

Ni-C-S,

Se, Te, Po

Ni(CS)₄

1973

В Б75. Масс-спектрометрическое обнаружение Ni(CS)₄.
Harbrough Linton W., II, Calder G. Vincent, Verkade John G. Mass spectroscopic detection of Ni(CS)₄. «J. Chem. Soc. Chem. Commun», 1973, № 19, 705—706 (англ.)

Пары металлич. Ni и смесь CS и Ar (получена пропусканьем Ar, содержащего 0,5—8% CS₂, через зону СВЧ-разряда) одновременно конденсировали на CsJ-окошке при 10° K в течение 11—16 час. ИК-спектр поглощения конденсата обнаруживает резкую полосу 1305 см⁻¹, отсутствующую в спектрах отдельных компонентов, к-рая приписана тиокарбонильным соединениям Ni (для тиокарбониллов характерны полосы поглощения в интервале 1263—1381 см⁻¹). При нагревании конденсата интенсивность полосы 1305 см⁻¹ быстро спа-

X. 1974/1/1



⊕ E. Smoly

дает, и появляется интенсивная широкая полоса в области $1200-500\text{ см}^{-1}$. При этом образуется черный аморфный полимер, не р-римый в орг. р-рителях различной полярности. Масс-спектр этого полимера, полученный при т-ре ионного источника масс-спектрометра 200° , содержит пики молек. иона $\text{Ni}(\text{CS})_4$. Предположено, что исходный конденсат содержит NiCS , к-рый при нагревании матрицы полимеризуется. В ионном источнике происходит пиролиз полимера с образованием $\text{Ni}(\text{CS})_4$.

В. Е. Скурат

40319.406

Ch, Ph, Te

 $(CH_3OCS_2)Ni$ словные 31603
постоянные

1974

1929

Mattes_R., Pauleickhoff G. Schwingungs-
spektren und Kraftkonstanten von Xantho-
genato-Komplexen. "Spectrochim. acta",
1974, A30, N 2, 379-386

(исм., рез. англ.)

0065 ББК

053 053

0058

ВИНИТИ

$Ni[H_2N_2NCS-CH_3]_2$

литтс 8922

1979

9 Б183. Инфракрасные спектры и анализ нормальных колебаний бис(тиоацетгидразидато)никеля(2+). Geetharani K., Sathyanarayana D. N. Infrared spectra & normal coordinate analysis of bis(thioacethydrazidato)nickel(II). «Indian J. Chem.», 1979, A17, № 2, 134—136 (англ.)

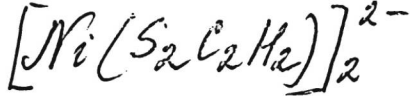
Измерены ИК-спектры ($4000-200\text{ см}^{-1}$) $Ni[H_2NNCS-CH_3]_2$ (I) и его N-дейтерированного аналога. Дано отнесение колебаний (симметрия C_s для модели металл—лиганд состава 1:1) на основании изотопич. сдвигов и аналогии с тиосемикарбазидом никеля (II). Проведен анализ плоских нормальных колебаний I и вычислены силовые постоянные для модели 1:1. Эта модель может существовать в виде двух таутомерных форм: одна имеет двойную связь $C=N$ (форма A), другая — двойную связь $C=S$ (форма B); обе формы содержат пло-

Н. К. Скляр.

α. 1980. IV 9

ское пятичленное кольцо. Геометрич. параметры для расчета взяты из рентгеноструктурных данных, а в кач-ве нулевого приближения использованы силовые постоянные II и тиацетамида (III). Силовые постоянные NiS и NiN в I и II близки, а силовые постоянные группы SCCH_3 мало изменяются при уточнении силового поля по сравнению с III. Вал. кол. NiS — 310 см^{-1} и NiN — 325 см^{-1} — сильно смешаны с деф. кол. кольца. Величина $K(\text{CN}) = 6,95\text{ мдин/А}$ близка к соотв-щему значению для двойных связей $\text{C}=\text{N}$. Этот факт, а также число полос в ИК-спектре в разных областях свидетельствуют о том, что таутомерная форма А более вероятна. Комплекс 1:2 имеет плоскую квадратную структуру с двумя лигандами в транс-положении.

Е. Разумова



1980

11 Д121. Расчеты бис-дитиоленникеля в модели псевдопотенциала методом МК ССП и с ограниченным учетом конфигурационного взаимодействия. Pseudopotential, MC-SCF and limited ci calculations on nickel-bis-dithiolene. Blomberg Margareta R. A., Wahlgren Ulf. «Chem. Phys.», 1980, 49, № 1, 117—126 (англ.)

В модели псевдопотенциала (Wahlgren U., «Chem. Phys.», 1978, 32, 215) методом МК ССП, а также с учетом конфигурац. взаимодействия для валентной оболочки в базисе сгруппированных гауссовских ф-ций исследовано электронное строение дианиона бис-дитиоленникеля $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)]_2^{2-}$ в плоской (симметрия D_{2h}) и близкой к тетраэдрической (симметрия D_{2d}) конформациях (I и II соответственно). Обнаружено, что молекула I менее ионна, чем II (заряды на атомах

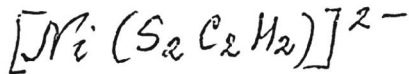
электрон.
строение

Ф. 1980 № 11

0,22 и 0,57 соответственно). Для основного 1A_g состояния I конфигурация Ni близка к d^9 ($d^{8,87}$), тогда как для других состояний она колеблется в интервале $d^{8,35}$ — $d^{8,69}$. Обсуждены спектры поглощения и показано, что первым синглет-синглетным d — d -переходом является 1A_g — ${}^1B_{1g}$. Исследовано внутримолекулярное вращение лигандов и показано, что оно происходит через тетраэдрическое триплетное переходное состояние, расположенное на ~ 1 эв ниже синглетного, однако отмечено, что неточность расчета величины синглет-триплетного расщепления не намного меньше самой величины этого расщепления.

В. Л.





1980

электрон.
строение

22 Б35. Расчеты никель-бис-дитиолена ограниченным методом КВ и методом МК ССП в приближении псевдопотенциала. Blomberg M. R. A., Wahlgren U. Pseudopotential, MC-SCF and limited CI calculations on nickel-bis-dithiolene. «Chem. Phys.», 1980, 49, № 1, 117—126 (англ.)

Неэмпирическим МО ЛКАО ССП методом в валентном базисе орбиталей гауссового типа (ОГТ) с использованием атомных псевдопотенциалов (для эффективно-го учета остов-валентного взаимодействия), а также метода конфигурац. взаимодействия (КВ) и многоконфигурац. ССП метода проведен расчет электронного строения ряда нижних синглетных и триплетных состояний $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)]^{2-}$ (I). Расчет (с оцененной из эксперимента геометрией) проведен для плоской (D_{2h}) конформации (Ia), а также для конформации (D_{2d}) со взаимно

образ
Ч.1

X. 1980 №22

перпендикулярным расположением дитиолатных колец (16). Для атома Ni использован набор (12s6p4d) ОГТ, для атомов S, C, H — соотв. наборы (10s6p), (7s3p), 3S. Для расчета методом КВ использованы конфигурации, построенные в пространстве занятых валентных орбиталей лигандов и 3d-АО Ni. В основном синглетном состоянии 1A_g Ia эффективный заряд $Q_{Ni}=0,22$ (заселенность d-слоя равна 8,87), тогда как в случае 16

$Q_{Ni}=0,55$. Рассчитан ряд d—d-переходов для Ia, причем первым переходом является ${}^1A_g \rightarrow B_{1g}$. Обсуждены электронные факторы, обуславливающие наличие барьера внутреннего вращения I (вращения одного дитиолатного кольца относительно другого), и сделано предположение, что промежут. состоянием I в этом процессе может быть триплетное состояние 16, т. к. оно лежит на 1 эв ниже по энергии соотв-щего синглетного состояния.

О. Гриценко



1980

94:73872m The dicyano[(dithionitrito-S)amido]nickelate(II) anion - a vibrational spectroscopic study. Haworth, D. T.; Czernuszewicz, R. S. (Dep. Chem., Marquette Univ., Milwaukee, WI 53233 USA). *Spectrosc. Lett.* 1980, 13(11), 765-76 (Eng). The IR spectrum of the anion dicyano[dithionitrito-S)amido]nickelate(II), $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{S}_2\text{N}_2\text{H})]^-$, was measured from 4000 to 200 cm^{-1} . The absorption bands were assigned by comparison to those of $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ and $\text{Ni}(\text{S}_2\text{N}_2\text{H})_2$. Normal coordinate anal. on the C_s planar anion $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{S}_2\text{N}_2\text{H})]^-$ was carried out using mol. parameters taken from x-ray data. Band assignments for the obsd. frequencies in this complex are in good agreement and show an av. error of <0.5%. In order to obtain good agreement between calcd. and obsd. frequencies, it was necessary to modify the Urey-Bradley force field by adding selected interaction force consts. Its electronic spectrum is also discussed.

U.K. envelop
Cus. no. 5
J.

C. A. 1981.94X10



1982

13 B134. Электронные спектры и структура бис(этилен-1,2-дитиолато)никеля и бис(пропен-3-тион-1-тиолато)никеля. Herman Z. S., Kirchner R. F., Loew G. H., Mueller-Westerhoff U. T., Nazzal A., Zerner M. C. Electronic spectra and structure of bis(ethylene-1,2-dithiolato)nickel and bis(propene-3-thione-1-thiolato)nickel. «Inorg. Chem.», 1982, 21, № 1, 46—56 (англ.)

расчет м.п.
строение

Рассчитаны энергии основного электронного состояния и электронные спектры бис(этилен-1,2-дитиолато)никеля $\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_2$ (I) и бис(пропен-3-тион-1-тиолато)-

никеля $\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2$ (II) по методу ЛКАО МО КВ в приближении ЧПДП. Результаты расчета указывают, что I и II имеют сходную электронную структуру. В обоих случаях атом Ni находится в состоянии окисления +2 с электронной конфигурацией d^8 . Полученные данные для I и II согласуются с большей стабильностью I по сравнению с II и с существованием моно- и дианионов I. Предложена интерпретация электронных спектров I и II с учетом КВ. Е. Б. Назарова

(41)

х. 1982, 13, N13.

Ni(CO)₄CS

(DM-37955)

1995

(De)

Dapprich S., Piden U.,
et al.,

inorg.
chem

Chem. Phys. Lett.,
1995, 242, 521-526

NiCl

(DM-40689)

2010

NiCl_2

NiCl_2^+

Mingde Zhou and
Lester Andrews[†]

J. Phys. Chem. A 2000,
104, 4394-4401
Reactions of Co, , Ni, and Cu

Atoms with CS_2 : Infrared
spectra and Density-Function-
al Calculations ~~to~~

3MCS , $\text{M}-(\text{I}^2-\text{CS})\text{S}$, $\text{M}-\text{CS}_2$,
and MCS_2^+ in solid Argon

$Ni_x Sn$

$x = 1-4$

2001

134: 227665e A density functional study of small $Ni_x Sn$ clusters with $x=1-4$. Finetti, M.; Ottavianelli, E. E.; Pis Diez, R.; Jubert, A. H. (Departamento de Quimica, Facultad de Ciencias Exactas, CIUNSa, Universidad Nacional de Salta, 4400 Salta, Argent.). *Comput. Mater. Sci.* 2001, 20(1), 57-65 (Eng), Elsevier Science B.V. Results of a systematic study of the geometry, electronic structure, magnetic, and vibrational properties of small $Ni_x Sn$ clusters, with $x=1-4$, within the framework of the d. functional theory are presented. Population analyses were used to investigate the effect of tin on the nickel atoms towards an understanding of the changes in the catalytic behavior obsd. in the bimetallic system when it is compared with pure nickel.

компьютер,
Di, меоп. пакет

C.A. 2001, 134, N16

[ON 41511]

2002

Chad Rue P.B. Armentrout
et al.,

$\text{Ni}^+ - \text{CS}$

J. Phys. Chem. 2002,
A106, 9788-97.

Guided Ion  Beam Studies
of the Reactions of

Ni^+ , Cu^+ and Zn^+ with CS_2
and COS .

(DM. 41579)

2002

Do($Ni^{+}B$) Chad Rue, P.B. & -
mentouet et al.,

J. Phys. Chem., 2002,

A106, 9788 - 97