

CuNCS

1991

Мусаев Д.П., Харкеев О.П.,
Хоргогчаев. Хемийн. 1991,
17, № 4, с. 548-551.

М.А. Төрөгтсэвжээ иргэдийн үйлдвэр-
лэлд ба хөдөлмөрийн CuNCS и
CuNCS.

Р.А.Х. № 17, 1991, 17 51073

CuNCS

1991

9 Д98. Теоретическое изучение изомерии в молекулах CuCNS и CuNCS / Мусаев Д. Г., Чаркин О. П. // Координац. химия.— 1991.— 17, № 4.— С. 548—551

Неэмпирическим методом МО ЛКАО ССП рассчитаны потенц. поверхности (ПП) изомерных перегруппировок $\text{CuNCS} \leftrightarrow \text{NCSCu}$ (I) и $\text{CuCNS} \leftrightarrow \text{CNSCu}$ (II), соответствующие миграции катиона Cu^+ вокруг аннионов NCS^- и CNS^- . Найдено, что на них имеются два разделенных значительным энергетич. барьером минимума, отвечающих линейной (основной) и циклической (возбужденной) структурам — для перегруппировки I и II. Исследовано влияние природы катиона L^+ на формы ПП перегруппировок $\text{LNCS} \leftrightarrow \text{NCSL}$ и $\text{LCNS} \leftrightarrow \text{CNSL}$, где $\text{L} = \text{Li}$ и Cu . Показано, что замена Li^+ на Cu^+ в целом не меняет формы ПП перегруппировок, а лишь несколько усиливает их миграционную жесткость.

Резюме

М.П.

ср 1991, № 9

Li CH_2^+

[DM. 37225]

1992

Bauschlicher Ch. W., Jr.,
Partridge H.,

(Re) J. Chem. Phys., 1992, 97(10),
7471-7473.

CuCH_4^+

Am. 37084

1992

116:159340w Bonding in the (CuCH_4^+) and carbonyliron
(FeCO^+) cations. Berthier, G.; Cimiraglia, R.; Daoudi, A.
Mestdagh, H.; Rolando, C.; Suard, M. (Inst. Biol. Phys. Chem.
F-75005 Paris, Fr.). THEOCHEM 1992, 86, 43-9 (Eng)
The electronic structures and geometrical parameters of the CuCH_4^+
and FeCO^+ adducts as obsd. in mass spectroscopy expts. for instance
were detd. by means of ab initio LCGO-SCF and perturbation
calculns. These cations are predicted to be stable complexes in which
the bonding between metal and ligand is mainly due to electrostatic
factors, in accordance with previous results for the great majority of
 ML^+ complexes.

См. п. 116, 1992, N 16

См. п. 116, 1992, N 16

(H) FeCO^+

C.A. 1992, 116, N 16

CuCH_4^+

Om. 37084

1992

8Д131. Связи в катионах CuCH_4^+ и FeCO^+ . Bonding in the CuCH_4^+ and FeCO^+ cations / Berthier G., Ciminaglia R., Daoudi A., Mestdagh H., Rolando C., Suard M. // J. Mol. Struct. Theochem.. — 1992. — 254. — С. 43—49. — Англ.

The electronic structures and geometrical parameters of the CuCH_4^+ and FeCO^+ adducts as observed in mass spectroscopy experiments for instance, were determined by means of ab initio LCGO-SCF and perturbation CI calculations. These cations are predicted to be stable complexes in which the bonding between metal and ligand is mainly due to electrostatic factors, in accordance with previous results for the great majority of ML^+ complexes.

М.А.

(4) ☒



ф. 1993, № 8

CCO

1992

Jung G.H.

стабильность
дети. евязь
в основном
своей.

J. Am. Chem. Soc.
1992, 114 (9), 3211-
3213.

(сер.  SeCS; III)

LiCS

1992

Jeung G.H.,

J. Amer. Chem. Soc., 1992, 114,
N9, C-3211-3213.

M.P.

(all. ● Sc CS; III)

Li CO

1992

Feung B.H.,

J. Amer. Chem. Soc., 1992,
M.N. 114, N 9, C-3211 - 3213.

(Am. Sc. Soc.;

III)

ClCuCO

1992

116: 74806c Characterization of matrix-isolated carbonylchlorocopper. IR spectroscopic investigation and ab initio calculation. Plitt, Harald S.; Baer, Michael R.; Ahlrichs, Reinhart; Schnoeckel, Hansgeorg (Inst. Anorg. Chem., LM Muenchen, D-8000 Munich, 2 Germany). *Inorg. Chem.* 1992, 31(3), 463-5 (Eng). Cocondensation of CuCl and CO in an Ar matrix leads to new IR absorptions at ~ 2157 and ~ 362 cm^{-1} , which are assigned to a linear Cl-Cu-CO. Using large-scale ab initio calcns. (CPF, MP2) the CuC distance is predicted to be 181 pm (CPF) and the reaction energy of $\text{CuCl} + \text{CO} \rightarrow \text{ClCu-CO}$ is 155 kJ mol^{-1} exothermic (CPF). Bonding in this complex is discussed. The CuC bond is formed by predominant σ -bonding from C to Cu while $d\pi$ -back-donation from Cu to C plays a minor role.

uk b
mamuse,
Pi, $\Delta_f H^\circ$

ClCuCO ($\Delta_f H^\circ$)

^(A)
C.A. 1992, 116, N8

$\text{Cu}(\text{CO})$

1992

14 Б1251. Идентификация изолированной в матрице молекулы $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$. Исследование методом ИК-спектроскопии и неэмпирический расчет. Characterization of matrix-isolated $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$. IR spectroscopic investigation and ab initio calculation / Plitt Harald S., Bär Michael R., Ahlrichs Reinhart, Schnöckel Hansgeorg // Inorg. Chem.— 1992.— 31, № 3.— С. 463—465.— Англ.

Измерены ИК-спектры поглощения продуктов соконденсации мономерных молекул CuCl и CO в аргоновой матрице. Наблюдались новые полосы поглощения отнесенные к линейным молекулам $\text{ClCu}(\text{CO})$: $^{35,37}\text{ClCu}(\text{CO})$ ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) — 2156,5 (ν_{CO}), 361,6/356,1 (ν_{ClCuCO}) (дублет связан с естественным изотопным составом хлора); $\text{ClCu}(\text{CO})$ ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}$) — 2107,4 и 358,7/353,9; $\text{ClCu}(\text{CO})$ ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}$) — 2107,8 и 355,8/350,0 cm^{-1} . Выполнен анализ нормальных координат и рассчитано силовое поле молекулы $\text{ClCu}(\text{CO})$ со след. значениями параметров (в мдин/А): $f(\text{CuCl})=2,34$; $f(\text{CuC})=2,35$; $f(\text{CO})=18,59$; $f(\text{CuCl}/\text{CuC})=0,1$; $f(\text{CuC}/\text{CO})=0,5$, $f(\text{CuCl}/\text{CO})=0$. Методами функционала связанных электронных пар (СЭП) с

М.П.

Х. 1992, № 14

использованием широкого базисного набора ф-ций и релятивистского псевдопотенциала на атоме меди и теории Мёллера — Плессета 2-го порядка с различными наборами базисных ф-ций (МП2) выполнены неэмпирич. расчеты молекул CuCl , CO , $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$, $\text{Cu}(\text{OC})\text{Cl}$. Вычисленные геометрич. параметры (в Å, метод СЭП) и частоты колебаний (в см^{-1} , метод МП2 в суженном базисе, в скобках даны относит. интенсивности соотв-щих полос в ИК-спектре) $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}$: $R(\text{Cu}-\text{Cl})=2,070$; $R(\text{Cu}-\text{C})=1,807$; $R(\text{C}-\text{O})=1,128$ (приведены также результаты расчетов двумя др. методами); $\nu(\text{П})=103$ (2), $\nu(\Sigma^+)=389$ (12), $\nu(\text{П})=442$ (<1), $\nu(\Sigma^+)=580$ (3), $\nu(\Sigma^+)=2144$ (100) (аналогичные данные приведены для изомера $\text{Cu}(\text{OC})\text{Cl}$). Энергии р-ции образования, рассчитанные методом СЭП, составляют: $\text{CuCl} + \text{CO} \rightarrow \text{Cu}(\text{CO})\text{Cl} + 155,2$ кДж/моль, $\text{CuCl} + \text{CO} \rightarrow \text{Cu}(\text{OC})\text{Cl} + 49,3$ кДж/моль. Координация карбонильной группы осуществляется, следовательно, через атом углерода. Обсужден характер связи $\text{Cu}-\text{C}$.

В. М. Ковба

Cu CH_3

1992

Sodupe M., Bauschlicher
Ch. W., Jr. et al.

u. n. Chem. Phys. Lett. 1992.
189, n 3. C. 266-272.

( CuCO^+ ; III)

C_4H_3

1992

v_1 par v_{11}

Goedtype M;

Bauschlicher C. W.,
et al

Chem. Phys. Lett.

1992, 189, (3) 266-72

see $C_4 CO^+$ (II)

CuCO^+

1992

116: 138810j The calculation of the vibrational frequencies of copper carbonyl ion(1+), nickel carbonyl, and methylcopper (CuCO^+ , NiCO , and CuCH_3). Sodupe, M.; Bauschlicher, Charles W., Jr.; Lee, Timothy J. (Ames Res. Cent., NASA, Moffett Field, CA 94035 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1992, 189(3), 266-72 (Eng). The vibrational frequencies of CuCO^+ , NiCO , and CuCH_3 were computed at both the self-consistent-field (SCF) and coupled-cluster singles and doubles, with a perturbational est. of the triples (CCSD(T)), levels of theory. Overall the SCF frequencies are in qual. agreement with the CCSD(T) results. The calcns. show that the frequencies for the electrostatically bound CuCO^+ are quite different from the datively bound NiCO . The CCSD(T) calcns. support a previous suggestion that the CH stretches in CuCH_3 have been misassigned.

(Vi, parent)

(+2)

NiCO , CuCH_3

C.A. 1992, 116, N 14

CuCO^+

1992

- 21 Б1119. Расчет колебательных частот CuCO^+ , NiCO и CuCH_3 . The calculation of the vibrational frequencies of CuCO^+ , NiCO and CuCH_3 /Sodupe M., Bauschlicher Charles W. (Jr), Lee Timothy J. //Chem. Phys. Lett .—1992 .—189 ,№ 3 .—С. 266—272 .—Англ.

Методом ССП и методом связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений и с пертурбац. оценкой трехкратных возбуждений рассчитаны колебат. частоты иона CuCO^+ и молекул NiCO и CuCH_3 . Найдено, что частоты электростатически связанного иона CuCO^+ существенно отличаются от частот молекулы NiCO с дативной связью. Подтверждено высказанное ранее предположение об ошибочности эксперим. отнесения вал. кол. C—H в CuCH_3 . Отмечено, что в целом частоты метода ССП качественно согласуются с частотами метода связанных кластеров. Библ. 36.

А. А. Сафонов

М.А.

(42)

X. 1993, N 21

CuCO^+

1992

8Д88. Расчет колебательных частот CuCO^+ , NiCO и CuCH_3 . The calculation of the vibrational frequencies of CuCO^+ , NiCO and CuCH_3 / Sodupe M., Bauschlicher Charles W. (Jr), Lee Timothy J. // Chem. Phys. Lett.. — 1992. — 189, № 3. — С. 266—272. — Англ.

The vibrational frequencies of CuCO^+ , NiCO and CuCH_3 are computed at both the self-consistent-field (SCF) and coupled-cluster singles and doubles, with a perturbational estimate of the triples (CCSD (T)), levels of theory. Overall the SCF frequencies are in qualitative agreement with the CCSD (T) results. The calculations show that the frequencies for the electrostatically bound CuCO^+ are quite different from the datively bound NiCO . The CCSD (T) calculations support a previous suggestion that the C—H stretches in CuCH_3 , have been misassigned.

М.П.

(+2) 17



ф. 1993, N 8

$\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{NH}_3)_2$

1993

(UK, CKP)

120: 147456h A vibrational spectroscopic study of diammine diisocyanatocopper(II), $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{NH}_3)_2$. Edwards, H. G. M.; Lewis, I. R.; Webb, N. (Chemistry and Chemical Technology, University of Bradford, Richmond Road, Bradford West Yorkshire, UK BD7 1DP). *J. Mol. Struct.* 1993, 301(1-3), 73-80 (Eng). The IR and Raman spectra of $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{NH}_3)_2$ are reported and comparisons made with the vibrational spectrum of $\text{Zn}(\text{NCO})_2(\text{NH}_3)_2$. Skeletal vibrational assignments were made which are consistent with a trans-planar configuration and centrosym. D_{2h} symmetry. There is no spectroscopic evidence for bridging cyanate ligands, in contrast with previous exptl. reports.

C.A. 1994, 120, N12

CuCO

1993

Fournier Rene.

J. Chem. Phys. 1993,
99 (3), 1801 - 15.

теор.
расчёт
энергии
связи,
структурн.
параметры

●
(ср. ScCO ; III)

CrCO

1993

Fournier Rene.

угловая
структура
в основном
соед., энергия
связи Me-Co
(теор. расчёт)

J. Chem. Phys. 1993,
98 (10), 8041-50.

● (соед. CrCO; III)

1993

118: 220124p Binding and isomerization energies for the copper/cyanide (Cu/CN) and Cu(I)CN interactions. Garcia Cuesta, I.; Sanchez de Meras, A.; Nebot Gil, I. (Dep. Quim. Fis., Univ. Valencia, Dr. Moliner, 50, Burjassot, Valencia, Spain 46100). Chem. Phys. 1993, 170(1), 1-9 (Eng). Binding and isomerization energies of the CuCN, CuNC, CuCN⁺, and CuNC⁺ systems were investigated by means of a multireference CI perturbatively selected, MRCI-PS approach. The inclusion of the main dynamical correlation effects are evaluated. The binding energies for CuCN and CuNC are 4.37 and 4.03 eV; resp., and those for CuCN⁺ and CuNC⁺ are 0.03 and 1.61 eV. Calcd. isomerization energies are 7.86 and 33.93 kcal/mol for CuCN and Cu(I)CN isomerizations, resp.

meopem

sacrem

cmlykmyar

cmabedek

cmlykmyar

C. A. 1993, 118, v 22

1993

F: Cu*HCN

P: 3

7Б179. Квантово-химическое исследование комплексов HCN-Cu и HNC-Cu в газовой фазе. Quantum chemical investigation of HCN-Cu and HNC-Cu gas phase complexes / Hunstock E., Muller B., Stach J., Reinhold J. // J. Mol. Struct. Theochem. - 1993. - 101, N 3. - С. 265-269. - Англ.

Р.Ж.Х. N 7, 1996.

HCuCO

1994

/ 17 Б1105. Неэмпирическое исследование HCuCO. An ab initio study of HCuCO / Bauschlicher Charles W. (Jr) // Chem. Phys. Lett. .— 1994 .— 229 , № 6 .— С. 577—580 .— Англ.

Методом связанных кластеров с учетом одно- и двукратных, а также частично трехкратных возбуждений и использованием расширенных базисов гауссова типа исследовано соедин. HCuCO (I). Показано, что I имеет линейную структуру, в отличие от CuCO, и связь Cu—CO в I более прочная, чем в CuCO. Н. С.

М.П.

Х. 1995, N 17

LuCO

1994

ab initio
vacuum empty;
Do, Pi

120: 173901u An ab initio study of CuCO. Bauschlicher, Charles W., Jr. (Ames Res. Cent., NASA, Moffett Field, CA 94035 USA). *J. Chem. Phys.* 1994, 100(2), 1215-18 (Eng). Modified coupled-pair, functional (MCPF) calcns. and coupled cluster singles and doubles calcns., which include a perturbational est. of the connected triples [CCSD(T)], yielded a bent structure for CuCO, thus, supporting the prediction of a nonlinear structure based on d.-function (DF) calcns. In the present work, the best est. for the binding energy is 4.9 ± 1.4 kcal/mol; this is in better agreement with expt. (6.0 ± 1.2 kcal/mol) than the DF approach, which yielded a value (19.6 kcal/mol) significantly larger than expt. Vibrational frequencies were also calcd.

C.A. 1994, 120, N14

CuCO

1994

120: 253924u Relativistic effects in gold chemistry. V. Group IB dipole polarizabilities and weak bonding in monocarbonyl compounds. Schwerdtfeger, Peter; Bowmaker, Graham A. (Dep. Chem., Univ. Auckland, Auckland, N. Z.). *J. Chem. Phys.* 1994, 100(6), 4487-97 (Eng). Hartree-Fock and Moeller-Plesset second-order (MP2) calcns. were done to study the the stability and structure of open-shell Group IB monocarbonyl compds. MCO (M = Cu, Ag, and Au). AgCO was calcd. to be a very weakly bound mol. with a dissocn. energy of less than 1 kJ/mol; this casts some doubt on the previously reported identification of this species in matrix-isolation studies. AuCO is stable only if relativistic effect are included, which explains the recently obsd. anomaly in the strength of the metal-CO interaction within the Group IB series. The metal-carbonyl interactions in CuCO and AuCO are relatively weak, with dissocn. energies of about 30 kJ/mol, and can be best described as a combination of dispersion, donor-acceptor (charge-transfer), and repulsive interactions. The MP2 Cu-CO dissocn. energy of 32 kJ/mol is in good agreement with the estd. exptl. value of 23 ± 6 kJ/mol. At the highest level of theory, AuCO possesses a bent geometry with a bond angle of 151° at the MP2 level, but this

смагнати Н. 4
спружнупа,
миср. 12.11.11

Δ
(72)



AgCO, AuCO

C. A. 1994, 120, N 20

arrangement lies only 2 kJ/mol below the linear structure. The basis-set superposition error and the role of metal f -functions are discussed. Dipole polarizabilities were calcd. for the Group IB elements at various levels of electron correlation in order to discuss dispersion interactions. These were found to be very sensitive to relativistic and electron-correlation effects. For the neutral gold atom, relativistic effects on the dipole polarizability became comparable to electron-correlation contributions. The multielectron, adjusted Group IB pseudopotentials gave reliable results for the at. and mol. properties discussed.

1995

F: CuCO

P: 3

11B196. Пригодность гибридного приближения метода самосогласованного поля для изучения комплексов переходных металлов. NiCO и CuCO как пример. Validation of self-consistent hybrid approaches for the study of transition metal complexes. NiCO and CuCO as case studies / Barone V. // Chem. Phys. Lett. - 1995. - 233, N 1 - 2. - С. 129-133. - Англ. Обсуждены перспективы использования неэмпирич. квантово-хим. расчетов в приближении метода функционала плотности с использованием обменной поправки Бекке и корреляц. функционала Ли-Янга-Парра (B3LYP) для расчета структур, энергий связи и гармонич. силовых полей комплексов переходных металлов. Приведены результаты расчетов комплексов NiCO и CuCO. Показано, что использованное приближение имеет более высокую точность по сравнению с традиционно используемыми расчетами выходящими за пределы приближения ХФ. В случае учета суперпозиц. ошибки базисов

Х. 1996, N 11

рассчитанные методом ВЗЛУР значения энергий связи хорошо
согласуются с эксперим. данными. Библ. 35.



F: CuCO

P: 3

1995

5B144. Исследование строения, термохимии и магнитных свойств бинарных карбониллов меди методом функционала плотности. Structure, thermochemistry, and magnetic properties of binary copper carbonyls by a density-functional approach / Barone V. // J. Phys. Chem. - 1995. 99, N 30. - С. 11659-11666. - Англ.

Методом функционала плотности в расширенных базисах с использованием различных функционалов рассчитана равновесная геометрия, энергии связи и константы сверхтонкого расщепления для $\text{Cu}(\text{CO})[\text{x}]$, $\text{x}=1-3$. Для $\text{x}=1$ наиболее выгодна линейная структура с барьером инверсии около 15 кДж/моль, однако константы для линейной и изогнутой форм близки друг к другу. В согласии с экспериментом присоединение второй группы СО приводит к линейной системе $\{2\}'\text{ТН}'$ с почти нулевым расщеплением. В случае $\text{x}=3$ с плоской треугольной структурой природа связи не изменяется. Показано, что для получения правильных энергий связи недостаточно учитывать градиентные поправки, а нужно включать и энергии хартри-фоковского обмена. Библ 72.

P. Ж. Х. NS, 1996

F: Cu(CO)₃

P: 3

1995

5Б144. Исследование строения, термохимии и магнитных свойств бинарных карбониллов меди методом функционала плотности. Structure thermochemistry, and magnetic properties of binary copper carbonyls by a density-functional approach / Barone V. // J. Phys. Chem. - 1995. 99, N 30. - С 11659-11666. - Англ.

Методом функционала плотности в расширенных базисах с использованием различных функционалов рассчитана равновесная геометрия, энергии связи и константы сверхтонкого расщепления для Cu(CO)[x], x=1-3. Для x=1 наиболее выгодна линейная структура с барьером инверсии около 15 кДж/моль, однако константы для линейной и изогнутой форм близки друг к другу. В согласии с экспериментом присоединение второй группы СС приводит к линейной системе {2}'ПН' с почти нулевым расщеплением. В случае x=3 с плоской треугольной структурой природа связи не изменяется. Показано, что для получения правильных энергий связи недостаточно учитывать градиентные поправки, а нужно включать и энергии хартри-фоковского обмена. Библ 72.

Р.Ж.Х. NS, 1996

1995

№ 5 Б144. Исследование строения, термохимии и магнитных свойств бинарных карбониллов меди методом функционала плотности. Structure, thermochemistry, and magnetic properties of binary copper carbonyls by a density-functional approach / Barone V. // J. Phys. Chem. — 1995. — 99, № 30. — С. 11659—11666. — Англ.

Методом функционала плотности в расширенных базах с использованием различных функционалов рассчитана равновесная геометрия, энергии связи и константы сверхтонкого расщепления для $\text{Cu}(\text{CO})_x$, $x=1-3$. Для $x=1$ наиболее выгодна линейная структура с барьером инверсии около 15 кДж/моль, однако константы для линейной и изогнутой форм близки друг к другу. В согласии с экспериментом присоединение второй группы СО приводит к линейной системе $^2\Pi$ с почти нулевым расщеплением. В случае $x=3$ с плоской треугольной структурой природа связи не изменяется. Показано, что для получения правильных энергий связи недостаточно учитывать градиентные поправки, а нужно включать и энергии хартри-фоковского обмена. Библ. 72. Н. Л.

$\text{Cu}(\text{CO})$
 $\text{Cu}(\text{CO})_2$
 $\text{Cu}(\text{CO})_3$

М.Л.

Х. 1996, № 5

F: Cu(CO)₂

P: 3

1995

5Б144. Исследование строения, термохимии и магнитных свойств бинарных карбониллов меди методом функционала плотности. Structure thermochemistry, and magnetic properties of binary copper carbonyls by a density-functional approach / Barone V. // J. Phys. Chem. - 1995. 99, N 30. - С 11659-11666. - Англ.

Методом функционала плотности в расширенных базисах с использованием различных функционалов рассчитана равновесная геометрия, энергии связи и константы сверхтонкого расщепления для Cu(CO)_x, x=1-3. Для x=1 наиболее выгодна линейная структура с барьером инверсии около 15 кДж/моль, однако константы для линейной и изогнутой форм близки друг к другу. В согласии с экспериментом присоединение второй группы СО приводит к линейной системе {2}ТН' с почти нулевым расщеплением. В случае x=3 с плоской треугольной структурой природа связи не изменяется. Показано, что для получения правильных энергий связи недостаточно учитывать градиентные поправки, а нужно включать и энергии хартри-фоковского обмена. Библи 72.

Р.Ж.Х. NS, 1996



cm-ра, теп-
 ил чешу,
 меоп. пакет

C.A. 1995, 123, N4.

1995

123: 41298e Structure, Thermochemistry, and Magnetic Properties of Binary Copper Carbonyls by a Density-Functional Approach. Barone, Vincenzo (Dipartimento di Chimica, Università Federico II, I-80134 Naples, Italy). *J. Phys. Chem.* 1995, 99(30), 11659-66 (Eng). The structure, binding energy, and hyperfine coupling consts. of mononuclear copper carbonyls $(\text{Cu}(\text{CO})_n, n = 1-3)$ have been studied using extended basis sets with a no. of different d. functionals. In the case of CuCO , all the methods agree in forecasting a bent equil. structure with a significant barrier to linearity ($\approx 15 \text{ kJ mol}^{-1}$). Hyperfine coupling consts. computed for bent and linear structures are very similar, thus ruling out the need for a linear structure to explain the ESR spectrum. In agreement with exptl. data, addn. of a second CO mol. leads to a $^2\Pi$ linear complex with vanishingly small hyperfine splittings but enhanced stability due to the redn. of two-orbital three-electron repulsive interactions. The bond pattern then remains essentially the same in $\text{Cu}(\text{CO})_3$, which assumes a planar trigonal equil. structure. From a quant. point of view, local d. functionals give extremely high binding energies and also generalized gradient corrections are not sufficient to completely rectify matters. Introduction of some Hartree-Fock exchange in the functional delivers a further significant improvement, approaching the accuracy of the most refined post Hartree-Fock computations. Purposely tailored basis sets are also introduced which are small enough to be used in mol. computations but are essentially free from basis set superposition error.

CuCN
CuNC

1995

122: 248824y Theoretical study of species formed by I_A and I_B metals or ions and a CN ligand. Bouslama, Lotfi; Daoudi, Abdelali; Mestdagh, Helene; Rolando, Christian; Suard, Michele (Dep. Chim., Ecole Normale Supérieure, 75231 Paris, Fr.). *J. Mol. Struct.* 1995, 330, 187-90 (Eng). Multireference second-order perturbation calcns. have been carried out for copper and sodium complexes involving one CN ligand. Neutral compds. are strongly linked, cyanides M-CN being more stable than isocyanides M-NC (M = Cu, Na) as in the case of the pair HCN/HNC. Cations are much less strongly linked, Cu-NC⁺ being predicted to be the only system having a fairly bound structure, at variance with the dominance of the cyanide form in the HCN⁺/HNC⁺ pair.

(стабильнее)

NaCN, NaNC

(1) 17

C.A. 1995, 122, N 20

field

(IM. 38280)

1995

Carlo Adamo, Francesco Lelj

meop. paper

CMP-Mr, J. Chem. Phys., 1995,

Do 103 (24), 10805 - 10813.

A hybrid density functional
study of the first-row
transition-metal monocarbo
nyls.

F: CuC₂H₄

P: 3

1995

5Б139. Теоретическое исследование связывания аммиака, монооксида углерода и этилена с атомом, димером и тримером меди. Theoretical study of the bonding of ammonia, carbon monoxide, and ethylene, to copper atom dimer, and trimer / Fournier R. // J. Chem. Phys. - 1995. - 102, N 13. - С. 5396-5407. - Англ.

Методом функционала плотности в варианте Кона-Шэма исследованы ассоциативные комплексы Cu[x]-A, x=1-3, A=NH[3], CO, C[2]H[4]. Рассмотрены структуры с координацией лигандов к одному-трем атомам Cu одновременно. Приведена равновесная геометрия, колебательные частоты. Для всех случаев наиболее стабильными найдены однокоординированные структуры, однако для Cu[3]CO и Cu[3]C[2]H[4] структуры с координацией к двум атомам Cu лишь на несколько ккал/моль выше по энергии. Вклад релаксации геометрии Cu[3] изменяется от 0 до 3,4 ккал/моль. Для всех лигандов в согласии с эксперим. данными энергия связи увеличивается с ростом x. Обсуждена природа связи и сдвиги колебательных частот при комплексообразовании.

P. Ж. Х. N 5, 1996

F: CuCO

P: 3

1995

5B139. Теоретическое исследование связывания аммиака, монооксида углерода и этилена с атомом, димером и тримером меди. Theoretical study of the bonding of ammonia, carbon monoxide, and ethylene, to copper atom dimer, and trimer / Fournier R. // J. Chem. Phys. - 1995. - 102, N 13. - С. 5396-5407. - Англ.

Методом функционала плотности в варианте Кона-Шэма исследованы ассоциативные комплексы $\text{Cu}[x]\text{-A}$, $x=1-3$, $\text{A}=\text{NH}[3]$, CO , $\text{C}[2]\text{H}[4]$. Рассмотрены структуры с координацией лигандов к одному-трем атомам Cu одновременно. Приведена равновесная геометрия, колебательные частоты. Для всех случаев наиболее стабильными найдены однокоординированные структуры, однако для $\text{Cu}[3]\text{CO}$ и $\text{Cu}[3]\text{C}[2]\text{H}[4]$ структуры с координацией к двум атомам Cu лишь на несколько ккал/моль выше по энергии. Вклад релаксации геометрии $\text{Cu}[3]$ изменяется от 0 до 3,4 ккал/моль. Для всех лигандов в согласии с эксперим. данными энергия связи увеличивается с ростом x . Обсуждена природа связи и сдвиги колебательных частот при комплексообразовании.

Р.Ж.Х. - №5, 1996

1995

F: Cu₂CO

P: 3

5B139. Теоретическое исследование связывания аммиака, монооксида углерода и этилена с атомом, димером и тримером меди. Theoretical study of the bonding of ammonia, carbon monoxide, and ethylene, to copper atom, dimer, and trimer / Fournier R. // J. Chem. Phys. - 1995. - 102, N 13. - С. 5396-5407. - Англ.

Методом функционала плотности в варианте Кона-Шэма исследованы ассоциативные комплексы Cu[x]-A, x=1-3, A=NH[3], CO, C[2]H[4]. Рассмотрены структуры с координацией лигандов к одному-трем атомам Cu одновременно. Приведена равновесная геометрия, колебательные частоты. Для всех случаев наиболее стабильными найдены однокоординированные структуры, однако для Cu[3]CO и Cu[3]C[2]H[4] структуры с координацией к двум атомам Cu лишь на несколько ккал/моль выше по энергии. Вклад релаксации геометрии Cu[3] изменяется от 0 до 3,4 ккал/моль. Для всех лигандов в согласии с эксперим. данными энергия связи увеличивается с ростом x. Обсуждена природа связи и сдвиги колебательных частот при комплексообразовании.

P. J. X. NS, 1996

1995

F: Cu₃CO

P: 3

5B139. Теоретическое исследование связывания аммиака, монооксида углерода и этилена с атомом, димером и тримером меди. Theoretical study of the bonding of ammonia, carbon monoxide, and ethylene, to copper atom, dimer, and trimer / Fournier R. // J. Chem. Phys. - 1995. - 102, N 13. - С. 5396-5407. - Англ.

Методом функционала плотности в варианте Кона-Шэма исследованы ассоциативные комплексы Cu[x]-A, x=1-3, A=NH[3], CO, C[2]H[4]. Рассмотрены структуры с координацией лигандов к одному-трем атомам С одновременно. Приведена равновесная геометрия, колебательные частоты. Для всех случаев наиболее стабильными найдены однокоординированные структуры, однако для Cu[3]CO и Cu[3]C[2]H[4] структуры с координацией к двум атомам Си лишь на несколько ккал/моль выше по энергии. Вклад релаксации геометрии Cu[3] изменяется от 0 до 3,4 ккал/моль. Для всех лигандов в согласии с эксперим. данными энергия связи увеличивается с ростом x. Обсуждена природа связи и сдвиги колебательных частот при комплексообразовании.

P.Ж.Х. NS, 1996

$\text{Li}(\text{CO})_x^+$

[Dm. 37953]

1995

(X=1-4)

Значение
числа,
масс-
спектр.

Franc Meyer, Yu-Min Chen,
Armentrout * P.B.,

J. Am. Chem. Soc.,
1995, 117, 4071-4081.

Sequential



Bond Energies

eg $Pu(CO)_x^+$ and $Ag(CO)_x^+$ ($x=1-4$)



1995.

Holthaeuser M.C.

Mohr M. et al.

Chem. Phys. Lett. 1995,

240 (4), 245-52.

мод.
расчёт
теоретический
обзор



CaCS_2

1995

Jung Gwang - H.

гласна
св. 830,
свабодны,
всесторонне

Chem. Phys. Lett.
1995, 237 (1, 2),
65-71.



(cell, CaCS_2 ; III)

CaCO_3

1995

Yung Gwang-Hi.

Серабиева. Chem. Phys. Lett.

⁴
сферический.

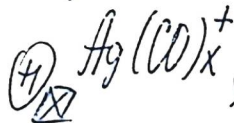
1995, 232(4), 319-
327.

(сфер. CaCO_3 ; III)



$$x = 1 \div 4$$

Helpful
check



$$x = 1 \div 4$$

C. A. 1995, 122, N18

1995

122: 223385t Sequential Bond Energies of $\text{Cu}(\text{CO})_x^+$ and $\text{Ag}(\text{CO})_x^+$ ($x = 1-4$). Meyer, Franc; Chen, Yu-Min; Armentrout, P. B. (Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, UT 84112 USA). *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117(14), 4071-81 (Eng). The sequential bond energies of $\text{Cu}(\text{CO})_x^+$ and $\text{Ag}(\text{CO})_x^+$ ($x = 1-4$) are detd. by collision-induced dissocn. in a guided ion beam tandem mass spectrometer. Values (in eV) for the 0 K $(\text{CO})_{x-1}\text{Cu}^+-\text{CO}$ bond energies are found to be 1.54 ± 0.07 , 1.78 ± 0.03 , 0.78 ± 0.04 , and 0.55 ± 0.03 for $x = 1-4$, resp., while those for $(\text{CO})_{x-1}\text{Ag}^+-\text{CO}$ are detd. to be 0.92 ± 0.05 , 1.13 ± 0.04 , 0.57 ± 0.08 , and $0.47^+ (+0.19, -0.04)$ for $x = 1-4$, resp. The energies for loss of one CO from the mono- and dicarbonyls of both metal ions disagree with one set of theor. values, but those for $\text{Ag}(\text{CO})_x^+$ ($x = 1-3$) are in excellent agreement with more recent theor. predictions and help verify the trends in stability found for these complexes in recent synthetic studies. Trends in bond dissocn. energies with increasing ligation are discussed for both systems and compared to those for isoelectronic $\text{Ni}(\text{CO})_x$ and $\text{Co}(\text{CO})_x^-$ complexes.

ClAuCO

1996

21 Б147. Стабильность карбонильных комплексов Cl-M-CO элементов 11 группы ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$). Stability of group 11 carbonyl complexes Cl-M-CO ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) / Antes I., Dapprich S., Frenking G., Schwerdtfeger P. // Inorg. Chem. — 1996. — 35, № 7. — С. 2089—2096. — Англ. Место хранения ГПНТБ

Обсуждены электронное строение и стабильность карбонильных комплексов хлоридов ClMCO ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$). Проведены неэмпирич. расчеты (ХФ + МП2) этих систем с учетом корреляц. эффектов и с использованием релятивистских и нерелятивистских псевдопотенциалов для атомов металла. Рассчитаны структурные характеристики и частоты колебаний. Показано, что учет релятивистских поправок значительно увеличивает энергию диссоциации ClAu-CO . Установлено хорошее совпадение рассчитанных и эксперим. данных. Отмечено, что вклад d- и p-АО атома металла в связывающие МО по отношению к взаимодействию металл—лиганд весьма существен, в отличие от оценок, полученных из мёссбауэровских спектров. Обсуждены значения градиента электрического поля. Отмечено, что эти величины сильно зависят от корреляц. эффектов. И. В. Станкевич

Электрон.
строение,
стабильность

(+2) Δ

Х 1996, N 24.

ClAgCO, ClAuCO

CuCO
 Cu_5CO

1996

Sosa, Ramon M., et al.,

med. p.
pacem
cmp- μ ,
Di, Do

Int. J. Quantum. Chem.
1996, 60, 217-229.

(all. FeCO ; III)

$\text{Fe}^{\text{II}}\text{C}$
 $n = 1.5$

Losa, Ramon M; et al., 1997

Int. J. Quantum Chem.
1997, 65 (5), 919-928

металл,
суп-ра,
до, метр-
растет

(all. $\text{Fe}^{\text{II}}\text{C}$); III, 

Cu CH₂

Om 39047

1997

Cu₅CH₂

Ramon M. Sosa⁺, Patricia
Cardiol,

Temp.
comp. pa,
pauet

J. Mol.
1997, 394,
249-258

Struct (Theochem)
N2-3,

СН CO
 $n = 1,5$

(OM 39193)

1997

микрон.
сп-ра,
теор.
раб

Ramon M. Sosa, Patricia
Gadriol et al.,

Internat. J. Quantum.
Chem., 1997, 25, 919-928

Guo C
n = 1, 5

(Om 39193)

1997

Ramon M. Rosa, Patricia
Fadriol et al.,

микрон.
суп-ра,
теор.
рацем

Internat. J. Quantum-
Chem. , 1997, 65, 919-928

$\text{Cu}^+ - \text{OCD}$

Am. 38 995

1997

nonempirical,
do,
neopem.
racem

to dupe M^* and Brancha-
dell et al.,

J. Phys. Chem. A 1997,
101, 7854-7859

$\text{Cu}^{10}, \text{Cu}^{11}\text{CO}$
 $n = 1, 5$ Losa, Ramon M; et al.,¹⁹⁹⁷

Int. J. Quantum.
Chem. 1997, 65 (5),
Do(CO-0) 919-928

(cu. $\text{Fe}^{11}\text{C}^{\bullet}$  III)

Cu^+CO_2

Fan, Hong-Jun; et al., 1998

ad initio
pacem
comp-
u

Chem. Res. Chin. Univ.
1998, 14 (2), 188-193

cmadredbtr

(Cu. Sc^+CO_2 ; III)

$\text{Li}^+(\text{O})_3$

1998

Kemper, Paul R; et al.,

журнал J. Am. Chem. Soc., 1998,
выпуск,
стр-на, 120 (51), 13494-502
теор-
рабам

(см. ● $\text{Li}(\text{H}_2)\text{n}$; III)

$\text{Cu}^+ \text{CO}_2$

1999

Fan, Hong-Jun; et al.,

стр-ра,
стабильн;
теорет-
расчет

Chem. Phys. Lett.,
1999, 200(3,4), 357-358.

(all. $\text{Sc}^+ \text{CO}_2$; III),

CuCO

1999

130: 358670t Far-infrared spectrum and structure of copper monocarbonyl isolated in solid argon. Tremblay, Benoit; Manceron, Laurent (Departement Genie Thermique et Energie, Institut Universitaire de Technologie de Pau, 64000 Pau, Fr.). *Chem. Phys.* 1999, 242(2), 235-240 (Eng), Elsevier Science B.V.. The vibrational spectrum of ground-state CuCO isolated in solid argon at low temp. has been reinvestigated. The strongly IR absorbing mode, ν_1 , the low-frequency metal-ligand stretching and bending modes ν_2 and ν_3 have been measured in the far-IR region. With the help of various isotopic substitutions using Cu $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, Cu $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ and Cu $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ and harmonic force-field calcns. based on the assumption of linear and bent geometries, some of the mol. parameters (bond force consts. and valence angle) can be estd. and compared with theor. predictions and to those derived for NiCO.

pk 8
(Mancerson)

C.A., 1999, 130, N21

1999

$O_{12}CO^-$
 $O_{12}CO_2$

Zhou, Mingfei; et al.,

UK &
Mamprese,
Di

J. Phys. Chem. A 1999,
103 (13), 2013-2023

F: Cu(CO) n^+

P: 3

1999

131:329080 Infrared spectra and density functional calculations of Cu(CO) Cu(CO) $1-3$, and Cu(CO) $1-3^-$ in solid neon. Zhou, Mingfei; Andrews, Lester

Department of Chemistry, University of Virginia
Charlottesville, VA 2290 USA J. Chem. Phys.,

111(10), 4548-4557 (English) 1999 Laser-ablated Cu

atoms, cations, and electrons react with CO mols. to give binary Cu carbonyl neutral complexes as well as cation and anion complexes which are isolated in solid Ne and Ar matrixes. Based on isotopic substitution as well as density functional calculations of isotopic frequencies, absorptions at 2230.4, 2211.3, and 2202.1 cm^{-1} in Ne are assigned to C-O stretching vibr of the linear CuCO^+ and Cu(CO)_2^+ , trigonal planar Cu(CO)_3^+ , and tetrahedral Cu(CO)_4^+ cations.

The absorptions at 1746.2, 1793.9, and 1838.9 cm^{-1} in at 1733.4, 1780.8, and 1829.7 cm^{-1} in Ar are assigned to the linear CuCO- Cu(CO)_2^- , and trigonal planar Cu(CO)_3^- anions, resp. The solid Ne observ of $\text{Cu(CO)}_1\text{-}3$ are 20-9 cm^{-1} blue shifted from the Ar matrix counterparts, are in agreement with previous thermal Cu atom matrix isolation studies. work provides the 1st vibrational spectra of $\text{Cu(CO)}_1\text{-}4^+$ and $\text{Cu(CO)}_1\text{-}3^-$.

F: CuCN-

P: 3

2000

132:243448 Vibrationally resolved photoelectron spectra of CuCN- and AgCN and ab initio studies of the structure and bonding in CuCN. Boldyrev, Alexander I.; Li, Xi; Wang, Lai-Sheng

Department of Chemistry and Biochemistry,
Utah State University Logan, UT 84322-0300, USA

J. Chem. Phys., 112(8), 3627-3632 (English)

2000 Vibrationally resolved photoelectron spectroscopy is combined with ab initio calcns. to study the structure and chem. bonding in CuCN, CuCN-, A and AgCN-. The photoelectron spectra were measured at 2 photon energies, and 355 nm and only detachment to the ground state of the neutral was obs at both detachment energies. The adiabatic electron

C. H. 2000, 132

affinity and metal-C vibrational frequency were obtained to be 1.466 (0.010) eV and 480(30) cm⁻¹ 1.588 (0.010) eV and 390(30) cm⁻¹ for CuCN and AgCN, resp.

In the ab ini calcns., both CuCN and CuCN⁻ have linear C.infin.V structures. Isocyanid CuNC and CuNC⁻ are 10.7 and 6.5 kcal/mol [at the CCSD(T)/6-311+G(3d)//CCSD(T)/6-311+G* level of theory] higher in energy. Cyclic structures are transition states for the cyanide-isocyanide isomerization. The calcd. electron binding energies and vibrational frequency are in good agreement with the exptl. measurements. The combined exptl. and theor. efforts allow one to elucidate the structures of CuCN and CuCN⁻, and the nature of their chem. bonding.

Slu 13

Slu 13⁺

10M-40689

2010

Mingpei Zhou and
Lester Andrews,

J. Phys. Chem. A 2010,
104, 4394 - 4401.

CluOClO

Om. 40598

2000

Mingfei Zhou et al.

J. Phys. Chem. 2000, A104,
N 45, 10159 - 10164

Carbon Dioxide Fixation by
Copper and Silver Halide.
Matrix-Isolation FTIR

Spectroscopic and DFT studies
of the $XMOCO$ ($X = Cl, Br, M =$
 Cu and Ag).

Br Cu OCO

DM 40598)

2000

Mingfei Zhou et al.,

J. Phys. Chem. 2000, A104,
N45, 10159 - 10164.

Carbon Dioxide

Fixation by

Copper and Silver

Halide.

Matrix-Isolation

FTIR

Spectroscopic and X^{DFT} MCD ($X = \text{Cl},$
 $\text{Br}, \text{M} = \text{Cu and Ag}$)

F: Cun(CN)m

P: 3

133:273628 Photoelectron spectroscopy of copper cyanide cluster anions. On the possibility of linear and ring structures. Negishi, Yuichi; Yasuike, Tomokazu; Hayakawa, Fumitaka; Kizawa, Miki; Yabushita, Satoshi; Nakajima, Atsushi; Kaya, Koji Faculty of Science and Technology, Department of Chemistry, Keio University Kohoku-ku, Yokohama 223-8522, Japan J.

Chem. Phys., 113(5), 1725-1731 (English) 2000.

The electronic properties of copper cyanide cluster anions [Cun(CN)m⁻; n = 1-6, m = 1-6] were studied using photoelectron spectroscopy (PES) with a magnetic-bottle type electron spectrometer. Both the anions and the cations of the Cun(CN)m cluster were generated by laser vaporization of a molded Cu cyanide rod in a He carrier gas. In the mass

2000

spectra, abundant clusters were produced at the compn. of $(n,m) = (n, n+1; n = 1-6)$ and $(n, n; n = 4 \text{ and } 5)$ for the anions, whereas more abundant clusters were obsd. at $(n, n-1; n = 1-9)$ for the cations. The stability of $\text{Cu}_n(\text{CN})_{n+1-}$ and $\text{Cu}_n(\text{CN})_{n-1+}$ clusters is attributed to their electronic structure, where ionic Cu^+ and CN^- are linked alternately in a linear geometry. The PES spectra of the $\text{Cu}_n(\text{CN})_m^-$ anions show that the $(n, n+1)$ clusters exhibit an extremely large EA of >4.5 eV, while the EA's of the less abundant (n,n) clusters increase monotonously with cluster size from 1.3 eV ($n = 1$) to 3.12 eV ($n = 6$), except for $n = 4$ and 5. Together with theor. calcns. by the d. functional theory (DFT), 2 different linear isomers were found for (n,n) clusters, where CN takes a opposite direction toward Cu. For $\text{Cu}_4(\text{CN})_4^-$ and $\text{Cu}_5(\text{CN})_5^-$, moreover, the PES spectra show 2 components of distinctly different peak shape, suggesting that a ring isomer should coexist with the linear ones.

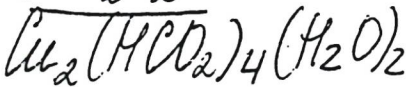
F: Cu(CO) n^+

P: 3

2000

132:142181 Copper(I) and silver(I) carbonyls. To be
or not to be nonclass. Strauss, Steven H. Department
of Chemistry, Colorado State University Fort
Collins, CO 80523, USA J. Chem. Soc., Dalton Trans.,
(1), 1-6 (English) 2000 The traditional, or classical,
picture of M-CO bonding is not a good mode for more than
200 metal carbonyl species with av. $\nu(\text{CO})$ values
greater 2143 cm^{-1} . These "nonclassical" complexes,
exemplified in this Perspective the cations Cu(CO) n^+ and
Ag(CO) n^+ ($n = 1-4$), possess M-CO interactions the best
described as M $\rightarrow$ CO σ bonds having a
significant electro component. There is relatively
little M $\leftarrow$ CO π back-bonding. Despite the
similarity in $\nu(\text{CO})$ values, homologous Cu(CO) n^+ and
Ag(CO) complexes behave differently when subjected to
perturbations such as stretching the metal-carbon bonds or
adding a pair of weak ligands to the metal center

C.H. 2000, 132



протерка

метода
расчета

DFT
в рамках
приближен.

Legge, F. Sue et al., ²⁰⁰¹

J. Phys. Chem.

A 2001, 105 (33),

7905-16

● (all. CH; III)



2007

протерка
метода
расчета
DFT

в различных
кристаллах.

Legge, F. Sue; et al.,

J. Phys. Chem. A 2001,
105 (33), 7905 - 16

(см. ● CuH, III)

$\text{Cu}_2(\text{CO})_x$

[OM. 41096]

2001

$x=1-6$

Qianshu Li and Yongdong Li
et al.,

Inorg. Chem., 2001, 40,

5842-5850

Binuclear
Carbonyls

Homoleptic Copper
 $\text{Cu}_2(\text{CO})_x$ ($x=1-6$)

Remarkable Structures
Contrasting Metal-Metal
Multiple Bonding with
Low-Dimensional Copper
Bonding Manifolds.

Om 41579 [Om. 41511]

2002

Chad Rue P.B. Armentrout
et al.,

$D_0(\text{Li}^+ - \text{CS})$ g. Phys. Chem. 2002,
A106, 9788-97.

Guided Ion ● Beam Studies

Q3 the reactions of Ni^+ , Cu^+
and Zn^+ with Cl_2 and CO .

LiNC
LiCN

[OM 41461]

2002

Douglas B. Grotjahn et al.,

non.
comp-ra,
no ment,
ibid Li-C

J. Am. Chem. Soc.,
2002, 124, 5895-5901.

En. 41501

2002

Cu-C-(N, P, As)

Faliano L., Alcamini
et al.,

En.

J. Phys. Chem., 2002,
A106, 98 • 06-9312.