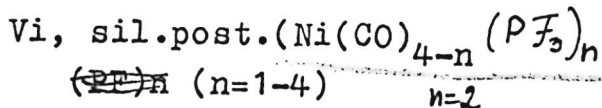


Ni-C-P,

As, Sb, Bi

1965

VI-4077



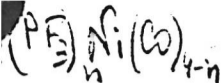
Loutellier A., Bigorgne M.

Bull. Soc. Chim. France, 1965, N 11, 3186-98.

Etude spectrographique des diverses
liaisons des substitués trifluorure de
phosphore du nickel carbonyle.

RX., 1966, 115102 J

1965



Spectral study of bonding in PF_3 -Ni carbonyl complexes. Andr e Loutellier and Michael Bigorgne (Lab. Chim. Minerale, Paris). *Bull. Soc. Chim. France* 1965(11), 3198-98(Fr). The new methods for the prepn. of $Ni(CO)_{4-n}(PF_3)_n$ up to $n = 4$ duplicate other work (Clark and Brimm, *CA* 62, 14160a). They are based on the addn. of PF_3 gas to $Ni(CO)_4$ at 0, 25, 45-55, and 70°, in most cases working up to the desired temp. and in the last case, at 100-200 atm. Raman spectra at low temp. and ir spectra either in *n*-hexadecane soln. or as vapor are in excellent correspondence, favored by line sepns. and accurate to $\pm 2 \text{ cm.}^{-1}$. Stretching bands are assigned for C-O 2100-2000, P-F 950-850, Ni-P 260-190, and for C-Ni-C or P-Ni-P 80-50 cm.^{-1} . Well-defined vibrational frequencies are obtained, their chief source of variation being for the Ni-P bonding. Complete spectral data are given. Assigned stretching frequencies correlate linearly, except for the P-F and the Ni-P bondings. The force consts. take ligand modification into account. Binary and tertiary PF_3 compds., by inclusion of OC-Ni- PF_3 groups, introduce only minor charge transfer effects. A pentagonal model is given for the Ni- PF_3 group with bond angles P-Ni-P 110°, Ni-P-F 118°, and for the (P-F)-(F-P) ligand, 97°: bond lengths are for Ni-P 2.2, P-F 1.53, and F-F ligand 3.2 A. 22 references.

H. Marshall

 $n = 1, 2, 3, 4$

chemp

CF₃CF₂CF₂CF₃

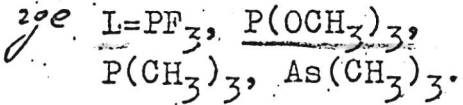
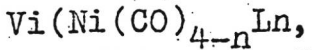
C.A. 1966

64.7

9082 f

1967

VI-5625



Bigorgne M., Bouquet G.

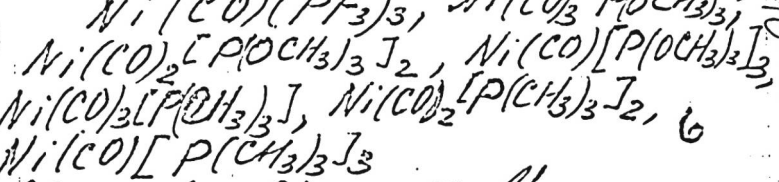
C.r.Acad.sci, 1967, C26, N17, 1485-87.

Vibrations de deformation Ni-O-C. du
nickel tetracarbonyle.

RX., 1968, 1/182 J

Ni, eur. noet. (Ni(CO)₃(PF₃), Ni(CO)₂(¹³C₂)₂

V17330



Loutellier A., Bigorgne M.
 J. chim. phys. et phys-chim. biol, 1970, 67, n. 78-98 (pp)

14

Etude spectrographique et determination des
 constantes de force dans les complexes
 $Ni(CO)_{4-n} (PA_3)_n$ (A = F, OCH₃, CH₃) - L. Couzi-
 Puc. E. u. i., 1970, 17565 10

$Ni, \text{cus. noes. } (Ni(CO)_3(PF_3)_2, Ni(CO)_2(PF_3)_3,$
 $Ni(CO)(PF_3)_3, Ni(CO)_3 P(OCH_3)_3,$
 $Ni(CO)_2 [P(OCH_3)_3]_2, Ni(CO) [P(OCH_3)_3]_3,$
 $Ni(CO)_3 [P(CH_3)_3], Ni(CO)_2 [P(CH_3)_3]_2,$
 $Ni(CO) [P(CH_3)_3]_3$

Loutellier A., Bigorgne M.
 J. chim. phys. et phys-chim. biol, 1970, 67, 1173-
 14 98(97)

Etude spectrographique et détermination des
 constantes de force dans les complexes
 $Ni(CO)_{4-n}(PA_3)_n$ ($A = F, OCH_3, CF_3$) - Coord-
 Pub. Chem, 1970, 17565 10

1970, 67, 14

10

$Ni, \text{eur. noel. } (Ni(CO)_3(PF_3)_2, Ni(CO)_2(PF_3)_2,$
 $Ni(CO)(PF_3)_3, Ni(CO)_3 P(OCH_3)_3,$
 $Ni(CO)_2 [P(OCH_3)_3]_2, Ni(CO) [P(OCH_3)_3]_3,$
 $Ni(CO)_3 [P(CH_3)_3], Ni(CO)_2 [P(CH_3)_3]_2, 6$
 $Ni(CO) [P(CH_3)_3]_3$

Loutellier A., Bigozgne M.
 J. chim. phys. et phys-chim. biol, 1970, 67, 1178-
 14 98(97)

Etude spectrographique et détermination des
 constantes de force dans les complexes
 $Ni(CO)_{4-n}(PA_3)_n$ ($A = F, OCH_3, CH_3$) - I = 6002-
 Pub. Chem., 1970, 17565 10

$Ni, \text{cus. noet. } (Ni(CO)_3(PF_3)_2, Ni(CO)_2(PF_3)_3,$
 $Ni(CO)(PF_3)_3, Ni(CO)_3 P(OCH_3)_3,$
 $Ni(CO)_2 [P(OCH_3)_3]_2, Ni(CO) [P(OCH_3)_3]_3,$
 $Ni(CO)_3 [P(CH_3)_3], Ni(CO)_2 [P(CH_3)_3]_2,$
 $Ni(CO) [P(CH_3)_3]_3$

Loutellier A., Bigozgne M.
 J. chim. phys. et phys-chim. biol, 1970, 67, n. 7B-
 98 (pp)

Etude spectrographique et détermination des
 constantes de force dans les complexes
 $Ni(CO)_{4-n}(PA_3)_n$ ($A = F, OCH_3, CH_3$) - I - Coss-
 Puc Euzi, 1970, 17565

$Ni, \text{cun. noet. } (Ni(CO)_3(PF_3)_2, Ni(CO)_2(PF_3)_3, Ni(CO)(PF_3)_3, Ni(CO)_3POCH_3, Ni(CO)_2[P(OCH_3)_3]_2, Ni(CO)[P(OCH_3)_3]_3, Ni(CO)_3[P(OH)_3], Ni(CO)_2[P(CH_3)_3]_2, Ni(CO)[P(CH_3)_3]_3$

Loutellier A., Bigozgne M.

J. chim. phys. et phys-chim. biol, 1970, 67, n. 1, 72-98 (9/71)

Etude spectrographique et détermination des constantes de force dans les complexes $Ni(CO)_{4-n}(PA_3)_n$ ($A = F, OCH_3, CH_3$) - I - 6022 - 10
 Proc. Eur. 1970, 17565

$\text{Ni, cas. no. 1. (Ni(CO)}_3(\text{PF}_3)_2, \text{Ni(CO)}_2(\text{PF}_3)_2,$
 $\text{Ni(CO)(PF}_3)_3, \text{Ni(CO)}_3\text{P(OCH}_3)_3,$
 $\text{Ni(CO)}_2[\text{P(OCH}_3)_3]_2, \text{Ni(CO)[P(OCH}_3)_3]_3,$
 $\text{Ni(CO)}_3[\text{P(CH}_3)_3], \text{Ni(CO)}_2[\text{P(CH}_3)_3]_2,$
 $\text{Ni(CO)[P(CH}_3)_3]_3$

Loutellier A., Bigorgne M.

J. chim. phys. et phys-chim. biol, 1970, 67, 1178-
 14 98(1971)

Étude spectrographique et détermination des
 constantes de force dans les complexes
 $\text{Ni(CO)}_{4-n}(\text{PA}_3)_n$ ($\text{A} = \text{F, OCH}_3, \text{CF}_3$) $\bar{\nu} = \text{cm}^{-1}$
 Pub. Chim., 1970, 17565 10

1970

$Ni, \text{cus. noet. } (Ni(CO)_3(PF_3)_2, Ni(CO)_2(PF_3)_2,$

V17330

$Ni(CO)(PF_3)_3, Ni(CO)_3 P(OCH_3)_3,$

$Ni(CO)_2 [P(OCH_3)_3]_2, Ni(CO) [P(OCH_3)_3]_3,$

$Ni(CO)_3 [P(CH_3)_3], Ni(CO)_2 [P(CH_3)_3]_2,$

$Ni(CO) [P(CH_3)_3]_3$

Loutellier A., Bigorgne M.

J. chim. phys. et phys-chim. biol, 1970, 67, 1178-

14 98(97)

Étude spectrographique et détermination des constantes de force dans les complexes

$Ni(CO)_{4-n} (PA_3)_n$ (A = , F, OCH₃, CF₃) - Chim. Phys. et Phys-Chim. Biol.

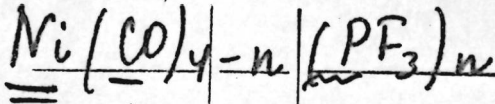
Publ. Chim., 1970, 17565 10

$\text{Ni, en. noer. } (\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PF}_3), \text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PF}_3)_2,$
 $\text{Ni}(\text{CO})(\text{PF}_3)_3, \text{Ni}(\text{CO})_3 \text{P}(\text{OCH}_3)_3,$
 $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2, \text{Ni}(\text{CO})[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3,$
 $\text{Ni}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3], \text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2, \text{Ni}(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_3$

Loutellier A., Bigozgne M.

J. chim. phys. et phys-chim. biol, 1970, 67, n. 1, 72-98 (9/71)

Étude spectrographique et détermination des
 constantes de force dans les complexes
 $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PA}_3)_n$ ($A = \text{F, OCH}_3, \text{CF}_3$) - I - Coord-
 Pub. Chem, 1970, 17565



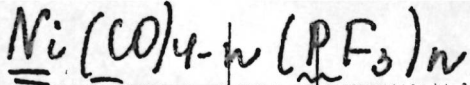
1970

 ν_i

138009c Spectroscopic study and determination of the force constants in $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PA}_3)_n$ complexes (A is fluoride, methoxy, methyl). II. Fundamental vibration frequencies. Loutellier, Andree; Bigorgne, Michael (Lab. Chim. Miner., Ecole Nat. Super. Chim. Paris, Paris, Fr.). *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.* 1970, 67(1), 99-106 (Fr). The vibration frequencies of the complexes were studied by Raman and ir spectroscopy and their assignments are given. The Ni-P vibrators have been studied in detail

RCQQ

C.A. 1970. 72.26



1970

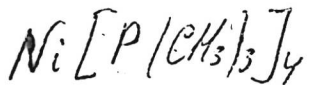
37926n Spectrographic study and determination of the force constants in Ni(CO)_{4-n}(PA₃)_n complexes (A is fluoride, methoxy, methyl). III. Calculation of force constants. Lou-tellier, Andree; Bigorgne, Michael (Lab. Chim. Miner., Ecole Nat. Super. Chim. Paris, Paris, Fr.). *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.* 1970, 67(1), 107-23 (Fr). The force const. of complexes Ni(CO)_{4-n}(PA₃)_n are calcd. by using a valence force field, all the vibrators being taken into consideration. In the F force const. matrix, the F_{ij} elements are considered: (a) between the Ni-C bond and the Ni-C-O angle; (b) between the Ni-P bond and the A-P-A symmetric deformation. Potential energy distribution is used to det. the F_{ij} elements. It can be

Chem. U.

C.A. 1970. 72. 26

concluded that: (a) the deformation force const. A-P-A remains invariant from PA_3 to $\text{Ni}(\text{CO})_4\text{PA}_3$. (b) In all the series studied, the principal stretching force const. of the P-A bond varies only to a small extent from PA_3 to $\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}(\text{PA}_3)_n$. The interaction force const. between 2 P-A bonds of the same PA_3 group is related to the π transfer in the P-A bond; when a π bond exists between the P and the A group such as in PF_3 , the interaction force const. between 2 P-A bonds belonging to 2 PA_3 groups is related to π transfer in the Ni-P bond. (c) The principal stretching force const. of the Ni-P bond shows a remarkable decrease from 1.92 millidyne/Å for $\text{Ni}(\text{CO})_4\text{PF}_3$ to 1.24 millidyne/Å for $\text{Ni}(\text{CO})_4\text{PMe}_3$.

RCQQ



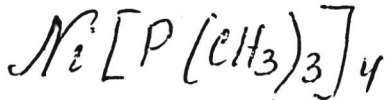
1976

Saraviant J.-M.,
et al.

Theor. Chim. Acta,
1976, 42, N3, 207-12.

(раселли
7-л. сумм.)

(рас. $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$; III)



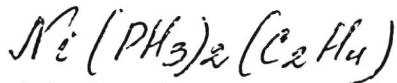
1977

(Di)

87: 60250n Vibrational study of tetrakis(trimethylphosphine)nickel and tetrakis(phosphine)nickel. Determination of the force constant of the nickel-phosphorus bond in tetrakis(phosphine)nickel. Loutellier, A.; Trabelsi, M.; Bigorgne, M. (Lab. Chim. Coordination, Ec. Natl. Super. Chim., Paris, Fr.). *J. Organomet. Chem.* 1977, 133(2), 201-12 (Fr). The IR and Raman bands of $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ and $\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$ were assigned. For $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$, the Ni-P stretching vibration of F_2 symmetry could not be clearly assigned. This compd. exhibits a complex ^1H NMR spectrum indicative of coupling between P atoms. The frequencies of A_1 and F_2 vibrations of $\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$ were detd. without ambiguity and the force consts. calcd. The calcd. value of the principal force const. for Ni-P is dependent on the interaction term $F_{r\gamma}$ ($r = \text{Ni-P}$ stretching mode, $\gamma = \text{H-P-H}$ sym. bending mode). For the same value of $F_{r\gamma}$, the principal force const. of Ni-P shows a slight increase from $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PH}_3$ to $\text{Ni}(\text{PH}_3)_4$.

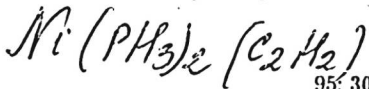
C.A - 1977

87 W 8



(Om 12 101)

1981



95: 30719v Bonding in $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ and $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_2)$. Ab initio SCF-MO study. Kitaura, Kazuo; Sakaki, Shigeyoshi; Morokuma, Keiji (Inst. Mol. Sci., Okazaki, Japan 444). *Inorg. Chem.* 1981, 20(7), 2292-7 (Eng). Ab initio MO calcns. were carried out on $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ and $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_2)$. C-C bond lengths and bending angles of complexed C_2H_4 and C_2H_2 were detd. The binding energy is larger in the C_2H_2 complex than in the C_2H_4 complex. The relative magnitude of σ donation and π back-donation was revealed through an anal. of the binding energy and electron distribution. The influence of other ligands on the Ni- C_2H_4 bonding is discussed by comparing PH_3 with NH_3 as ligands.

rb. acc.
factor

e. A. 1981. 95 N 4

$Ni(PH_3)_2(C_2H_4)$ Оттиск 1201 1981

$Ni(PH_3)_2(C_2H_2)$ 1 Б48. Связь в $Ni(PH_3)_2(C_2H_4)$ и $Ni(PH_3)_2(C_2H_2)$.
Неэмпирическое исследование методом ССП МО. Кі-
таура Kazuo, Sakaki Shigeyoshi, Moroku-
та Keiji. Bonding in $Ni(PH_3)_2(C_2H_4)$ and $Ni(PH_3)_2$ -
 (C_2H_2) . An ab initio SCF—MO study. «Inorg. Chem.»,
1981, 20, № 7, 2292—2297 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО в базисе сгруппированных
гауссовых функций рассчитано электронное строение
 $Ni(PH_3)_2(C_2H_4)$ (I), $Ni(PH_3)_2(C_2H_2)$ (II) и $Ni(NH_3)_2$ -
 (C_2H_4) (III). Предполагалось, что все комплексы имеют
симметрию C_{2v} . Длины связей C—H этилена и ацетиле-
на в I и II фиксировались и проводилась оптимизация
длин связей Ni—C, C—C и угла изгиба θ (по отноше-
нию к плоскости) в этилене и ацетилене. Энергия связи
в комплексах рассматривалась как сумма различных
вкладов: электростатич. энергии, энергии поляризации,
обменного отталкивания и переноса заряда. Связь меж-
ду $Ni(PH_3)_2$ и $C_2H_4(C_2H_2)$ в I и II соотв. проанализи-
рована в терминах донорно-акцепторных и дативных

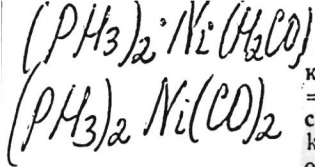
X. 1982, 19АБ, N1.

взаимодействий. Показано, что дативное взаимодействие вносит основной вклад в энергию связи и в электронное распределение в комплексах I, II и III. Замещение PH_3 на NH_3 приводит к усилению дативного взаимодействия в связи $\text{Ni}-\text{C}_2\text{H}_4$ в III, что объяснено большей донорной способностью NH_3 . Схемы связи $\text{Ni}-\text{C}_2\text{H}_2$ и $\text{Ni}-\text{C}_2\text{H}_4$ схожи, однако величины каждой из компонент, составляющих полную энергию связи, имеют большие значения в $\text{Ni}-\text{C}_2\text{H}_2$, нежели в $\text{Ni}-\text{C}_2\text{H}_4$. И. А. Тополь

$\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{S}]$ [Ommuck 12645] 1981.
(176). Maltese M., et al.

J. Mol. Struct., 1981,
79, 301-304.

(u.k. kerkp.)
Di



1983

15 БЗЗ. Неэмпирическое исследование методом МО комплексов никеля (0): стереохимия $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{CO}$ или $(\text{CO})_2$) и сопоставление координационных связей различных лигандов. Ab initio MO study of nickel(0) complexes: stereochemistry of $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{CO}$ or $(\text{CO})_2$) and comparison of coordinate bonds of various ligands. Sakaki Shigeyoshi, Kitaura Kazuo, Morokuma Keiji, Ohkubo Katsutoshi. «Inorg. chem.», 1983, 22, № 1, 104—108 (англ.)

Электронное строение комплексов $\text{Ni}(0)$ типа $(\text{PH}_3)_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{CO})$ (I) и $(\text{PH}_3)_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ (II) исследовано неэмпирич. ССП МО ЛКАО методом с ограниченной оптимизацией геометрии в двухэкспонентном базисе гауссовых АО. Приведены рассчитанные энергии координации $E_{\text{к}}$ H_2CO и CO , а также вклады в $E_{\text{к}}$ различных типов взаимодействий $(\text{PH}_3)_2\text{M} \cdots \text{L}$, полученные с помощью парционирования полной энергии I и II. В случае I оптимальной является плоская структура с T-образной координацией H_2CO : Большую устойчивость этой структуры в сравнении со структурой с линейным расположением атомов $\text{Ni}-\text{O}-\text{C}$, а также с псевдотетраэдрич. структурой с T-образной координацией H_2CO

геометр.,
структ.

д. 1983, 19,
N 15

обуславливает значит. дативное взаимодействие $Ni \rightarrow \rightarrow H_2CO$. Координация H_2CO сопровождается его заметным искажением — так в оптим. структуре угол между осью CO и плоскостью CH_2 составляет 32° . Такое искажение уменьшает отталкивательное взаимодействие заполненных орбиталей связей $C-N$ и неподеленных пар Ni , а также увеличивает дативное взаимодействие $Ni \rightarrow \rightarrow H_2CO$. В случае II псевдотетраэдрическая структура устойчивее плоской, что обусловлено меньшей величиной отталкивательного взаимодействия лигандов. Проведено сопоставление полученных результатов с результатами проведенных ранее аналогичных расчетов комплексов $(PH_3)_2NiL$ ($L=C_2H_4, C_2H_2, CO_2$). Найдено, что дативное взаимодействие увеличивается в ряду $CO < < C_2H_4 < C_2H_2 < H_2CO < CO_2$, что связано со стабилизацией энергий π^* -орбитали свободного лиганда в этом ряду. Электростатич. взаимодействие $M-L$ растет в ряду $CO_2 \ll H_2CO \ll CO < C_2H_4 \approx C_2H_2$ с ростом отриц. заряда на координированных атомах лигандов. В целом, величина E_K растет в ряду $CO < CO_2 < C_2H_4 < < C_2H_2 < H_2CO$.

О. Гриценко

Ni(PMe₃)₄ [Om. 25473]

1987

Ni[P(CH₃)₃]₄ Edwards H. F. M.,

вопрос. J. Mol. Struct., 1987,
реша, 156, N1-2, 137-142.
симв.

реша. Force constant calculations
for ● Ni(PX₃)₄
molecules.

$Ni[P(CH_3)_3]_4$

1988

2 Д51. Расчеты силовых постоянных триметилфосфина и тетракистриметилфосфиновых комплексов никеля (0) и платины (0). Force constant calculations for phosphorus(III) methyl, tetrakis(trimethylphosphine)-nickel(0) and platinum(0), PMe_3 , $Ni(PMe_3)_4$ and $Pt(PMe_3)_4$ / Bligh-Smith R. M., Edwards H. G. M., Fawcett V. // J. Mol. Struct.— 1988.— 178.— С. 177—186.— Англ.

Методом FG -матриц с допущением, что метильные группы могут рассматриваться как точечные, рассчитаны силовые постоянные комплексов $Ni[P(CH_3)_3]_4$, $Pt[P(CH_3)_3]_4$ и молекулы $P(CH_3)_3$. Проведено сравнение с силовыми постоянными комплексов $Ni(PF_3)_4$, $Pt(PF_3)_4$ и $Ni(PCl_3)_4$. Отмечается, что силовая постоянная металл-фосфор в $Pt(PF_3)_4$ в 3,5 раза больше, чем соответствующая постоянная в $Ni[P(CH_3)_3]_4$. Сделан вывод, что рассмотренные тетракисметилфосфиновые комплексы никеля и платины намного менее стабильны

М.П.

(72) X

ср. 1989, N 2

(особенно комплекс платины), чем аналогичные комплексы с PF_3 -группами. Проведен расчет распределения потенц. энергии колебаний по связям. Из результатов этого расчета следует, напр., что имеет место сильное смешивание валентного колебания $\text{Ni}-\text{P}$ и деформационных колебаний NiPC и PC_3 .

В. А. Морозов





1988

Ko Jaeyung.

структурн.
параметры,
расчёт

Bull. Korean Chem.
Soc. 1988, 9 (3), 117-21.

(ср. $\text{HPCr}(\text{CO})_5$; II)