital components of the HOMO and LUMO in  $[\text{CuCl}_3]^-$ , it should prefer dimerization. The reason that  $[\text{CuCl}_3]^-$  can exist as a tricoordinate species is a kind of steric hindrance of bulky partner cation.

C.A. 1990, 112, N22

$Cu_2Cl_2$

Om. 42086

1990

Kölnel Ch.,  
Ahlnicks R.

u.n.

J. Phys. Chem. 1990. 94,  
N 14, c. 5536-5542.

(cell. ●  $Cu_2H_2$ ; III)

$\text{CuCl}_5^{3-}$

1991

116:11367q NDDO study of the electronic structure and geometry of pentachlorocuprate(3-). Atanasov, M.; Reinhold, J. (Inst. Gen. Inorg. Chem., Bulg.). *Dokl. Bulg. Akad. Nauk.* 1991, 44(1), 55-7 (Engl). The electronic ( $E_e$ ), core repulsion ( $E_c$ ), and total energies ( $E_t$ ), and geometry are calcd. of  $\text{CuCl}_5^{3-}$  by the UHF version of the NDDO method. The changes of  $E_{ak}$  and  $E_c$  almost completely cancel each other when the structure changes from trigonal bipyramidal ( $D_{3h}$ ) to square pyramidal ( $C_{4v}$ ) symmetry, leaving  $E_t$  almost unaltered.

структура,  
теор. расч

C. A. 1992, 116, N2

$CuCl_5^{3-}$

1991

3 5 Б1069. Изучение электронного строения и геометрии  $CuCl_5^{3-}$  методом ПДДП. NDDO-study of the electronic structure and geometry of  $CuCl_5^{3-}$  / Atanasov M., Reinhold J. // Докл. Българ. АН.— 1991.— 44, № 4.— С. 55—57.— Англ.

Методом ПДДП со специальной параметризацией для  $3d$  переходных металлов, использованной ранее для квазитетраэдрич. комплекса  $CuCl_4^{2-}$ , и стандартной параметризацией для атомов хлора выполнены расчеты электронного и геометрич. строения комплексного иона  $CuCl_5^{3-}$ . Рассмотрены две предельные геометрич. конфигурации комплекса симметрии  $D_{3h}$  и  $C_{4v}$ , для к-рых проведена полная оптимизация независимых геометрич. параметров ( $R_{eq}$ ,  $R_{ax}$ ) и ( $R_{ter}$ ,  $R_{bas}$ ,  $\alpha$ ), соотв. Помимо равновесной геометрии приведены полные, электронные и осовные энергии. Более низкая электронная энер-



М.П.

X. 1992, N 5

гия соответствует  $C_{4v}$  структуре, тогда как полные энергии практически не отличаются ( $\Delta E \sim 40 \text{ см}^{-1}$ ). Расчеты качественно правильно воспроизводят лишь соотношения между равновесными длинами связей:  $R_{eq} > R_{ax}$  в  $D_{3h}$  структуре и  $R_{ter} > R_{bas}$  в  $C_{4v}$  структуре, однако количеств. расхождения особенно для  $R_{eq}$  в  $D_{3h}$  и  $R_{ter}$  в  $C_{4v}$  структурах очень велики ( $\sim 0,1$  и  $\sim 0,2 \text{ \AA}$ , соответственно). С. П. Долин

$\text{CuCl}_5^{3-}$

1992

10 Б1055, Анализ методом МО ЛКАО вибронной неустойчивости конфигурации тригональной бипирамиды  $\text{CuCl}_5^{3-}$ . Критический анализ модели углового перекрытия в вибронных задачах. MO LCAO analysis of the vibronic instability of the  $\text{CuCl}_5^{3-}$  trigonal bipyramidal configuration. Critical view on the angular overlap model in vibronic problems / Polinger V. Z., Gorinchoi N. N., Bersuker I. B. // Chem. Phys.— 1992.— 159, № 1.— С. 75—87.— Англ.

Обсуждена вибронная природа неустойчивости конфигурации тригон. бипирамиды иона  $\text{CuCl}_5^{3-}$ . Электронные волновые ф-ции, вибронные постоянные и силовые постоянные рассчитаны расширенным методом Хюккеля с самосогласованием по атомным зарядам и конфигурации. Основной вклад в неустойчивость вносит псевдо-янт-теллеровское смешивание трех возбужденных состояний  $E'$ , к-рые в приближении замороженных орбиталей соотносятся с одноэлектронными возбуждениями  $1e' \rightarrow 5a_1'$ ,  $1e' \rightarrow 6a_1'$  и  $1a_1' \rightarrow 6e'$ . Проведено детальное сопоставление с результатами применения модели углового перекрытия.

А. А. Сафонов

М.П.

X. 1992, N10

[CrCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]

1993

Waizumi K., Ohtaki H.,  
et al.

использ.  
расчета  
соединений,  
Do

Comput. Aide el Innova-  
tion New Mater. 2 Proc. Int  
Conf. Exhib. Comput. Appl.,  
Mater. Mol. Sci. Eng. 2nd  
1992 (Pub. 1993), Pt 1, 861-4.

(see [Cr (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>; iii)

$AlCu(O_2)$  [Im. 40251]

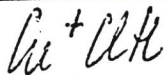
2000

Luning Zhang, Mingpei  
Zhou et al.

Chem. Phys. Lett., 2000,  
325, 444 - 452.

Dioxygen bound  to copper  
and nickel ha tides:

matrix-isolation FTIR and  
DFT studies on  $\text{ClCu}(\text{O}_2)$  and  
 $\text{ClNi}(\text{O}_2)$  molecules.



(DM-40603)

2000



Ahmed M. El-Nahas<sup>†</sup>  
and Kimitake Hirao,

J. Phys. Chem. 2000, A104,

N1, 138-144.

Complexation of  $\text{Li}^+$  and  $\text{Li}^+$   
with  $\text{HX}$  ( $X =$   F, Cl, OH, SH,

$\text{NH}_2$  and  $\text{PH}_2$ ) Molecules by  
B<sup>3</sup>LYP and CCSD(T) Methods

2000

F: ClCuNN

P: 3

133:327065      Matrix-Isolation FTIR Spectroscopic  
and DFT Studies of the XMNN (X=Cl, Br, M=Cu, Ni)  
Molecules.      Chen, Mohua; Zhou, Mingfei; Zhang,  
Luning; Qin, Qizong      Laser Chemistry Institute,  
Fudan University      Shanghai 200433, Peop. Rep.  
China      J. Phys. Chem. A, 104(38), 8627-8631  
(English) 2000.      The ClCuNN, BrCuNN, and  
ClNiNN mols. have been prep'd. and isolated in solid  
argon by co-condensation of the species generated

from 1064 nm laser ablation of copper or nickel halides with N<sub>2</sub>/Ar gas mixts. On the basis of isotopic substituted expts. and d. functional theory calcns., IR absorptions at 2296.3, 2297.8, and 2246.3 cm<sup>-1</sup> are assigned to the N-N stretching vibrations of the linear mols., ClCuNN, BrCuNN, and ClNiNN in solid argon, resp. The binding energies for ClCuNN, BrCuNN, and ClNiNN with respect to MX (M=Cu, Ni, X=Cl, Br) and N<sub>2</sub> were computationally estd. to be 20.4, 18.7, and 18.9 kcal/mol, resp.