

Cr-C-инертные
газы

1979

 $\text{Cr}(\text{CO})_5 \dots \text{X}$ $\text{X} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$

23 Б29. Взаимодействие металл — благородный газ.
Новая связь? Demuynck J., Kochanski E., Veillard A. Metal—rare gas interaction. A new bond?
«J. Amer. Chem. Soc.», 1979, 101, № 13, 3467—3472
(англ.)

Новая связь?

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО рассчитаны
потенциальные кривые системы $\text{M}(\text{CO})_5 \dots \text{X}$ ($\text{M} = \text{Cr},$
 $\text{Mo}; \text{X} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$). Расчет с использованием одноэкспонен-
циальных сгруппированных базисных функций для внут-
ренних и вакантных оболочек и двухэкспонентных —
для валентных оболочек указывает на энергетич. выгод-
ность координации X на свободное координац. место
квадратного пирамидального карбонильного комплекса.
Однако, расширение базиса до двухэкспонентного (про-
веденное в случае $\text{M} = \text{Mo}; \text{X} = \text{Kr}, \text{Xe}$) приводит к отриц.

□



X. 1979 N 23

энергии связи $M(CO)_5 \dots X$ при всех расстояниях. Обсуждение полученных результатов проведено с учетом электронодонорной способности X , приводящей к связывающему σ -взаимодействию и дестабилизирующему π -взаимодействию, а также различных стерич. факторов. Энергия дисперсионного взаимодействия, E_g оцененная с помощью теории возмущений для модельной системы MoK_7 , составляет 2,5 ккал/моль. Проведена оценка E_g MoK_7 с учетом f -функций Mo . Отмечено, что истинная E_g может составить 8—10 ккал/моль. Проведено сопоставление с лит. данными. О. Гриценко

[Cr(CO)₅Xe]

1983

4 Л184. Комплексы [Cr(CO)₅Xe] в растворе; первое спектроскопическое свидетельство. [Cr(CO)₅Xe] in solution; the first spectroscopic evidence. Simpson Michael B., Poliakoff Martyn, Turner James J., Maier William B. II, McLaughlin John G. «J. Chem. Soc. Chem. Commun.», 1983, № 22, 1355—1357 (англ.)

Получены ИК-спектры (2100—1900 см⁻¹) комплексов [Cr(CO)₅Xe] (I), стабилизированных в смеси жидких Kr и Xe при т-ре —100°С в процессе фотолиза комплексов [Cr(CO)₆] при УФ-облучении. Идентифицированы ИК-полосы вал. кол. карбонильных групп I. Обсуждены возможные механизмы образования карбонильных комплексов Cr с N₂, H₂O, O₂ и H₂ в криогенных растворах. Вычислено значение энергии активации I, равное 15±2 кДж/моль. Время жизни I в

ИК спектр

фр. 1984, 18, н 4

криогенном растворе составляет 2 с. Выполнено сопоставление реакционной способности карбонильных комплексов с ненасыщенными координационными связями в криогенном растворе и в твердых матрицах инертных газов. Отмечена низкая прочность связей $\text{Cr}-\text{Xe}$ в структуре I в криогенном растворе. И. В. А.

$\text{Cr}^+(\text{He/Ne/Ar})$ (OM 36447) 1991

Kemper P. R., Msu Ming-Teh,
et al.,

J. Phys. Chem. 1991, 95,
10600-10609.

Transition-tal Ion-Rare

$\text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{X}$
 $\text{X} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$

1997

структура
и свойства,
теор. расчет

127

C. A. 1997, 127, N 23

127: 322954n Structure and Bonding of the Noble Gas-Metal Carbonyl Complexes $\text{M}(\text{CO})_5-\text{Ng}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ and $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$). Ehlers, Andreas W.; Frenking, Gernot; Baerends, Evert Jan (Afdeling Theoretische Chemie, Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit, NL-1081 HV Amsterdam, Neth.). *Organometallics* 1997, 16(22), 4896-4902 (Eng), American Chemical Society. Quantum mech. ab initio calcns. at the MP2 and CCSD(T) level of theory using effective core potentials for the heavy atoms as well as d. functional calcns. using various gradient corrections are reported for the noble gas-transition metal pentacarbonyl complexes $\text{M}(\text{CO})_5-\text{Ng}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ and $\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$). The optimized geometries show increasing metal-noble gas distances in the order $\text{Ar} < \text{Kr} < \text{Xe}$ and $\text{Cr} < \text{W} < \text{Mo}$. The theor. predicted M-Ng bond energies are very close to exptl. obsd. data. The nature of the interactions between the unsatd. $16 e^-$ fragments $\text{M}(\text{CO})_5$ and the noble gases is investigated using the topol. anal. of the electron d. distribution and by a detailed anal. of the bond energies. Excitation energies are predicted using time-dependent d. functional theory in good agreement with exptl. measurements.

1) $\text{Mo}(\text{CO})_5 - \text{X}$ $\text{X} = \text{Ar},$
 2) $\text{W}(\text{CO})_5 - \text{X}$ Kr, Xe