

CrF6



A-547

~~1965~~ 1965

SF_6 , SeF_6 , TeF_6 , PoF_6 , CrF_6 , MoF_6 ,
 WF_6 , UF_6 , TeF_6 , FeF_6 , NpF_6 , RuF_6 , XeF_6 , OsF_6 ,
 PuF_6 , RhF_6 , IrF_6 , PtF_6 (Vi)

Weinstock B., Goodman G.L.
Advan. Chem. Phys, 1965, 9, 169-316.

Vibrational properties of hexafluoride
molecules.

CA, 1966, 64, N6, 7388g

10

comb p.k

1966

Vi (CrF₆, MoF₆, OsF₆)

VI-4483

Hellberg K.H., Muller A.,
Glemser O.

Z.Naturforsch, 1966, 21b, N2, 118-21.

Das Infrarotspektrum von festem CrF₆, MoF₆
und OsF₆ Bei tiefer Temperaturen.

RX., 1966, 195234

J,

F

CrF₆³⁻

1967
№ 6 Д127. Расчет параметра $10 Dq$ для некоторых фторидов переходных металлов методом молекулярных орбиталей. Offenhartz Peter O'Donnell. Molecular-orbital calculation of $10 Dq$ in some transition-metal fluorides. «J. Chem. Phys.», 1967, 47, № 8, 2951—2960 (англ.)

По методу МО ЛКАО рассчитаны комплексы CrF₆³⁻, FeF₆³⁻ и NiF₆⁴⁻. Определены значения величин $10 Dq$, а также параметров ковалентности и спиновых плотностей на ядрах фтора. Согласно этих величин с экспериментальными плохое. Сравниваются методы МО и взаимодействия конфигурацией (ВК). Сделан вывод, что корреляционные проблемы удобнее рассматривать в рамках метода ВК, в то время как поляризацию лигандов и «расширение» d -орбит проще учитывать по методу МО ЛКАО. Б. Г. Вехтер

ф. 1968. 62



CrF_6^-

CrF_6^{3-}

Хлорид
переходов

Astier M.

1970

Molec. Phys., 19(2),
209.

$[\text{CrO}_4]^{2-}$ III

[CrF₆]²⁻

VII-4972

1970

503110 Electronic spectrum of the anions, [CrF₆]²⁻ and [VF₆]²⁻ Allen, Geoffrey Charles; El-Sharkawy, G. A. M. (Dep. Chem., Univ. Coll., Cardiff, Wales). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1970, 6(5), 493-6 (Eng). The diffuse reflectance spectra of Rb₂CrF₆ at room temp. and 77°K show a prominent band at 20.2 kilokaysers assignable to the 1st spin-allowed *d-d* transition, a band at 37.0 kilokaysers assigned as the Laporte allowed $\pi \rightarrow t_{2g}$ charge transfer excitation, and a peak at 29.6 kilokaysers assigned to $\pi \rightarrow t_{2g}$ transition. Very similar spectra were obsd. for K₂CrF₆ and Cs₂CrF₆. The diffuse reflectance spectrum of K₂VF₆ shows a single *d-d* band clearly sepd. from the charge transfer band at 34.0 kilokaysers and the $2T_{2g} \rightarrow {}^3E_g$ band is found at 20.25 kilokaysers. No evidence is obtained for vibrational fine structure. CJJN

Fl. CrF₆

x

C.A. 1970-73.10



+1

X

CrF₆²⁻

OM. 19645

1971

VII-6329

Allen G. C., Clack D. W.,

Farrimond M. S.

neop.
pacificus

J. Chem. Soc. (A), 1971,

2728-2733

CrF_6^{3-}

1972

Siebert H

c. n. Z. Naturforsch. 1972, 27,
1101-2.

● (see SCrF_6^{3-}) III

Q F
6

Соловьев В.Г. 1973

Краснов К.С.

Морозов Е.В.

„Цв. болот. урел. забвения“
Лесов и хим. мелком.

с.п.

1973, 16, №, 1291-1293

50303.7319
Ch, Ph, TC

CoF₆ 3 -40604

1974
* 4-8267

К р. N 50303:7304

Larsson Sven, Viinikka Eeva-Kaarina,
De Siqueira Manoel L., Connolly John W.D.
The electronic structure of octahedral
transition metal halides as calculated
by the multiple scattering method.
"Int.J.Quant.Chem.", 1974, N 8, 145-160

(англ.) Symp.

283 287

304 0312 пик ВИНТИ

40904.733 D
Ch, Ph, TC

CrF_6^{3-} 30526

12

1974
2358

Clack D.W.

INDO MO calculations for first row
transition metal complexes.

"Mol. Phys.", 1974, 27, N 6, 1513-1519

(англ.)

0185

150 153

ВИНИТИ

Cr F₆

Becker Robert.

1975

"J. Mol Struct"

Chem. noem.

1975, 29, N1, 105-115 (a.u.)

(a.u. Te Cl₆; III)

ГТ6(2) / от. 18235 / 1982

Цоюкма Н. А., Рудневой
Е. Б. и др.

термод.,
ор-цет,
с. н.

Депониров. рук. ВИННТИ,
1982, N 3271-82 Деп.

CrF_6^{3-}
 CrF_3

1983

неопем.
расем
некрох.
смыслы.

C.A. 1983

99, N16.

(H)

99: 128528q Effects of a partial relaxation of the crystal lattice on the calculation of the electronic structure of hexafluorochromate(III) ion in "isolated-cluster" and "shared-cluster" crystals. Barandiaran, Z.; Pueyo, L. (Fac. Quim., Univ. Oviedo, Oviedo, Spain). *J. Chem. Phys.* 1983, 79(4), 1926-32 (Eng). The electronic structures of CrF_6^{3-} in isolated-cluster crystals (K_2NaCrF_6 , Rb_2KCrF_6 , and Cs_2KCrF_6 and in the shared-cluster system CrF_3 were calcd. in terms of an open-shell Hartree-Fock-Roothaan SCF methodol. that includes the corresponding cluster-lattice interactions. These interactions were calcd. with different models of the crystal lattice. First, a rigid point-charge model was used to computer the lattice potential. Then, this lattice representation was partially relaxed in the sense that either the values of the point charges $q(\text{Cr})$, $q(\text{F})$ or the Cr-F internuclear distance or both were allowed to change to be consistent with the predictions of the cluster calcn. In CrF_3 , the relaxation was limited to the values of the point charges. In the isolated-cluster lattices, it was extended to include the lattice value of the Cr-F distance. The results of these calcns. were analyzed with particular attention to the prediction of the equil. geometry and the electronic transition $10Dq$. The effect of the partial lattice relaxation on these two observables is rather significant in CrF_3 , but uniformly small in the isolated-cluster lattices. The values of the equil. Cr-F bond length (R_e) and the crystal-field energy ($10Dq$) obtained in the best calcn. on CrF_3 agree well with the existing exptl. observations.

CrF_3

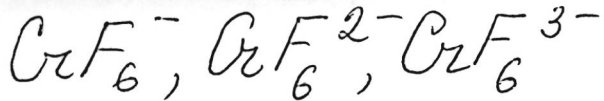
CrF_6^{2-}

1984

102: 35524a Theoretical calculation of the electronic structure and the optical spectrum of hexafluorochromate(2-). Gutierrez Orellana, S.; Pueyo, L. (Fac. Quim., Univ. Oviedo, Oviedo, Spain). *J. Solid State Chem.* 1984, 55(1), 30-9 (Eng). The electronic structure of the CrF_6^{2-} cluster was analyzed by solving the Hartree-Fock equations on several electronic states, at 5 values of R , the metal-ligand distance in the a_{1g} vibration. The methodol. of J. W. Richardson, et al. (1971) was used. The computed R_e is in close agreement with the obsd. value in alkali hexafluorochromate(IV). The nuclear potentials of the d^2 triplets are almost parallel to the ground state potential, giving rise to a weak R -dependence of the spin-allowed transitions and a negligible contribution of the a_{1g} progression to the vibrational structure of the broad bands. The absorption spectrum is discussed in terms of the results of different SCF calcs. A new assignment is suggested that avoids most of the earlier difficulties of the spectral interpretation. The best calcd. spectrum agrees with the one obsd. in Rb_2CrF_6 within 1.5 kK.

н. чмрхмрр,
vi, meop.
raciem

C. A. 1985, 102, N 4.

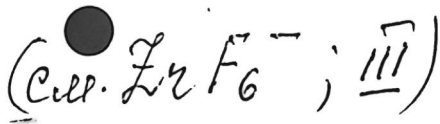


1984

Gutsev G. L., Boldyrev
A. I.

вольтр.,
структ.,
Ас келетт-
ралов

Mol. Phys., 1984, 53,
N1, 23-31.



CrF₆

1984

15 Б1216. Новый метод синтеза гексафторида хрома и его ИК спектр поглощения. A new synthesis and I. R. characterisation of chromium hexafluoride. Hope E. G., Jones P. J., Levason W., Ogden J. S., Tajik M. «J. Chem. Soc. Chem. Commun.», 1984, № 20, 1355—1356 (англ.).

В области 700—800 см⁻¹ измерены ИК-спектры поглощения N₂-матрично изолированного CrF₆ (I) симметрии O_h при 12 К. Около 758,9 см⁻¹ наблюдались интенсивная полоса ⁵²Cr—F вал. кол. I, слабые — его изотопомеров (⁵⁰Cr, ⁵³Cr, ⁵⁴Cr). Появление при повышении т-ры полос 790,6; 784,6; 780,7; 746,5; 744,8; 741,7; 733,7 и 721,2 см⁻¹ объяснено разложением I до CrF₅ и CrF₄. Описана методика синтеза I из CrO₃ и F₂ при 170° и давлении 25 атм.

Н. Л. Арюткина

Di,
X. 1985, 19, N15

CrF₅, CrF₄

[Om. 21872]

1985

CrF_6^-

CrF_6^{2-}

(6 кристаллах)

Bougon R., Wilson W.W.,
Christe K.O.,

д.н.

Inorg. Chem., 1985, 24,
N 14, ● 2286-2292.

GF⁻

(om. 20926)

1985

Гуцев Г. И., Богданов А. И.,

Электрон.
строим,
расчет.

Координат. ж.л., 1985,
11, № 4, 435-442.

CrF_6

1985

Hope Eric G., Jones Peter J.
et al.

vi; J. Chem. Soc. Dalton Trans,

1985, N 7, 1443-1449.

и.к. и

электрон.
спектры в
матрицах (CrF_4 ; III)

CrF₆

от. 27685

1985

11 Л177. Расчет силовых полей шестифтористых и 2-фтордвуокисей хрома, молибдена, вольфрама, регуляризованным методом Тихонова. Calculation of force fields of chromium, molybdenum and tungsten hexafluorides and dioxodifluorides by means of the Tikchonov regularization method. Kochikov I. V., Yagola A. G., Kuramshina G. M., Kovba V. M., Pentin Yu. A. «Spectrochim. acta», 1985, A41, № 1—2, 185—189 (англ.)

Обзор литературных данных по геометрии и ИК-поглощению гексафторидов и диоксидфторидов хрома, молибдена и вольфрама. В приближении валентно-силового поля решены обратные колебательные задачи для молекул MF₆ и MO₂F₂ (M=Cr, Mo, W). Для однозначного выбора из множества решений обратной задачи использован регуляризирующий алгоритм, согласно которому матрица силовых постоянных выбирается как экстремум ф-ции Тихонова. Для ряда колебательных частот, рас-

Di, M.A.

45

ф. 1985, 18, N 11

MoF₆, WF₆, CrO₂F₂,
MoO₂F₂, WO₂F₂

считанных по силовым полям, дано сравнение с их эксперим. значениями. С найденными силовыми постоянными рассчитаны средние амплитуды колебаний MF_6 , MO_2F_2 в зависимости от т-ры для связей $\text{M} \dots \text{F}$, $\text{M} \dots \text{O}$, $\text{F} \dots \text{F}$ и др. Приведено сравнение полученных значений с данными (Kochikov J. V., et al. «J. Mol. Struct. Theochem.», 1984, 106, 335) по дифракции электронов. Библ. 26. В. К.



CrF₆

10M-21685

1985

22 БП170. Расчет силовых полей гексафторидов и диоксофторидов хрома, молибдена и вольфрама с помощью метода регуляризации Тихонова. Calculation of force fields of chromium, molybdenum and tungsten hevafluorides and dioxodifluorides by means of the Tikhonov regularization method. Kochikov I. V., Yagola A. G., Kuramshina G. M., Kovba V. M., Pentin Yu. A. «Spectrochim. acta», 1985, A41, № 1—2, 185—189 (англ.)

Сил. пост., 20

С использованием метода регуляризации Тихонова проведены расчеты силовых полей и средних амплитуд колебаний атомов в соединениях гексафторидов и диоксидфторидов Cr, Mo и W. Полученные силовые постоянные исследованных соединений сопоставлены с силовыми постоянными оксотетрафторидов рассмотренных металлов. С целью исследования переносимости силовых постоянных в ряду исследованных соединений

(15)

Х. 1985, 19, N 22

проведен анализ нормальных колебаний молекулы CrF_6 с набором силовых постоянных, построенном на основе данных, полученных для соединений MoF_6 ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), а также MoF_6 и WF_6 . Аналогичный анализ проведен также для молекул MoO_2F_2 и WO_2F_2 с использованием 3 различных силовых полей для каждой молекулы. Исследована зависимость решения обр. колебат. задачи от выбора нулевого приближения матрицы силовых постоянных. И. А. Тополь

$\text{MoF}_6, \text{WF}_6, \text{CrO}_2\text{F}_2, \text{MoO}_2\text{F}_2, \text{WO}_2\text{F}_2$



CrF₆

[Om. 21685] 1985

103; 29291e Calculation of force fields of chromium, molybdenum and tungsten hexafluorides and dioxodifluorides by means of the Tikhonov regularization method. Kochikov, I. V.; Yagola, A. G.; Kuramshina, G. M.; Kovba, V. M.; Pentin, Yu. A. (Dep. Phys., Moscow State Univ., 117234 Moscow, USSR). *Spectrochim. Acta, Part A* 1985, 41A(1-2), 185-9 (Eng). Similar trends were obsd. in force consts. calcd. using the Tikhonov regularization method for the compd. series MF₆ (M = Cr, Mo, W) and the previously reported (Kochikov et al., 1984) MOF₄ series. The M-F stretching const. increases along the series but remains somewhat lower than that in MOF₄ compds. Similar relations were obsd. also for the F-M-F group force consts. The normal coordinate anal. was conducted with satisfactory results for CrF₆ using the force field from the MOF₄ series. A complete set of force consts. was obtained also for CrO₂F₂ and, taking into account the parameter variations within the MOF₄ series, it was used for conducting the normal coordinate anal. of MoO₂F₂ and W₂O₂F₂.

Calc. NCM.

(48) 

C.A. 1985, 103, N4.

СгF₆ 1985
Кочиков И.В., Ковбо В.И. и др.

Применение колебат. спект-
сн. ров к исслед. неорган. и коор-
пост, динан. соедин. 10 Всес. науч.
VI; совещ. Тез. докл. Б.И., 1985,
24.

(сн. СгO₂F₂; III)

$(CrF_6)^{5-}$

1987

10 Б1046. Электронная структура Cr^+ , Fe^+ и Ni^+ в октаэдрических решетках фторидов. Electronic structure of Cr^+ , Fe^+ , and Ni^+ in octahedral fluoride lattices. Fernández Rodrigo G., Pueyo L. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1987, 84, № 6, 821—827 (англ.; рез. франц.)

С использованием неэмпирич. варианта метода ССП МО в базисе орбиталей слейтеровского типа без учета и с учетом конфигурац. взаимодействия рассчитано электронное строение октаэдрич. кластеров $(MF_6)^{5-}$ ($M=Cr, Fe$ и Ni). На основании теорет. зависимостей полной энергии кластеров от взаимного расположения атомов равновесные длины связей $M-F$ оценены в 2,370; 2,261 и 2,169 А для $M=Cr, Fe$ и Ni соотв. Учет конфигурац. взаимодействия сопровождается смещением минимума энергии в обл. больших значений длин связей $M-F$. Маллиkenовский анализ заселенностей указывает на избыток заряда на металле, к-рый убывает при растяжении связей $M-F$. Рассчитанные константы СТС сопоставлены с эксперим. данными. Н. В. Харчевникова

м.п.

⊗ (+2)

Х. 1988, 19, N 10

$(FeF_6)^{5-}$

$(NiF_6)^{5-}$

CrF_6 , CrF_6^- , CrF_6^{2-}

1987

6 Б1088. Теоретическое исследование сродства к электрону систем MF_6 и MF_6^- ($\text{M}=\text{Cr}$, Mo и W) с использованием метода модельного потенциала. Theoretical study of the electron affinities of MF_6 and MF_6^- ($\text{M}=\text{Cr}$, Mo , and W) using a model potential method. Sakai Y., Miyoshi E. «J. Chem. Phys.», 1987, 87, № 5, 2885—2892 (англ.)

— Неэмпирическим методом ССП с использованием модельных остоновых потенциалов (МОП) для переходных металлов рассчитано электронная структура систем MF_6 , MF_6^- и MF_6^{2-} ($\text{M}=\text{Cr}$, Mo , W) при нескольких расстояниях $\text{M}-\text{F}$. МОП для Mo и W включали основные релятивистские эффекты. Для комплексов Cr результаты с использованием МП практически совпадают с результатами полных расчетов (ошибка менее

М.П.

(72) ⊗



MoF_6 , MoF_6^- , MoF_6^{2-}

Х. 1988, 19, N 6

WF_6 , WF_6^- , WF_6^{2-}

0,15 эВ). Сродство к электрону (СЭ) уменьшается в ряду CrF_6 , MoF_6 , WF_6 (11,85; 8,52 и 6,72 эВ соотв.). Для ионов MF_6^- , где $\text{M} = \text{Cr}$, Mo , СЭ также положительно (соотв. 4,85 и 1,76 эВ). Расчет WF_6 и WF_6^- с нерелятивистским МОП дает СЭ на 1,1—1,2 эВ больше. Для комплексов W проведен также учет конфигурац. взаимодействия, что привело к уменьшению СЭ до 5,3 эВ; эксперим. 3,5—5,1 эВ.

В. К. Михалко

CrF₆

CrF₆⁻

1987

2 Д146. Теоретическое исследование электронного сродства MF₆ и MF₆⁻ (M=Cr, Mo и W) с использованием метода модельного потенциала. Theoretical study of the electron affinities of MF₆ and MF₆⁻ (M=Cr, Mo, and W) using a model potential method. Sakai Yoshiko, Miyoshi Eisaku. «J. Chem. Phys.», 1987, 37, № 5, 2885—2892 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО с использованием нерелятивистского и квазирелятивистского для Mo и W модельных потенциалов исследовано электронное строение MF₆(I), MF₆⁻(II) и MF₆²⁻(III), M=Cr, Mo и W. Применялись сгруппированные гауссовы базисы. Для M=Cr проведены расчеты с учетом всех электронов в базисе 11s10p5d/8s6p, сгруппированном в 5s5p3d/3s3p. Результаты расчетов с модельным потенциалом близки к данным полных расчетов. Для I адна-

М.П.

(+2)

17

ф. 1988, 18, № 2



MoF₆, MoF₆⁻
WF₆, WF₆⁻

бати́ч. сродство к электрону (СЭ) чрезвычайно высоко (11,69 эВ для $M = Cr$); III при $M = Cr$ и Mo чрезвычайно стабильны, что приводит к положит. СЭ для II. Для I и II СЭ убывает в ряду $Cr > Mo > W$ и для II при $M = W$ становится отрицательным, что объясняет их относит. стабильность. Учет релятив. эффектов приводит к уменьшению СЭ.

В. Л. Лебедев

1987

 CrF_6 CrF_6^- , CrF_6^{2-}

108: 27196d Theoretical study of the electron affinities of metal hexafluoride and hexafluorometalate(1-) (MF_6 and MF_6^-) (M = chromium, molybdenum, and tungsten) using a model potential method. Sakai, Yoshiko; Miyoshi, Eisaku (Coll. Gen. Educ., Kyushu Univ., Fukuoka, Japan 810). *J. Chem. Phys.* 1987, 87(5), 2885-92 (Eng). The electronic structures of MF_6 , MF_6^- , and MF_6^{2-} (M = Cr, Mo, and W) were calcd. by using a model-potential method (s. et al., 1987) in the Hartree-Fock-Roothaan scheme. Major relativistic effects were taken into account for the calcs. on MoF_6 and WF_6 ($q = 0, -1$, and -2). The calcd. electron affinities (EAs) are extremely high for all the MF_6 mols. The CrF_6^- and MoF_6^- anions also have pos. EAs, whereas the WF_6^- anion has a slightly neg. EA. The behaviors of the EAs are interpreted with ref. to the electronic structures of the MF_6 systems.

(Ae)

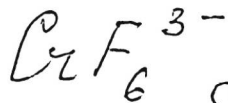
neop. paenem

(72)

X

 MoF_6 , MoF_6^- , MoF_6^{2-} WF_6 , WF_6^- , WF_6^{2-}

C.A. 1988, 108, NY



1988

Deeth R. J., Figgis B. N.
et al.

u.n. Chem. Phys., 1988, 121,
N 1, 115 - 130.

( CoCl_4^{2-} ; III)

ГФб

(от. 30412)

1988

Ежов Ю.С., Назаренко И.И.,
Юмашин В.С.

Оценка
и.п.

ВНИИТИ Сер. N 4629-
888, Москва, 1988.



CrF₆

DM 31180

1988

7 Б1043. О сродстве к электрону гексафторидов CrF₆, MoF₆ и WF₆. On the electron affinities of hexafluorides CrF₆, MoF₆, and WF₆ / Miyoshi E., Sakai Y., Murakami A., Iwaki H., Terashima H., Shoda T., Kawaguchi T. // J. Chem. Phys.— 1988.— 89, № 7.— С. 4193—4198.— Англ.

Определено адиабатич. сродство к электрону (СЭ) систем MF₆ и MS₆⁻ (M=Cr, Mo, W). Расчеты выполнены методами конфигурац. взаимодействия (КВ) с использованием модельного Пт для описания остова атома металла. На примере результатов расчетов молекулы CrF₆ показано, что приближение модельного Пт практически позволяет воспроизвести результаты вычислений с учетом всех электронов. Определены равновесные геометрич. конфигурации гексафторидов и оценены частоты симм. вал. кол. Величины СЭ составили 9,01; 6,66 и 5,33 эВ соотв. для CrF₆, MoF₆ и WF₆. После экстраполяции, призванной учесть возможное влияние высших поляризац. ф-ций (f-типа для

Ac

⊗

⊕
+2

X. 1989, № 7

М и *d*-типа для F), рекомендованы след. величины СЭ: 8,24; 5,37 и 3,85. В случае MoF_6 , и особенно WF_6 , эти величины хорошо согласуются с эксперим. данными. Вычисл. значения СЭ анионов составляют 2,44, 0,58 и $-0,92$ эВ для CrF_6^- , MoF_6^- и WF_6^- соответственно.

А. В. Немухин

CrF₆

OM. 31180

1988

Ae;

110: 29285x On the electron affinities of chromium, molybdenum, and tungsten hexafluorides (CrF₆, MoF₆, and WF₆). Miyoshi, Eisaku; Sakai, Yoshiko; Murakami, Akinori; Iwaki, Hiroaki; Terashima, Hidemi; Shoda, Takayuki; Kawaguchi, Takashi (Fukuoka Dent. Coll., Fukuoka, Japan 814). *J. Chem. Phys.* 1988, 89(7), 4193-8 (Eng). The adiabatic electron affinities (EAs) of MF₆ and MF₆⁻ (M = Cr, Mo, and W) were calcd. in a configuration-interaction calcn. using a model-potential method. The calcd. EA of 3.85 eV for WF₆ agrees well with the obsd. values. The difference (1.52 eV) between the calcd. EA of MoF₆ and that of WF₆ shows also a very good agreement with the exptl. ones. CrF₆ has a very high EA of 8.24 eV. The CrF₆⁻ anion has a pos. EA; the CrF₆²⁻ dianion is thus most stable in the CrF₆^{q-} (q = 0, 1, and 2) sequence; WF₆⁻ does not have a pos. EA. The EAs of MF₆ calcd. by CI calcns. are smaller than those by SCF calcns. This neg. correlation effect on the AEs is also discussed.

② ⊗

MoF₆, WF₆C.A. 1989, 110, N4

CrF_6

1988

Miyoshi Eisaku,
Sakai Yoshiko.

теор.
расчет
струк-
тур, рел.
рел.

J. Comput. Chem. 1988,
9 (7), 719-27.

(CrF_6 ; III)

CrF₆

Om 30 458

1988

10 Б1254. Оценка силовых постоянных гексагалогенидов Cr, Mo, W / Осипова Г. Е., Юрченко Э. Н., Балтахинов В. П. // Изв. СО АН СССР. Хим. Н.— 1988.— № 19/6.— С. 34—41.— Рус.; рез. англ.

На основании эксперим. данных и оценок межъядерных расстояний и частот колебаний молекул гексагалогенидов Cr, Mo и W, с использованием результатов выполненных авторами ранее расчетов (Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1984, № 8, вып. 3, 11; 1985, № 8, вып. 3, 8) силовых полей молекул оксотетрагалогенидов и диоксодигалогенидов этих металлов, вычислены параметры обобщенного валентно-силового поля MX_6 ($M=Cr, Mo, W$; $X=F, Cl, Br, I$) и рассчитаны значения термодинамич. св-в $C^0_{p,298}$ и S^0_{298} указанных газ. гексагалогенидов.

В. М. Ковба

сим. пост.

(12) 

X. 1989, N10

 MoF₆, WF₆

CrF₆

1989

Kang Sung Kwon,
Albright Thomas A.
et al.

теор.
расчет,
структур.,
V₆;

Inorg. Chem. 1989,
28 (9), 1611-13.

(, CrH₆; III)

RTG

[Am. 34812.]

1990

Jacob E., Willner H.,

Chem. Ber. 1990, 123, N6,

1319 - 1321.

Spektroskopische Studien
an höheren Chromfluoriden.

an höheren Chromglycoriden
Zur Frage der Existenz
von Chromhexaglycorid, CrF_6

CrF₆

1991

№ 12 B1142. Является ли молекула CrF₆ октаэдрической? Эксперимент по-прежнему говорит «Да»! Is CrF₆ octahedral? Experiment still suggests «yes!» / Leyson William, Ogden Steven J. // Inorg. Chem.— 1991.— 30, № 26.— С. 4873—4874.— Англ.

Статья дискуссионного характера о том является ли синтезир. ранее Глемзером и др. (1—Angew. Chem. Int. Ed. Engl.— 1963.— 2.— С. 266); Хоупом, авторами данной статьи и др. (2—J. Chem. Soc. Dalton Trans.— 1985.— С. 1443) в-во гексафторидом хрома (или смесью содержащая гексафторид хрома) и какова структура молекулы CrF₆. В кач-ве оппонентов служат работы Джэкоба и др. (3—Chem. Ber.— 1990.— 123.— С. 1319) и Марсдена и др. (4—Inorg. Chem.— 1991.— 30.— С. 1681), в к-рых утверждается, что синтезир. в-во является пентафторидом хрома (3+), а структура

М.А.

X. 1992, № 12

молекулы CrF_6 в основном электронном состоянии — тригон. призма (4, расчет). Авторы показали, что эксперим. изотопная структура полосы вал. кол. хром-фтор в области 760 см^{-1} наблюдаемая в ИК-спектре поглощения паров рассматриваемого в-ва изолир. в N_2 -матрице в точности соответствует (по положению и интенсивности компонент) ожидаемому для O_h -структуры CrF_6 и сильно расходится с любой др. интерпретацией: модели симметрии D_{3h} (вал. кол. E' и A_2'') и C_{2v} (вал. кол. B_2 и B_1) для CrF_5 ; модель D_{3h} (вал. кол. E' и A_2'') для CrF_6 . Модель C_{4v} для CrF_5 м. б. исключена, т. к. в спектрах др. пентафторидов (урана, хлора, брома) с такой структурой наблюдалось по две интенсивные полосы поглощения с интервалом выше 20 см^{-1} .

В. М. Ковба



CrF₆

М 36029

1991

* 18 Б1054. Имеет ли CrF₆ октаэдрическую структуру? Теория предполагает что нет! Is CrF₆ octahedral? Theory suggests not! / Marsden Coling, Wolynec Peter P. // J. inorg. Chem.— 1991.— 30, № 8.— С. 1681—1682.— Англ.

Неэмпирическим методом ССП с использованием расширенных двух- и трехэкспонентных базисных наборов проведены расчеты электронного и геометрич. строения и частот колебаний O_h (I), D_{2d} (II) и D_{3h} (III) конформеров молекул CrF₆. На уровне ССП найдено, что конформеры I и II не являются истинными локальными минимумами, так как имеют мнимые частоты. Кроме того они менее стабильны чем конформер III на 10,9 и 10,8 кДж/моль, соотв. Энергии конформеров I—III уточнены также с учетом электронной корреляции по теории возмущений Мёллера — Плессета вплоть до 4-го порядка и в рамках метода связанных кластеров с учетом двукратных возбуждений. На уровне МП2 найдено, что I и II более стабильны, чем III, в то время как на уровне МП3 они существенно менее стабильны,

Х. 1991, № 18

чем III. Расчеты в рамках метода связанных кластеров свидетельствуют о том, что III на 19,5 кДж/моль более стабилен, чем I. Отмечается, что расчеты на уровне МП2 существенно завышают энергию электронной корреляции. Сделан вывод о предпочтительности конфигурации III молекулы CgF_6 . В рамках псевдоантеллерового приближения проанализированы причины геометрич. различия между CgF_6 и др. молекулами MF_6 ($\text{M}=\text{Mo}$), имеющими октаэдрич. строение. И. Н. Сенченя



CrF₆

Dm. 36360

1991

Hope E. F., Levason W.,
Ogden J. S.,

Inorg. Chem. 1991, 30,
N26, 4873 - 4874.

Is CrF₆ Octa●hedral?

Experiment still suggests
"Yes!"

CrF_6

1992

Jacobs J., Mueller

H.S.P. et al.

Vi

УСР, UK,
матрица
раз, спектр-
тура

Inorg. Chem. 1992,
31 (26), 5357-63.

(сер. CrF_4 ; III)

CrF₆

1992

теор. расчет
виртуальн. и
кристалл

258626w On the structure and existence of chromium hexafluoride. Neuhaus, Arndt; Frenking, Gernot; Huber, Christian; Gauss, Juergen (Fachbereich Chem., Univ. Marburg, 34109 Marburg, Germany). *Inorg. Chem.* 1992, 31(26), 5355-6. Quantum chem. ab initio calcs. at the CCSD(T) level of theory using pseudopotentials for Cr predict that CrF₆ has octahedral symmetry. A comparison of the theor. predicted vibrational spectrum for CrF₆ with the exptl. results reported by Hope, E. G. et al. (1991) provide strong evidence that the recorded IR spectrum originates from CrF₆ (O_h) and not from CrF₆ (D_{3h}) or CrF₃.

C.A. 1992, 117, x26

CrF₆

1992

№ 17 Б1040. О структуре и существовании CrF₆. On the structure and existence of CrF₆ /Neuhaus Arndt, Frenking Gernot, Huber Christian, Gauss Jürgen //Inorg. Chem.—1992.—31, № 26.—С. 5355—5356.—Англ.

Рассчитаны геометрич. параметры и колебат. частоты конфигураций симметрии O_h и D_{3h} молекулы CrF₆. Расчеты проведены с помощью теории возмущений Меллера—Плессета до четвертого порядка, методом связанных кластеров с учетом одно- и двукратных возбуждений и с оценкой вкладов трехкратных возбуждений, методом конфигурац. вз-вия с одно- и двукратными возбуждениями и квадратичным методом конфигурац. вз-вия. Используются эффективный остоновый потенциал и валентный базис (3s4p2d) для Cr и базис 6-31ГФ* для F. Сделан вывод, что молекула CrF₆ в основном состоянии является октаэдрической.

А. А. Сафонов

М.А.

X, 1993, N 17

CrF₆

1992

Х 17 Б1041. Является ли CrF₆ октаэдрическим? Теория подтверждает — «Да!». Is CrF₆ octahedral? Theory confirms «Yes!» /Pierloot Kristine, Roos Björa O. //Inorg. Chem.—1992.—31, № 26.—С. 5353—5354.—Англ.

Рассчитаны конфигурации симметрии O_h и D_{3h} молекулы CrF₆. Расчеты проведены многоконфигурац. методом ССП в полном активном пространстве и с помощью теории возмущений второго порядка с несколькими исходными конфигурациями. Использован базис атомных натуральных орбиталей, аппроксимированных сгруппированными гауссовыми ф-циями (17s12p9d4f)/[5s4p3d2f] для Cr и (10s6p3d)/[4s3p1d] для F. Определены относит. энергии конфигураций, равновесные геометрич. параметры, малликовские заселенности и заряды на атомах. Найдено, что октаэдрич. конфигурация лежит на 49,9 ккал/моль ниже по энергии, чем конфигурация симметрии D_{3h}.

А. А. Сафонов

М.П.

Х, 1993, N 17

CrF₆

1992

11-258627x Is chromium hexafluoride octahedral? Theory affirms "yes!". Pierloot, Kristine; Roos, Bjoern O. (Dep. Chem., Univ. Leuven, B-3001 Heverlee-Louvain, Belg.). *Inorg. Chem.* 1992, 31, 5353-4 (Eng). Theor. calcs. confirms that the octahedral structure of CrF₆ is about 50 kcal/mol more stable than a trigonal bipyramidal structure (D_{3h}). The Calcs. were based on the Complete Active Space SCF method, with addnl. dynamic correlation energy computed using multiconfigurational second order perturbation theory. The basis set used was of the ANO type (Cr: 5s4p3d2f; F: 2s2p, in all 154 contracted basis functions). The active orbitals applied in the CAS-SCF calcs. included the Cr(3d)-F bonding and anti-bonding orbitals (10 electrons in 10 orbitals). The calcd. bond length for the octahedral complex was 1.754 Å, which is expected to be accurate within a few hundreds of an Angstrom.

неоп. параметр
комплекс. и
структура

C.A. 1992, 117, N26

GrF6

1993

Kang S.K., Tang H., et al.,

U.N.

J. Amer. Chem. Soc., 1993, 115,
N5, C. 1971-1981.

P. de. X. N4, 1994, 45-1055

CrF_6^{2-} (2)

1994

120: 87089d Hexafluorochromate CrF_6^{2-} : a stable dianion in the gas phase? Hendrickx, M.; Ceulemans, M.; Vanquickenborne, L. G. (Dep. Chem., Univ. Leuven, B-3001 Louvain, Belg.). *J. Phys. Chem.* 1994, 98(4), 1117-20 (Eng). The stability of the CrF_6^{2-} dianion toward dissociation to $\text{CrF}_5^- + \text{F}^-$ was studied by calcd. the potential energy surface both at the RHF and at the MCPHF correlated level of approxn. For the CrF_5^- mol. the trigonal bipyramid was calcd. to be the most stable structure. Although the energy of CrF_6^{2-} is found to be higher than that of the $\text{CrF}_5^- + \text{F}^-$ system, the energy barrier of the reaction path is sufficiently wide and high so as to prevent the dissociation process.

(стабильность)

C.A. 1994, 120, N8

CrF_6

1995

Russo T.V., Martin R.L.,
et al.

структ.,
свойств.,
теор.
расчет

J. Chem. Phys. 1995,
102 (20), 8023-8.

( ScF_3 ; III)

1996

F: CrF6

P: 3

4Б159. Геометрия фторидов, оксофторидов, гидридов и метанидов ванадия(5+), хрома(6+) и молибдена(6+). Интерпретация геометрии молекул, в которых нет отталкивания электронных пар валентной оболочки, с точки зрения искажения остова. Geometry of the fluorides, oxofluorides, hydrides, and methanides of vanadium(V), chromium(VI), and molybdenum(VI): Understanding the geometry of non-VSEPR molecules in terms of core distortion / Gillespie Ronald J., Bytheway Ian, Tang Ting-Hua, Bader Richard F. W. // Inorg. Chem. - 1996. - 35, N 13. - С. 3954-3963. - Англ.

Место хранения ГПНТБ

1997