

VII 621 1935

Cr(CO)₆, Mo(CO)₆,
W(CO)₆, (Ts, Δ Hs)

Hieber^{W.}/Romberg E.

1. Z. anorg. Chem., 221, 332 (1935)³³⁴

Circ. 500 Be

E. C. T. D. H.

Cr(CO)₆ (Tm)

VII 506

1935

Hieber W., Romberg E.

Z. anorg. allgem. Chem., 1935, 221, 321-31.

"Metal carbonyls. Metal hexacarbonyls of the chromium group, their formation and reaction mechanism".

ECTD P. K.

5

CA, 1935, 2467⁴

VI - 866

1953

$Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$, (Vi)

Nyholm R. S.; Short L. N.

J. Chem. Soc., 1953, Sept., 1670-1673.

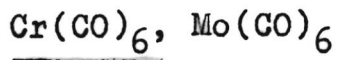
ЕСТЬ Ф. К.

RX, 1954, № 23, 49404

J.

VII 1064

1985



(Vi, Cp⁰, S⁰, -(F⁰-E₀⁰)/T)

Hawkins N.J., Mattraw H.C.,
Sabol W.W., Carpenter D.R.

J. Chem. Phys., 1955, 23, N12, 2422-27

Spectroscopy of gaseous carbonyls.
I. Infrared spectra and thermodynamic
properties of chromium and molybdenum
hexacarbonyls.

RX., 1956, 57246 M, J

ЕСТЬ Ф. К.

Cr(CO)₆,

Mo(CO)₆

W(CO)₆

ΔH_f



Cotton F.A., Fischer A.K., Wilkinson G. 1956

J. A. Ch. S. 1956, 78, 520, 5168

Теплота сгорания и образования
карбонильных металлов.

I Гексакарбонилы Cr, Mo, W.

ΔH₂₉₈ = -257,5; -234,8 и -227,2

VII 1975

1956

Cr(CO)₆ (Vi)

Shufler S.; Sternberg H.W.,
Friedel R. A.

J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 212,
2687-2688.

Рис X, 1957, 5, 14399

ЕСТЬ Ф. К.

10.

Cr(CO)₆, Mo(CO)₆

VII 2111 1957

(Vi, sil.post.)

Murata H., Kawai K.

J. Chem. Phys, 1957, 27, N2, 605

Normal frequencies of octahedral
M(XY)₆ molecules.

RX., 1958, N6, 16788. J

VII 461 1988

Cr(CO)₆ (Sil.post.)

Cagliotti V., Sartori G.,
Scrocco M.,

J. Inorgan. and Nucl. Chem., 1958, 8, 87-92

Инфракрасные спектры гекса-
коорд. цианидовых комплексов.

RX., 1959, N13, 44825

ЕСТЬ Ф. К.

1958

Cr(CO)₆

Santi A., Cotton F. A.,

Mo(CO)₆

J. Chem. Phys., 1958, 28, 736.

W(CO)₆

Рамад. спект. исследования -

спект.

в VI группе

качб.

расе.



$\text{Cr}(\text{CO})_6$

ВР-11-2683

1959

$\text{Mo}(\text{CO})_6$

8B56. Расчет нормальных координат и силовых постоянных некоторых гексакарбониллов 6-й группы. P. i-

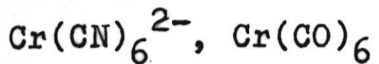
torius Carl W. F. T., Haarhoff P. C. Normal coordinate treatment and force constants of some group VI hexacarbonyls. «J. Molec. Spectrosc.», 1959, 3, № 6, 621—631 (англ.).—В рамках модели валентных сил с учетом недиагональных членов рассчитаны F - и G -матрицы для малых колебаний октаэдрич. молекул $\text{M}(\text{XY})_6$. С помощью секулярного ур-ния по эксперим. частотам $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и $\text{Mo}(\text{CO})_6$ определены силовые постоянные этих молекул.

Е. Никитин

99.1961.8



VII 2129 1960



(sil.post.)

Cagliotti V., Sartori G., Furlani C.

J. Inorg. and Nucl. Chem., 1960, 13, N1-2, 22-27.

Sil.post. $\text{Cr}(\text{CN})_6^{2-}$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

RX., 1961, 1B110.

J

ЕСТЬ Ф. Н.

$\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$

VII 2695 1960

(Vi, termodin. f-ii)

Kawai K., Murata H.

Bull. Chem. Soc. Japan, 1960, 33, N7, 1008-13.

Нормальные колебания и термодинамические свойства гексакарбониллов хрома и молибдена.

RX., 1961, 9B79

J

Кемп 85-ke

1959-VI

1961

$\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$,
 $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ } (Vi, struktura)

Bor G.

Veszpremi vegyipari egyet kozl, 1961, 5, N 4,
339-40. ~~1961~~

Infroragos spektrometriai vizsgalatoz a fém-
karbonilok területen.

PJX, 1963, 125129

J. Есть оригинал.

VI 3977

1961

$Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$

(Di, cup-pa)

Bor G.

Veszpremi vegyipari egyet közl.,

1961, 5, №4, 343-344



Ю.

есмо ф.к.

РМХ, 1963, 125/29

$\text{Cr}(\text{CO})_6$

(7)

444-11-068
89-11-444

БФ - М940 - IV | 1961

Виксов Ф. А.
Курдашов Б. П.

Докл. АН СССР, 1961,
140, № 6, 1364-7

1958-VI

1962

$Ni(CO)_4$, $Co(CO)_3NO$, $Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$,
 $W(CO)_6$ (Vi)

Bor G.

Acta chim. Acad. Sci. Hung., 1962, 34, 315-321.

Infrared spectroscopic investigations on metal carbonyl compounds. I: Precise determination of the C-O stretching frequencies of nickel tetracarbonyl, iron pentacarbonyl, chromium, molybdenum and tungsten hexacarbonyl, and cobalt nitrosyl-carbonyl in the gaseous state

CA, 1963, 58, 4050h

J.

2381-VI

1962

Vi / (Ni(CO)₄, Fe(CO)₅, Cr(CO)₆, Mo(CO)₆, W(CO)₆,
Co(CO)₃NO)

Bor G.

Spectrochim. acta. 1962, 18, N 6, 817-22

Solvent-effect studies on the infrared spectra
of metal carbonyls.

ccms p.k.

PJF, 1966, 9D296

Cr(CO)₆ (Vi, E_{ion})

VII 443

1962

Ban M.J., Fenyi S.Z., Hegyhati M.

Theory Strukt. Complex. Compds. Pahers Sym.
Wroclan, Poland, 1962, 195-202.
(Pull. 1964)

Electronic structure of the chromium
hexacarbonyl molecule.

eeuu6 op.K.

J.

CA., 1965, 63, N10, 12508c

VII 2198

1962

Cr(CO)₆, Mo(CO)₆,

W(CO)₆ (Vi, sil.post.)

Cotton F.A., Kraihanzel C.S.

J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, N23, 4432-38.

Vibrational spectra and bonding in metal carbonyls. I. Infrared spectra of phosphine-substituted group VI carbonyls in the Co stretching region.

Est/orig.

J, RF., 1963, 9D72

2069-VI

1962

$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ (Di)

Mc Dowell R.S., Jones L.H.

J. Chem. Phys., 1962, 36, N 12, 3321-24

Low-frequency fundamentals of some metal
carbonyls.

PJ, 1963, 3D202

J.

1963

ВФ - VII - 504

Cr(CO)₆
Mo(CO)₆
W(CO)₆
ИК-спектр
спектр К.р.
ν_i
ν_i + ν_j

9 Д368. Колебательные спектры некоторых гексакарбониллов VI группы. Amster R. L., Hannan R. B., Tobin M. C. Vibrational spectra of some group VI hexacarbonyls. «Spectrochim. acta», 1963, 19, № 9, 1489—1494 (англ.)

Наблюдался спектр комб. рас. гексакарбониллов Cr(CO)₆, Mo(CO)₆ и W(CO)₆ в кристаллич. состоянии и в насыщенном растворе в хлористом метиле и ИК-спектр поглощения тех же кристаллов в области 300—5000 см⁻¹. В кристаллич. состоянии в спектрах не наблюдалось ни одной полосы, которую можно было бы приписать расщеплению кристаллич. полей. Частоты, полученные из спектров, отождествлены с норм. колебаниями молекул. Ряд полос ИК-поглощения и комб. рас. приписан составным тонам и обертонам. Библ. 8 назв.

С. Карпов

ф. 1966. 92



1963

14288

VIBRATIONAL SPECTRA AND FORCE CONSTANTS OF THE HEXACARBONYLS OF CHROMIUM, MOLYBDENUM AND TUNGSTEN. Llewellyn H. Jones (Los Alamos Scientific Lab., N. Mex.). Spectrochim. Acta 19: 329-38(1963). (LADC-5371)

The infrared absorption spectra of the hexacarbonyls of Cr, Mo, and W were observed in the gaseous and solid states. Eleven of the thirteen fundamental frequencies of each were assigned. Force constants were calculated using a resonance interaction potential function. The order of metal-carbon force constants is $F_{WC} > F_{CrC} > F_{MoC}$. For these three hexacarbonyls, it is found that a higher metal-carbon force constant is accompanied by a lower CO force constant, indicating a decrease in metal-ligand π bonding in the same order as the metal-carbon force constants. The various calculated interaction constants are discussed. They all have reasonable values except the non-coplanar MCO, MCO bending interaction constants, which are unexpectedly large. The results of this work support the use of the resonance interaction valence force field for molecules of this sort. (auth)

Cr(CO)₆

Mo(CO)₆

W(CO)₆

cr 260p

018-111-810
89-111-891
X

NSA.

1963-17-9

Cr(CO)₆

Mo(CO)₆

W(CO)₆

BP-VII - 810

1963

Vibrational spectra and force constants of the hexacarbonyls of chromium, molybdenum, and tungsten. Llewellyn H. Jones (Los Alamos Sci. Lab., Los Alamos, N. Mex.). *Spectrochim. Acta* 19, 329-38(1963)(in English). The infrared absorption spectra of the hexacarbonyls of Cr, Mo, and W were observed in the gaseous and solid states. Eleven of the 13 fundamental frequencies of each were assigned. Force consts. were calcd. by using a resonance interaction potential function. The order of metal-C force consts. is $F_{WC} > F_{CrC} > F_{MoC}$. For these 3 hexacarbonyls a higher metal-C force const. is accompanied by a lower CO force const. indicating a decrease in metal—ligand π bonding in the same order as the metal-C force consts. The various calcd. interaction consts. are discussed: They all have reasonable values except the non-coplanar MCO, MCO bending interaction consts., which are unexpectedly large. These results support the use of the resonance interaction valence force field for mols. of this sort.

CA

C.A. 1963.58.5

4050 g

$\text{Cr}(\text{CO})_6$

ВФ-VII-810

1963

7 Д260. Колебательные спектры и силовые постоянные гексакарбониллов хрома, молибдена и вольфрама. Jones Llewellyn H. Vibrational spectra and force constants of the hexacarbonyls of chromium, molybdenum and tungsten. «Spectrochim. acta», 1963, 19, № 1, 329—338 (англ.)

$\text{Mo}(\text{CO})_6$

Получены спектры поглощения $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$ в области $350\text{—}4100\text{ см}^{-1}$ в газообразном и твердом состояниях. Приведены частоты наблюдаемых полос и коэф. их поглощения в максимуме. Сделано отнесение полос, определены частоты 11 из 13 основных колебаний молекул гексакарбониллов Cr, Mo и W. Вычис-

АД

ф. 1966. 78

ⓧ

лены силовые постоянные молекул по методу валентных связей. Величина силовой постоянной связи металл — углерод растет в ряду W, Cr, Mo; в том же порядке уменьшается силовая постоянная связи углерод — кислород в соответствующих молекулах, что указывает на уменьшение вклада π -связи в связь металл — углерод при переходе от W к Cr и Mo. Обсуждается вопрос о величине других полученных постоянных. Отмечается разумность применения метода валентных связей для расчета силовых постоянных подобных молекул. Библ. 16 назв.

С. Станкевич

VII 2128 1964

$\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$

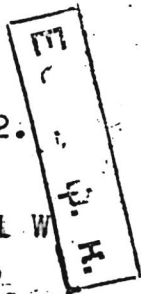
(sil. post.)

Brunvoll J., Cyvin S. J.

Acta chem. scand., 1964, 18, N6, 1417-22.

Spectroscopic studies of metal
carbonyls. I Treatment of octahedral W
(XY)₆ molecules with application to
chromium and molybdenum hexacarbonyl.
RE., 1965, 7D102

J



1964

$\frac{\text{Cr}(\text{CO})_6}{\text{Mo}(\text{CO})_6}$

Spectroscopic studies on metal carbonyls. II. Generalized mean-square amplitudes of chromium and molybdenum hexacarbonyls. S. J. Cyvin and J. Brunvoll (Tech. Univ., Trondheim, Norway). *Acta Chem. Scand.* 18(4), 1023-4(1964)(in English). The mean-sq. parallel and perpendicular amplitudes and mean cross products of $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (I) and $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (II) were calcd. Values are given for atom pairs, which define the types of distances, at 298 and 0° K. The only non-vanishing mean cross product was $\langle \Delta z \Delta x \rangle$ for the 1-8 type (C-O) distance, vis., -0.0024 and -0.0027 Å. at $T = 0$, and -0.0143 and -0.0184 Å. at $T = 298^\circ\text{K}$. for I and II, resp. Oren L. Marrs

Lucy

C.A. 1964. 61. 10

11479 f

⊗

1964

ВФ-VII-2200

Cr(CO)₆

7 Д104. Спектроскопическое изучение карбониллов металлов. IV. Кориолисово взаимодействие в гексакарбонилах металлов. Cuvin S. J., Brunvoll J. Spectroscopic studies on metal carbonyls. IV. Coriolis coupling for metal hexacarbonyls. «Acta chem. scand.», 1964, 18, № 6, 1423—1427 (англ.)

Получены алгебраич. выражения для элементов матрицы Кориолиса s^{α} . Рассчитаны коэф. кориолисова взаимодействия ζ для молекул Cr(CO)₆ и Mo(CO)₆. Ч. III см. РЖФиз, 1964, 10Д49.

Шенер)

ср. 1965. 7Д



1965

Cr(CO)₃

Mo(CO)₃

W(CO)₆

(p-p₂)

TiCl₄

TiBr₄

VCl₄

X. 1966

3 Б111. Электронные спектры комплексов переходных металлов. Часть I. Alderdice David S. Electronic spectra of transition metal complexes. Part I. «J. Molec. Spectrosc.», 1965, 15, № 4, 509—520 (англ.)

Исследованы спектры газообразных тетрагалогенидов TiCl₄, TiBr₄, VCl₄ в области 2000—6000 Å. Экспер. данные интерпретируются в рамках теории поля лигандов. Колебательная структура электронных переходов не обнаружена. Таким образом, прямых экспер. указаний на изменение симметрии комплекса при оптич. возбуждении нет, однако эксперимент не исключает такой возможности. Изучены также спектры Cr(CO)₆, Mo(CO)₆, W(CO)₆, (C₆H₅)Mn(CO)₃, р-ренных в циклогексане (2000—4000 Å). Интенсивные полосы, обнаруженные в области 2300 Å, отождествлены с полосами переноса заряда с металла на лиганды (разрешенный по четности переход).

Б. Цукерблат

(+Succ)

3⁺

☒

1988

Cr(CO)₆

4 Д225. Спектроскопическое изучение карбониллов металлов. Ч. III. Эффект сокращения Бастиансена — Морино и средние амплитуды колебания в октаэдрических молекулах типа $W(XY)_6$. Brunvoll J. Spectroscopic studies on metal carbonyls. Part III. Bastiansen — Morino shrinkage effects and mean amplitudes of vibration in octahedral $W(XY)_6$ molecules. «J. Molec. Spectrosc.», 1965, 15, № 3, 386—390 (англ.)

Рассматриваются линейный и нелинейный эффекты сокращения межатомных расстояний в октаэдрич. молекулах типа $W(XY)_6$. Найдены уравнения, определяющие величину этого эффекта. Приведены численные значения сокращения межатомных расстояний в молекулах $Cr(CO)_6$ и $Mo(CO)_6$. С использованием значений силовых

47.1966

47



⊠

постоянных и L -матриц, полученных ранее, вычислены средние амплитуды колебаний в этих молекулах. Для некоторых молекул средние амплитуды колебаний и эффект сокращения чрезвычайно сильно зависят от T -ры главным образом вследствие низкочастотного деф. кол. $Me-C-O$. Как для $Cr(CO)_6$, так и для $Mo(CO)_6$ сокращение отдельных связей при $25^\circ C$ составляет $\sim 0,01 \text{ \AA}$. Ч. II см. РЖФиз, 1965, 7Д103; ч. IV см. РЖФиз, 1965, 7Д104. И. Яковлев

1965

TiCl₄,
TiBr₄

VCl₄

(energy
2100-7000)

3

Electronic spectra of transition metal complexes. David S. Alderdice (Univ. Coll., London). *J. Mol. Spectry.* 15(4), 509-20(1965)(Eng). The vapor-phase spectra of TiCl₄, TiBr₄, and VCl₄ were examd., 2100-7000 Å. The absorptions are assigned to electron transfer from the ligands to a M.O. consisting essentially of a metal *d* orbital. Cr(CO)₆, Mo(CO)₆, and W(CO)₆ in cyclohexane soln. have similar spectra in the 2100-4000-Å. region, consisting of a stronger band at 2300 Å. and a weaker band at 2900 Å. A weak shoulder at 4200 Å. for W(CO)₆ solns. is more pronounced in MeOH, and is assigned to W(CO)₆ in cyclohexane, and to W(CO)₆MeOH in MeOH. The 2300-Å. band is independent of solvent, but the 2900-Å. band shows a slight shift to higher energy with increasing solvent polarity. These bands have high extinction coeffs. and are assigned to allowed *g* → *u* transitions. The spectrum of C₅H₅Mn(CO)₃ consists of a stronger band at 2100 Å. and a weaker band at 3300 Å. The spectrum of Mo(CO)₆ in the 1500-1950-Å. region shows no distinct band, but increasing absorption at each end of the range.

R. Catterall

C.A. 1965. 63.4
3782 cd

A

1965

Bp - 3146 - VI

Cr(CO)₆
Mo(CO)₆
W(CO)₆
Fe(CO)₅

Mass spectra of metal hexacarbonyls. A. Foffani, S. Pignataro, B. Cantone, and F. Grasso (Univ. Perugia, Italy). *Z. Physik. Chem.* (Frankfurt) 45(1/2), 79-88(1965)(Eng). Fragmentation patterns are given for the hexacarbonyls of Cr, Mo, and W, and for Fe(CO)₅. The ionization potentials of carbonyls of metals of Group VI are always higher than those of the metals, increase with the core-metal at. no., and are much lower than that of CO. There is evidence that the mol. ionization involves electron removal from a partially bonding mol. orbital with a prevailing metal character. Mean dissocn. energies for the M-C bonds in the neutral and ionized states of these mols. were evaluated. They fit well with thermochem. data, and the figures for the neutral states are always higher than those of the corresponding ionized states.

Fredrich Epstein

+3

C.A. 1965. 63.6
6447a



$\text{Cr}(\text{CO})_6$

ВФ-3146-11

1965

3 Б50. Масс-спектры гексакарбониллов металлов. Foffani A., Pignataro S., Cantone B., Grasso F. Mass spectra of metal hexacarbonyls. «Z. phys. Chem.» (BRD), 1965, 45, № 1-2, 79—88 (англ.)

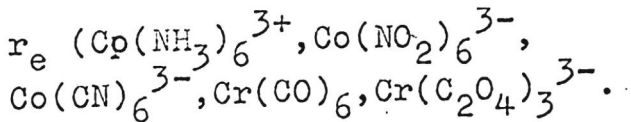
Исследованы масс-спектры $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (I), $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (II), $\text{W}(\text{CO})_6$ (III) и $\text{Fe}(\text{CO})_6$. В основном, спектры подобны. Заметное различие наблюдается в относительных интенсивностях различных пиков. Определены потенциалы ионизации (ПИ) молекул (в эВ): I $8,18 \pm 0,07$; II $8,30 \pm 0,03$, III $8,46 \pm 0,02$. Определены также потенциалы появления осколочных ионов. ПИ молекул всегда выше ПИ атомов соответствующих металлов и значительно ниже ПИ

Х. 1966. 3



молекулы CO. Кроме того, ПИ молекул возрастают с увеличением атомного номера атомов металла. Сделан вывод, что при электронном ударе удаляются электроны из гибридных мол. орбиталей, имеющих, в основном, металлч. характер. Произведена оценка энергии диссоциации D связи M—C для исследованных молекул в нейтр. и ионизованном состояниях. Отмечено, что D для нейтр. молекул всегда выше D для ионов.

М. Митцев



VI-4046
1965

Levy R.M.

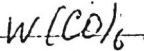
J. Chem. Phys, 1965, 43, N5, 1846-87.

Bond lengths from x-ray absorption edge
fine structure.

RX., 1966, 8 43

J.

1965



Winters R.E., Kiser R.W.

Inorgan. Chem., 4, 1571

исследования
по масс-спектру

и M_f атомов $M(CO)_6^+$

Mass spectromic studies of
Cr, Mo, W hexacarbonyls



see Cr(CO)₆ I

VII 2625 1966

Vi(V(CO)₆, Cr(CO)₆)

Haas H., Sheline R.K.

J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, N14, 3219-20.

On the Jahn-Teller effect in
vanadium hexacarbonyl.

RX., 1966, 24⁶226 J

B9-VII-2444

1966

Anharmonic corrections for fundamental vibrations of the metal hexacarbonyls. J. Michael Smith and Llewellyn H. Jones (Los Alamos Sci. Lab., Los Alamos, N. Mex.). *J. Mol. Spectry* 20(3), 248-57(1966)(Eng). Several ternary combinations of vibrational frequencies of the hexacarbonyls of Cr, Mo, and W have been observed in 10-cm. path lengths of satd. solns. in CCl₄ and in CS₂. From these observations anharmonic corrections to the CO stretching frequencies are calcd. The mid-ir and Raman spectra of solns. in the same solvents were observed also. From the results, the fundamental harmonic CO stretching frequencies were calcd.

RCKP

~~CO₂~~
 CS₂
 Cr(CO)₆
 Mo(CO)₆
 W(CO)₆
 (Y:)

+ 2

C. A. 1966. 65:7
 9940 &

17

1966

Mo(CO)₆

11 B180. Ангармонические поправки для основных колебаний гексакарбониллов металлов. Smith J. Michael, Jones Llewellyn H. Anharmonic corrections for fundamental vibrations of the metal hexacarbonyls. «J. Molec. Spectrosc.», 1966, 20, № 3, 248—257 (англ.)

Исследованы некие тройные составные полосы (6500—4000 см⁻¹) в ИК-спектрах гексакарбониллов Cr, Mo и W. Спектры измерены в 10-см слоях насыщ. р-ров в CCl₄ и CS₂. Рассчитаны ангармонич. поправки для частот $\nu_{C=O}$. Исследованы также ИК-спектры в области 4000—250 см⁻¹ и спектры КР этих р-ров. Рассчитаны значения частот основных колебаний C=O ν_1 , ν_3 и ν_6 : Cr(CO)₆ 2134, 2038 и 2020, 2034; Mo(CO)₆ 2141, 2038 и 2020, 2030; W(CO)₆ 2148, 2030 и 2013, 2020 и 2032 см⁻¹.
Э. Броун

ангармонич. поправки

частоты основных колебан.

11-11-66

х. 1967. 11

11

1966

Cr (CO)₆

89-111-2441

vi

5 Д247. Ангармонические поправки для основных колебаний металлгексакарбониллов. Smith J. Michael, Jones Llewellyn H. Anharmonic corrections for fundamental vibrations of the metal hexacarbonyls. «J. Molec. Spectrosc.», 1966, 20, № 3, 248—257 (англ.)

Исследованы некоторые тройные комбинационные полосы (6500—4000 см⁻¹) в ИК-спектрах гексакарбониллов Cr, Mo и W. Спектры измерены в 10-см слоях насыщенных растворов в CCl и CS₂. Рассчитаны ангармонич. поправки для ν_{C=O}-частот. Исследованы также ИК-спектры в области 4000—250 см⁻¹ и спектры комб. рас. этих растворов. Приведены таблицы частот. Рассчитаны значения основных C=O-колебаний ν₁, ν₃ и ν₆: Cr(CO)₆ — 2134, 2038 и 2020, 2034; Mo(CO)₆ — 2141, 2038 и 2020, 2030; W(CO)₆ — 2148, 2030 и 2013, 2020 и 2032 см⁻¹. Библ. 7. Э. Броун

ф. 1967. 58

8

1966

11 Б180. Ангармонические поправки для основных колебаний гексакарбониллов металлов. Smith J. Michael, Jones Lewellyn H. Anharmonic corrections for fundamental vibrations of the metal hexacarbonyls. «J. Mol. Spectrosc.», 1966, 20, № 3, 248—257 (англ.)

Исследованы нек-рые тройные составные полосы (6500—4000 cm^{-1}) в ИК-спектрах гексакарбониллов Cr, Mo и W. Спектры измерены в 10-см слоях насыщ. р-ров в CCl_4 и CS_2 . Рассчитаны ангармонич. поправки для частот $\nu_{\text{C=O}}$. Исследованы также ИК-спектры в области 4000—250 cm^{-1} и спектры КР этих р-ров. Рассчитаны значения частот основных колебаний C=O ν_1 , ν_3 и ν_6 : $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 2134, 2038 и 2020, 2034; $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 2141, 2038 и 2020, 2030; $\text{W}(\text{CO})_6$ 2148, 2030 и 2013, 2020 и 2032 cm^{-1} .

Э. Броун

ангармон.
поправкичастоты
основн.
колеб.

X. 1967. 11.

11/11/66

B

$\text{Cr}(\text{CO})_6$
 $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{Hal})]^-$

$\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

Ссыл. на лит.

A-1065

1967

8 Б164. Интенсивности полос валентных колебаний карбонильной группы в некоторых галогенкарбонильных производных хрома, вольфрама, марганца, рения и железа. Abel E. W., Butler I. S. Intensity of the carbonyl stretching modes in certain halogenocarbonyl derivatives of chromium, tungsten, manganese, rhenium and iron. «Trans. Faraday Soc.», 1967, 63, № 1, 45—55 (англ.)

Измерены интегральные интенсивности полос вал. кол. CO в ИК-спектрах следующих соединений: $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{J}$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$, $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}]^-$, $[\text{W}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ (I), $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{XY}]^-$ ($\text{XY} = \text{J}_2, \text{Br}_2, \text{BrJ}, \text{BrCl}$), $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), а также $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). Спект-

X-1988-8

(X)

ры обсуждены и рассчитаны некоторые силовые постоянные. Для молекулы I проведено отнесение полос по типам симметрии. Показано, что для молекул типа $X_M(CO)_5$ недиагональный коэф. возрастает, а диагональные силовые коэф. связей CO падают при переходе от нейтральных молекул к анионам. Такая же закономерность наблюдается в ряду $X_2M(CO)_4$. Б. Локшин

Cr(CO)(Hal)

A-1085

1964

сил.
посл.

1 Д290. Интенсивности валентных колебаний карбонильной группы в галогенокарбонильных производных хрома, вольфрама, марганца, рения и железа. Abel E. W., Butler I. S. Intensity of the carbonyl stretching modes in certain halogenocarbonyl derivatives of chromium, tungsten, manganese, rhenium and iron. «Trans. Faraday Soc.», 1967, 63, № 1, 45—55 (англ.)

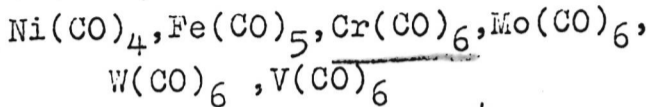
Исследованы интенсивности вал. кол. карбонильной группы галогенокарбонильных производных хрома, вольфрама, марганца, рения и железа. Рассчитаны силовые постоянные. Приведено обсуждение спектров. Дано отнесение колебаний ди-подтетракарбонилжелеза. Библ. 25.
Э. К.

+4
9.1968. АТ

⊠

VI-4039 1967

I (ГЛАВН. ИОНЫ ИЗ)



Теплоты образования $39 \text{ ion. } - M(CO)_n^+$, $M = Ni, Fe, Cr,$
 Mo, W, V) $Do(\text{cp}) \text{ mol., ion.}$) $Hf(VCO)_6$

Bidnosti D.R., Mc Intyre N.S.
Canad. J. Chem., 1967, 45, N6, 641-48.

Electron-impact study of some binary metal
carbonyls.

RX., 1967, 23B75

J,

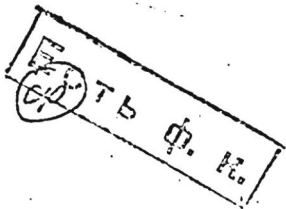
F

1967

$\text{Cr}(\text{CO})_6$ (Zcr.c, Zc.o; $\sqrt{11}$ 4160
 2 CrCO)

Whitaker A., Jeffery J. W.,
Acta Crystallogr. 1964, 23(6),
977-84

20



CA 1968

$\text{Cr}(\text{CO})_6$

Эл. спектры
поглощ.

ф. 1969. 59

(+5)

5 Д299. Электронная структура гексакарбониллов металлов. Beach Nancy A., Gray Harry B. Electronic structures of metal hexacarbonyls. «J. Amer. Chem. Soc.», 1968, 90, № 21, 5713—5721 (англ.)

Получены электронные спектры поглощения $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$ в парах и растворах (при $T=300$ и 77°K). Измерены также спектры ионов $\text{V}(\text{CO})_6^-$, $\text{Mn}(\text{CO})_6^+$ и $\text{Re}(\text{CO})_6^+$ в растворе при $T=300^\circ\text{K}$ и спектр $\text{V}(\text{CO})_6^-$ при $T=77^\circ\text{K}$. Для идентификации переходов использовался гауссовский анализ полос. Интерпретация полученных спектров основана на расчетах по методу молекулярных орбит для различных гексакарбониллов. Полученные результаты применены для выяснения роли различных орбиталей CO в образовании связи металл — карбонил. Приведены параметры теории поля лигандов, полученные из исследования спектров. Расчеты орбитальных энергий рассматриваемых соединений хорошо согласуются с вертикальными потенциалами ионизации. Библ. 28.

В. Л. Богданов

1968

111-2552

(+5)

X

Cr(CO)₆

VII-2552

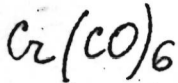
1968

Vi

101261r Electronic structures of metal hexacarbonyls. Beach, Nancy A.; Gray, Harry B. (Columbia Univ., New York, N.Y.). *J. Amer. Chem. Soc.* 1968, 90(21), 5713-21 (Eng). Electronic spectra of neutral and ionic metal hexacarbonyls are reported. The spectra of Cr(CO)₆, Mo(CO)₆, and W(CO)₆ were measured in the vapor and soln. states, the latter at both 300 and 77°K. The spectra of V(CO)₆⁻, Mn(CO)₆⁺, and Re(CO)₆⁺ in soln. at 300°K. are reported with addnl. spectral measurements for V(CO)₆⁻ at 77°K. The transition assignments and discussion of electronic structures are based on calcd. M.O. energy levels for the various hexacarbonyls. RCIC

C.A. 1968. 69.24

Y



Junk G.A.
Svee H. Y.

1968

B90-5470-III

Z. Naturforsch.
236, N1, 1-9

Интертика карбонильные
и диссоциативные $\text{Ni}(\text{CO})_4$,
 $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и
 $\text{W}(\text{CO})_6$.

$[\text{Cu} \cdot \text{Ni}(\text{CO})_4]$ III

BP-VII-2835

1968

46215b The chromium-carbon bond length in chromium hexacarbonyl. Pauling, Linus (Univ. of California, La Jolla, Calif.). *Acta Crystallogr., Sect. B* 1968, 24(Pt. 7), 978-9 (Eng). A discussion of the electronic structure of Cr hexacarbonyl by the semi-empirical valence-bond method leads to the conclusion that the bonds have about 50% double-bond character. The bond length would be expected to be about 0.10 Å. less than the single-bond length for d^2sp^3 hybridization, 2.02 Å., in agreement with the observed bond length, 1.916 ± 0.003 Å. 10 references.

JDJN

C.A. 1968-69-12

Cr(CO)₆

ВР-111-2835

1968

№ 8 Б37. Длина связи хром—углерод в гексакарбониле хрома. Pauling Linus. The chromium-carbon bond length in chromium hexacarbonyl. «Acta crystallogr.», 1968, В 24; № 7, 978—979 (англ.)

Полуэмпирическое рассмотрение в рамках метода валентных связей приводит к выводу, что в Cr(CO)₆ связи Cr—C обладают 50%-ной двоевязанностью. Это предполагает значение ~1,91 А для расстояния Cr—C, удовлетворительно согласующееся с последними эксперим. результатами (1,916±0,003 А). Резюме

длина
связи
Cr—C

2.1969 8

1968

Cr(CO)₆

y

94458s Mass spectra and ionization potentials of transition metal carbonyls and nitrosyls. Pignataro, Salvatore; Foffani, Antonio (Univ. Perugia, Perugia, Italy). *Corsi Semin. Chim.* 1968, No. 14, 21-2 (Ital). The ionization potentials (IP) and mass spectra of some covalent complexes were detd. For the simple carbonyls, such as Cr(CO)₆, Mo(CO)₆, W(CO)₆, and Fe(CO)₅, the less tightly bound electron occupies an orbital of rather distinct metallic character, and with partial π -characteristics. This holds true also for the tetrasubstituted carbonyl-nitrosyls, such as Co(CO)₃NO, Fe(CO)₂(NO)₂, derivatives formed by replacement of a CO by a ligand of phosphine type, and for carbonyls such as Re₂(CO)₁₀. All the mentioned complexes with the exception of Fe(CO)(NO)₂P(OEt)₃, have IP's higher than those of the central metals. Comparison of the IP's of the tetrasubstituted carbonyl-nitrosyls with those in which a CO was replaced by a ligand of the phosphine type and with the IP's of the free ligands suggest that the IP's of these

C. A. 1970

72. 18

2

complexes are also influenced by the accepting and donating abilities of the substituting ligands. Examn. of the mass spectra of these compds. shows some distinguishing characteristics for the various classes. The IP of $\text{Fe}(\text{CO})_4$ produced from the thermal decompn. of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ was also measured. Finally, a study was conducted regarding the possibility of using mass spectrometers for the study of organometallic compds., since they can generally be studied with no fear of thermal decompn. using ion source at 50-70°. Higher-temp. sources frequently produce decompn., which is catalyzed by the same metal deposited on the walls of the ion source.

P. A. Tarantino

Cr(CO)₆
Fe(CO)₅
Ni(CO)₄

(lib. resp. pair)

+ 2 ref

B90 - 2547 - VII

1968

22057a A semiempirical molecular orbital model for Cr(CO)₆, Fe(CO)₅, and Ni(CO)₄. Schreiner, A. F.; Brown, Theodore L. (Univ. of Illinois, Urbana, Ill.). *J. Amer. Chem. Soc.* 1968, 90(13), 3366-74 (Eng). M.O. calcs. have been carried out for Cr(CO)₆, Fe(CO)₅, and Ni(CO)₄. The diagonal matrix elements are cor. for the effects of surrounding charges as well as for the one-center charge. The calcs. are iterative and were carried out to self-consistency in the charges on all atoms, and in the configuration on the metal. The bonding in the carbonyls is discussed in terms of the Mulliken population anal. On the basis of overlap populations it is concluded that (1) Cr 4p orbitals are involved almost entirely in the σ bonding and may be neglected in considering the π system, (2) Ni 4p orbitals are more important than 3d orbitals in π bonding to CO, (3) the π bonding in Fe(CO)₅ is about equally 4p and 3d in character, and (4) there is no significant difference in the bonding of the axial and equatorial CO groups in Fe(CO)₅. The results of the mol. calcs. are compared with a variety of exptl. data for the three carbonyls.

RCJC

C.A. 1968. 69.6

X

ВФ-2547-VII

1968

Cr(CO)₆

22 Б34. Полуэмпирическая молекулярно-орбитальная модель для Cr(CO)₆, Fe(CO)₅ и Ni(CO)₄. Schreiner A. F., Brown Theodore L. A semiempirical molecular orbital model for Cr(CO)₆, Fe(CO)₅, and Ni(CO)₄. «J. Amer. Chem. Soc.», 1968, 90, № 13, 3366—3374 (англ.)

2и) Модифицированным методом Хюккеля исследовано электронное строение Cr(CO)₆, Fe(CO)₅, и Ni(CO)₄. В базисный набор включались 2s- и 2 p-функции атомов C, O и 3 d-, 4 s- и 4 p-функции нейтральных атомов металла. Диагональные матричные элементы выбирались в форме, учитывающей влияние окружающих зарядов, а также одноцентровых зарядов. При расчете производилось самосогласование по зарядам на всех атомах и конфигурациям металла. Приведены самосогласованные за-

м. и. ;
у ;

л. 1968. 22

⊗

ряды на атомах, средние энергии связей $M-CO$ (M —металл), колебательные частоты $C-O$ и $M-C$, диаграммы орбитальных уровней энергии, потенциалы ионизации, рассчитаны электронные спектры поглощения и проведен анализ заселенностей по Малликену. Показано, что 4 p -орбиталь Cr почти полностью включена в σ -связи и может не учитываться при рассмотрении π -системы; в π -связи с CO более важной является 4 p -орбиталь Ni , чем 3 d -орбиталь; 4 p - и 3 d -орбитали участвуют в π -связи в $Fe(CO)_5$ примерно в одинаковой степени; не обнаружено заметных различий между связями экваториальных и аксиальных групп CO в $Fe(CO)_5$. Полученные результаты сопоставлены с эксперим. данными. В. Л. Лебедев

ВФ- VII - 4606

1969

Cr(C¹²O¹⁶)₆

6 Д435. Силовые постоянные гексакарбонильных соединений хрома, молибдена и вольфрама, полученные из колебательных спектров изотопных соединений. Jones Llewellyn H., McDowell Robin S., Goldblatt Maxwell. Force constants of the hexacarbonyls of chromium, molybdenum, and tungsten from the vibrational spectra of isotopic species. «Inorgan. Chem.», 1969, 8, № 11, 2349—2363 (англ.)

Исследованы колебательные спектры $M(C^{12}O^{16})_6$, $M(C^{13}, O^{16})_6$ и $M(C^{12}O^{18})_6$, где $M = Cr, Mo$ или W . ИК-спектры соединений наблюдались в жидком и парообразном состоянии, и в растворах в CCl_4 (Cr и Mo) и в CS_2 (W) в области $250-4200\text{ см}^{-1}$. Спектры комб. рас. растворов и твердого состояния изучены при лазерном возбуждении с помощью спектрометра Cary-81. Приве-

+2

ф. 1970. 6А



дено отнесение большинства основных колебаний. С помощью общего квадратичного валентного силового поля вычислены силовые постоянные. Приведен набор постоянных валентно-валентных взаимодействий, который может быть использован и для других карбониллов металлов. Рассчитаны средние амплитуды колебаний и эффект «сморщивания». Показано, что значения силовых постоянных CO и $C'O'$ лучше всего объясняются диполь-дипольным взаимодействием. Полученные результаты сравнены с данными для карбонила никеля. Библ. 35.

Резюме

Cr(CO)₆

B9-VII-4606

1969

(130379g) Force constants of the hexacarbonyls of chromium, molybdenum, and tungsten from the vibrational spectra of isotopic species. Jones, Llewellyn Hosford; McDowell, Robin S.; Goldblatt, Maxwell (Los Alamos Sci. Lab., Los Alamos, N. Mex.). *Inorg. Chem.* 1969, 8(11), 2349-63 (Eng). The vibrational spectra of $M(^{12}C^{16}O)_6$, $M(^{13}C^{16}O)_6$ and $M(^{12}C^{18}O)_6$, with $M = Cr, Mo,$ or W , have been observed. The ir spectra are reported for the vapors and solns. (in CCl_4 for Cr and Mo and in CS_2 for W); Raman spectra are reported for the solns. and solids. From the results most of the fundamental vibrations have been assigned. Force consts., with standard deviations, have been calcd. for a general quadratic valence force field. A set of stretch-stretch interaction consts. is presented which can be transferred, with discretion, to other metal carbonyls. Mean amplitudes of vibration and shrinkage effects are calcd. The CO, C'O' force consts. are best explained by a dipole-dipole interaction. RCHH

V;
 C.A. 1969
 UK u
 Parman
 m...
 C.A. 1969



+2

1/10/69
 W/S



C.A. 1969. 71. 26

Cr(CO)₆

J

C.A. 19

70

72.4

+6

11-6846

1969

⊠

(15896g) Photoionization studies of metal carbonyls. 1. Ionization potentials and bonding in Group VI metal hexacarbonyls and in mononuclear carbonyls and nitrosyl carbonyls of iron, cobalt, and nickel. Lloyd, D. R.; Schlag, E. W. (Northwestern Univ., Evanston, Ill.). *Inorg. Chem.* 1969, 8(12), 2544-55 (Eng). Adiabatic and vertical ionization potentials (IP) have been measured, using a photoionization spectrometer, for the hexacarbonyls of Cr, Mo, and W and for Fe pentacarbonyl, Ni tetracarbonyl, Co nitrosyl tricarbonyl, and Fe dinitrosyl dicarbonyl, and upper limits to the bond energies in the mol. ions have been deduced. Photoelectron spectral data are also presented for Fe pentacarbonyl and Ni tetracarbonyl. Previous ionization values for these mols. are compared with the new values, and the data are discussed in terms of simple MO schemes for the uppermost occupied orbitals. The results may be interpreted in terms of strong π "back-donation" from metal to ligand, which for the hexacarbonyls increases in the sequence $\text{Mo}(\text{CO})_6 < \text{Cr}(\text{CO})_6 < \text{W}(\text{CO})_6$. Correlations with other bonding data are discussed, and a rationalization of this sequence is suggested. Charges on the metal atoms in all of these compds. are probably close to zero. RCHH

Карбонилы металлов VI в группе (эл.сп.) 1969
Pettit P.H., ж., $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 7 A-1615 (схем.сп.)

Diss. Abstr. Int., 1970, B30, №8, 3536-7
(англ.)

Electronic structure and electro-
nic spectra of Group VI metal
carbonyl complexes.

10



25

(англ. опущена) CA, 1970, 73, №20, 103739j

Cr(CO)₆

U.S. Res.
power

1870

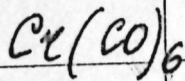
83149r Comparison of carbon monoxide and nitrogen as ligands in transition metal complexes. Caulton, Kenneth George; DeKock, Roger L.; Fenske, Richard F. (Dep. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis.). *J. Amer. Chem. Soc.* 1970, 92(3), 515-18 (Eng). The bonding characteristics of CO and N₂ in transition metal complexes are investigated on the basis of comparative MO calcs. for Cr(CO)₆ and Cr(N₂)₆. The results suggest that the differences in π acceptor ability of the N₂ ligand compared to CO are consequences of the off-diagonal matrix element between the metal d orbitals and the π antibonding orbital of the ligand moieties. The σ bonding interactions can be mainly characterized as electron donation to the metal from orbitals substantially localized on the atoms adjacent to the metal. However, these orbitals have sufficient σ antibonding properties with respect to the ligand σ bond character that some degree of "within ligand" σ bond strengthening on complex formation cannot be ruled out. The results suggest that some of the apparent conflicts in π acceptor ability of the 2 ligands may be attributed to combined σ - π factors. RCJC

C.A. 1970. 72. 16.

(+1)



1970

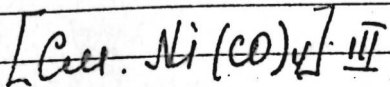


Hillier J. H.

расчет
малек
орбит.

J. Chem. Phys, 1970,

52, 24, 1948



Cr(CO)₆

Вс 05-111

2i.
2i.
6i

09. 19 71. 29

1970

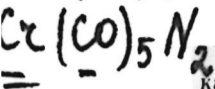
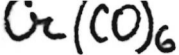
2 Д374. Спектры поглощения в вакуумной УФ-области трех гексакарбониллов переходных металлов. Iver-son A., Russell B. R. The vacuum ultraviolet spectra of three transition metal hexacarbonyls. «Chem. Phys. Lett.», 1970, 6, № 4, 307—311 (англ.)

Получены спектры поглощения паров Cr(CO)₆ (I), Mo(CO)₆ (II) и W(CO)₆ (III) в области 2200—1500 Å. Наиболее интенсивны самые длинноволн. полосы в области 2240 Å для I, 2280 Å для II и 2230 Å для третьего соединения. Остальные полосы слабее более чем в 10 раз. Полосы поглощения в области 1670, 1450 Å для молекул I и II, а также полосы в области 1900 и 1450 Å молекулы III имеют структуру, связанную с расщеплением уровней возбужденных состояний. Это согласуется с экситонной моделью связи. Для исследованных молекул составлена диаграмма уровней. Полученные данные согласуются с результатами фотоионизационных измерений. Библ. 13.

В. Л. Богданов

1-2

☒



1971

21 Б35. Электронное строение и устойчивость гексакарбонилхрома и азотпентакарбонилхрома. Chambers William J., Fitzpatrick Noel J. The electronic structures and stabilities of hexacarbonylchromium and nitrogenpentacarbonylchromium. «Proc. Roy. Irish. Acad.», 1971, В 71, № 7, pp. 97—108, ill. (англ.)

Методом Вольфсберга — Гельмгольца с самосоглашением по заряду и конфигурации произведен расчет МО $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (I) и гипотетич. системы $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}_2$ (II). Приведены орбитальные энергии и заселенности отдельных орбит (АО хрома и МО лигандов): в I Cr 3d 5,24; 4s 0,36 и 4p 0,125, заряд +0,275; CO 2π 0,97; в II Cr 3d 5,25; 4s 0,34; 4p 0,125, заряд +0,286; CO_{транс} 2π 0,936,

эл.
стр-ие

X. 1971. 21

число электронов, ушедших с σ -МО лигандов ($\text{CO}_{\text{транс}}$) в I 0,64, в II 0,57. Таким образом, замена одной группы CO на N_2 приводит к ослаблению как σ -донорного взаимодействия (за счет электронов лиганда), так и π -акцепторного взаимодействия (на π -МО CO), причем первый эффект сильнее, что и проявляется в нек-ром повышении заряда Cg в II. Вместе с тем, расчетные данные не позволяют утверждать, что комплекс II должен быть термодинамически менее стабилен, чем I, так что авторы полагают существование возможным. М. Дяткина

Cr(CO)₆

1971

Ni(CO)₄

17 Б37. Неэмпирические расчеты комплексов переходных металлов методом молекулярных орбиталей.
 1. Электронное строение тетракарбонила никеля и гексакарбонила хрома. Hillier I. H., Saunders V. R.
 Ab initio molecular orbital calculations of transition metal complexes. 1. The electronic structure of nickel tetracarbonyl and chromium hexacarbonyl. «Mol. Phys.», 1971, 22, № 6, 1025—1034 (англ.)

расчет

Неэмпирическим методом МО ЛКАО ССП выполнен расчет Cr(CO)₆ в базисе, описанном в работе (РЖХим, 1971, 22Б30) с экспонентой 1,0 для 4p- и 4,95 и 1,60 для 3d-АО атома Cr. Распределение зарядов (+0,7 на Cr) и характер связи одинаковы с Ni(CO)₄, рассчитанным в цитированной работе. В Cr(CO)₆ отчетливо (благодаря разделению σ- и π-орбиталей) заметно смещение

X, 1972

14



(41)A

так же (см. NiCO₄; III)

электронов с 5 σ -орбитали CO на C σ и обратное смещение на 2 π -орбиталь CO. Сделано след. отнесение полос в фотоэлектронном спектре Cr(CO)₆: 8,4 эв (2 t_{2g}), 13,3 (8 t_{1u} +5 e_g), широкий пик 13,8—15,8 (1 t_{1g} , 1 t_{2u} , 1 t_{2g} , 7 t_{1u} и 8 a_{1g}), слабый пик 17,5 (4 e_g и 6 t_{1u}). Увеличение заселенности перекрывания группы CO в комплексе по сравнению со свободной не согласуется с эксперим. значениями силовых констант. Авторы связывают это с несбалансированностью и недостаточными размерами базиса. Найдены след. значения энергий связи Ni—C, 36 и Cr—C, 40 ккал/моль. А. Клягина

$\text{Cr}(\text{CO})_6$

1971

16 B269. Интенсивности в спектрах комбинационного рассеяния и порядки связей в гексакарбонилах хрома, молибдена и вольфрама. Terzis Aristides, Spiro Thomas G. Raman intensities and bond orders in the hexacarbonyls of chromium, molybdenum, and tungsten. «Inorg. Chem.», 1971, 10, № 3, 643—645 (англ.)

интен-
сивности

Измерены абс. интегральные интенсивности полос вал. кол. CO и MC для $\text{M}(\text{CO})_6$, $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}$ (в р-ре CCl_4) и W (в р-ре CS_2) в спектрах КР при возбуждении аргон-криптоновым лазером (6471А). Рассчитаны производные поляризуемости молекул при нормальных колебаниях и из них на основании ранее проведенного расчета нормальных колебаний получены производные поляризуемости по изменениям длин связей CO и MC (четыре варианта решения в зависимости от выбора

X. 1971. 16



(+2)



знака). Из них по эмпирич. соотношению между порядком связи и величиной производной поляризуемости рассчитаны порядки связей МС и СО. Значения порядков связи СО оказались неудовлетворительными по величине (4,2—4,4), что объясняют участием в колебаниях СО также и изменений длин связей МС. Порядки связей МС получены в пределах 1,3—1,8, что согласуется с представлениями и значит. роли $d_{\pi}(M) - p_{\pi}(CO)$ -взаимодействия при их образовании. Качественно порядки связей МС меняются в ряду $W > Cr \geq Mo$, что согласуется с порядками, полученными на основе хода силовых коэффициентов.

Б. Локшин

$\text{Cr}(\text{CO})_6$

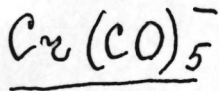
1972.

5 Б209. Анионы карбониллов металлов, изолированных в матрицах. Breeze P. A., Turner J. J. Matrix isolated metal carbonyl anions. (Prelim. comm.). «J. Organometal. Chem.», 1972, 44, № 1, С7—С9 (англ.)

(Vi) Изучены ИК-спектры в области частот вал. кол. СО продукта одновременной конденсации $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и металлического натрия в разб. матрице аргона при 20° К. Новые полосы, смещенные на 80—100 cm^{-1} по сравнению со спектром исходного гексакарбонила, отнесены к аниону $\text{Cr}(\text{CO})_5^-$. Изучено поведение этих полос при размораживании матрицы и при фотоллизе.

В. Локшин

ж. 1973. № 5.



1972.

Matrix.

11017x Matrix-isolated metal carbonyl anions. Breeze, P. A.; Turner, J. J. (Univ. Chem. Lab., Cambridge, Engl.). *J. Organometal. Chem.* 1972, 44(1), C7-C9 (Eng). Cocondensation at 20°K of gaseous Na atoms and transition metal carbonyls (e.g., $\text{Cr}(\text{CO})_6$) diluted with Ar gave ir spectroscopic evidence for carbonyl anions (e.g., $\text{Cr}(\text{CO})_5^-$).

C. A. 1973, 78, N2.

1882

$M(CO)_6$ (те)

$M = Cr, Mo, W$

19 Б230. Спектры комбинационного рассеяния жидких гексакарбониллов хрома, молибдена и вольфрама. «Автоматическое» отнесение наблюдаемых гармонических частот и комбинационных тонов. Pince R., Poilblanc R. Spectres Raman des chrome, molybdène et tungstène hexacarbonyle liquides attribution «automatique» des fréquences harmoniques et de combinaisons observées. «Spectrochim. acta», 1972, A 28, № 5, 907—916 (франц.; рез. англ.)

Изучены спектры КР жидк. образцов $M(CO)_6$, $M = Cr, Mo, W$. Спектры получены от запаянных в ампулы в-в при 170—190°. Предложена программа для ЭВМ, позволяющая автоматически провести отнесение полос в спек-

Инд. П.

X. 1882. 19



(+1)

тре на основании расчета колебаний и сравнения его результата с эксперим. данными как для основных, так и для комбинац. тонов и обертонов. Расчет для одной молекулы по этой программе занимает ~20 мин. на машине IBM-7044. Проведен расчет силовых коэф., к-рые сопоставлены с прежними данными, полученными для тв. фазы и раствора.

Б. Локшин

1973

$Cr(CO)_6$

4 Д405. Изучение спектров комбинационного рассеяния $M(CO)_6$, где $M=Cr, Mo$ и W , в растворах и в виде монокристаллов. Adams David M., Fernando W. Sumanasiri, Hooper Martin A. Solution and single-crystal Raman study of $M(CO)_6$ where $M=chromium, molybdenum, and tungsten$. «J. Chem. Soc. Dalton Trans.», 1973, № 21, 2264—2268 (англ.)

Di

Исследованы спектры комб. рас. $M(CO)_6$, $M=Cr, Mo, W$, в растворах и в виде монокристаллов. Проведено отнесение полос в спектрах в предположении о симметрии молекул O_h и симметрии кристаллич. ячейки D_{2h}^{16} . Исследовано влияние природы растворителя на полосы ν_1, ν_2 и ν_3 . В области ниже 120 см^{-1} для $Mo(CO)_6$ наблюдается ряд новых полос. В области колебаний $\nu(CO)$ для полос $\nu_3(e_g)$ в кристаллах наблюдается полное фактор-групповое расщепление. Приведены таблицы частот.

Э. В. Б.

Ф. 1974 № 4

(+2)

⊠

1973

$\text{Cr}(\text{CO})_6$

Boeyens, J. S. A.

J. S. Afr. Chem. Inst. 1973, 26(3)

№, паціф

94-105(eng)

(сер. F₂, III)

1973

8 Б98. Изучение карбониллов металлов с помощью фотоэлектронной спектроскопии. Часть 2. Валентный район рентгеноэлектронных и фотоэлектронных спектров гексакарбониллов элементов VIA-группы периодической системы. Higginson Brian R., Lloyd D. Robert, Burroughs Peter, Gibson David M., Orchard Anthony F. Photoelectron studies of metal carbonyls. Part 2. The valence region photoelectron spectra of the Group VIA hexacarbonyls. «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1973, Part 2, 69, № III, 1659—1668 (англ.)

Изучены фотоэлектронные спектры He (I) и He (II) и рентгеноэлектронные спектры валентных уровней $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$. В спектрах можно выделить четыре группы уровней. Самый высоколежащий уровень симметрии $2t_{2g}$ соответствует в основном α -состояниям металла. В случае карбонила W наблюдается спин-орбитальное расщепление этого уровня. Следую-

Cr(CO)₆фотоэл.
спектр

ж. 1974 № 8



42



щая группа уровней соответствует молек. уровням, образованным из 1π - и 5σ -орбиталей CO, причем наименьший потенциал ионизации в этой группе уровней наблюдается у уровня $8t_{1u}$. Предложен вариант детальной интерпретации также для остальных максимумов спектров этой полосы. Третья группа уровней связана с 4σ -уровнями CO, а четвертая с 3σ -уровнями CO. Интерпретация спектров проводилась с учетом наблюдаемых относит. интенсивностей и их взаимосвязи с характером волновой функции, а также с привлечением лит. данных расчетов методом МО ЛКАО. Часть 1 см. РЖХим, 1970, 14Б108.

В. И. Нефедов

$\text{Cr}(\text{CO})_6$ в смеси с N_2 [ЖУ-3914] 1973

V¹) 13 Б283. Влияние кориолисова взаимодействия на функции угловой корреляции карбонильных комплексов типа сферического волчка, в газообразном N_2 . Müller K., Etique P., Kneubühl F. Angular correlation functions of spherical top carbonyl complexes in gaseous N_2 influenced by coriolis coupling. «Chem. Phys. Lett.», 1973, 23, № 4, 489—491 (англ.)

С учетом кориолисова взаимодействия компонентов трижды вырожденного колебания молекулы типа сферич. волчка получено след. выражение для вращательной автокорреляц. функции: $G_{\text{rot}}(t) = 1/3 + 2/3 [1 - (kT/I)(1 - \zeta)^2 t^2] \exp[-(kT/2I)(1 - \zeta)^2 t^2]$. Здесь t — время, I — момент инерции молекулы. ζ — постоянная кориоли-

Х. 1974 № 13



+2



сова взаимодействия. Показано, что полная автокорреляц. функция дипольного момента для колебательно-вращательной полосы трижды выраженного колебания сферич. волчка может быть представлена в виде произведения $G^{\nu_{1b}}(t)G_0^{\text{rot}}(t)$ Фурье преобразованием измеренных контуров ИК-полосы поглощения ν_8 молекул $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$ в смеси с N_2 с использованием теор. кривых $G_0^{\text{rot}}(t)$, построенных по ф-ле (1), вычислены функции $G^{\nu_{1b}}(t)$. Полученные функции $G^{\nu_{1b}}(t)$ в согласии с теорией Кубо—Андерсона имеют гауссовую форму.

М. Р. Алиев

Cr(CO)₆

* 13 - 3914

1973

6 Д208. Влияние кориолисова взаимодействия на функции угловой корреляции карбонильных комплексов типа сферического волчка, разбавленных в газообразном N₂. Müller K., Etique P., Kneubühl F. Angular correlation functions of spherical-top carbonyl complexes in gaseous N₂ influenced by coriolis coupling. «Chem. Phys. Lett.», 1973, 23, № 4, 489—491 (англ.)

(D_{3h})

С учетом кориолисова взаимодействия компонентов трижды вырожденного колебания молекулы типа сферич. волчка получено выражение для вращательной автокорреляционной ф-ции $G_0^{\text{rot}}(t)$. Показано, что полная автокорреляционная ф-ция дипольного момента для колебательно-вращательной полосы трижды вырожденного колебания сферич. волчка может быть представлена в виде произведения $G^{\text{vib}}(t) \cdot G_0^{\text{rot}}(t)$. Фурье преобразованием измеренных контуров ИК-полосы поглощения ν_8 молекул Cr(CO)₆, Mo(CO)₆ и W(CO)₆ в смеси с N₂ с использованием теоретич. кривых $G_0^{\text{rot}}(t)$, построенных по формуле, вычислены ф-ции $G^{\text{vib}}(t)$. Полученные ф-ции $G^{\text{vib}}(t)$ в согласии с теорией Кубо — Андерсона имеют гауссовую форму.



(+2)

Ф. 1974
н 6

М. Р. Алиев

31219.241
Ch, Ph, TE

Ср(СО)₆
41125

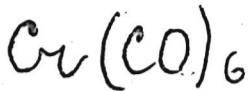
1973
1462

Samvelyan S.Kh., Aleksanyan V.T.,
Lokshin B.V. Band intensities in the
infrared spectra of metal carbonyl com-
plexes: chromium, molybdenum and tung-
sten hexacarbonyls. "J. Mol. Spectrosc.",
1973, 48, N 1, 47-56 (англ.)

1025 ФМК

1103 1014

ВИНИТИ



1973

120123v Band intensities in the infrared spectra of metal carbonyl complexes. Chromium, molybdenum, and tungsten hexacarbonyls. Samvelyan, S. Kh.; Aleksanyan, V. T.; Lokshin, B. V. (Inst. Org.-Elem. Compd., Moscow, USSR). *J. Mol. Spectrosc.* 1973, 48(1), 47-56 (Eng). The abs. integrated intensities for ir absorption bands of $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) were measured. The calcns. of dipole moment derivs. of the mols. were performed by using a procedure suggested by L. S. Mayants and B. S. Averbukh. The effective at. charges of $\text{M}(\text{CO})_6$ are estd. and discussed.

u.k.
чекитр

C. A. 1973. 79 N 20

(+2)

Сч (СД) 6

Оттиски 7677

1974

Егорьев Ю. М., Самой-
лова А. Н., Бурван Л. В.
и Мичурова.
Фотометр

"Оттиска и спектры"

1974, 36, вып. 4, 654-658

Толоса $\lambda - 4600 \text{ \AA}$ в спектре медуз
при Мичурова. Фотометр...

40730.7219
Ch, TC

40771 02 1974

$Cr(CO)_6(Di)$ *5755

Kündig Ernst P., Ozin Geoffrey A.

Trigonal bipyramidal chromium pentacarbonyl and its implications to structure and bonding considerations of pentacarbonyls and pentacarbonyl anions.

"J. Amer. Chem. Soc.", 1974, 96, N 12,

3820-3823

(англ.)

0157

128 135

1 4 9

ВИНИТИ

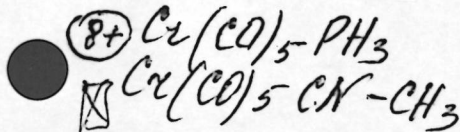
1974

 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ $\text{Mo}(\text{CO})_6$ $\text{W}(\text{CO})_6$ Клеб.
спектр.

12 Д366 Д. Изучение колебаний различных одно- и двухцентровых карбонильных комплексов. Pince Robert. Etude vibrationnelle de divers complexes carbonyle mono et dinucléaires. Thèse doct. sci. phys. Univ. Paul Sabatier Toulouse. 1974. 152 p., ill. (франц.)

Диссертация, посвященная изучению колебательных спектров карбонильных соединений переходных металлов $\text{M}(\text{CO})_6$ и $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L}=\text{PH}_3, \text{CN}-\text{CH}_3$). Выполнен расчет норм. колебаний указанных соединений в рамках модели полного силового поля. Проведено предварительное рассмотрение колебательной задачи для одно- и двухцентровых карбонильных соединений родия.

Ю. М. Л.



ф 1976 N 12

1975

Baerends E. J., Ros P.,

$\text{Cr}(\text{CO})_6$
(g)

Mol. Phys., 1975, 30, N6, 1735 - 1747

see $\text{Ni}(\text{CO})_4$; III

Cr(CO)₆

1975

(+3)

Chim. N.

199563c Calculation of anharmonicity corrections to the carbon-oxygen stretching frequencies and force constants of metal carbonyls. Barnett, G. H.; Cooper, M. K. (Dep. Inorg. Chem., Univ. Sydney, Sydney, Aust.). *Inorg. Chim. Acta* 1975, 14(3), 223-6 (Eng). A method was developed for detg. the importance of anharmonicity corrections to the F. A. Colton-C. S. Kraihanzel (1962) stretching force consts. (k) of substituted octahedral metal carbonyls. Each set of nonequiv. M-C-O groups is regarded as a sep. diat. mol., and the anharmonicity corrections are calcd. from simple diat. potential functions. The anharmonic corrections can be regarded as const. over a narrow range of k , or systematic over a more extended range, and need not be applied when comparing the k values and frequencies of closely related octahedral metal carbonyl complexes.

The anharmonicity corrections to k calcd. for $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, or W$) and $Mn(CO)_5Br$ agree with values (L. H. Jones, et al., 1969; D.K. Ottensen, et al., 1973) obtained by using more rigorous methods.

C.A. 1975 83 N24

50924.1803

TC, MGU, Ch

Cr(CO)₆ фото.из
40771

1975

* 13-10019

к р. N 50924.1802

Burdett Jeremy K., Graham Michael A., Perutz Robin N., Poliakoff Martyn, Rest Anthony J., Turner James J., Turner Robert F. Photochemistry of the group 6 hexacarbonyls in low-temperature matrices. V. Two routes to square pyramidal matrix isolated chromium pentacarbonyl.

"J. Amer. Chem. Soc.", 1975, 97, N 17,

4805-4808 (англ.)

60204.4281

29848

1975

Ch, Ph, TC

 $Cr(CO)_6$ UR, CKP

3756

Burrows Edward L., Harland Lesley,
Kettle Sidney F.A. Vibrational spectra
of crystalline hexacarbonyl-chromium,
molybdenum, and -tungsten in the 4000
 cm^{-1} region. "J.Chem.Soc.Dalton
Trans.", 1975, N 22, 2353-2357
(англ.)

0545 UR

524 525

ВИНИТИ

$\text{Cr}(\text{CO})_6$

оттиск 6564

1975

Коваленко Н. Ф. и др.

Расчёт атомных постоянных
многоатомной матрицы буферизации
энергии по симметрии.

С. 11.



257uea 6564

1975

 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ $\text{Mo}(\text{CO})_6$ $\text{W}(\text{CO})_6$

суд. нот.

784: 51566f Calculation of force constants of polyatomic molecules without reducing the energy matrixes with respect to symmetry. Kovalenko, N. F.; Ruban, R. N. (USSR). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fiz.* 1975, 18(10), 160 (Russ). Addnl. data considered in abstracting and indexing are available from a source cited in the original document. A method for calcg. force const. of polyat. mols. from their vibrational spectra without the needing energy matrix redn. was developed using a computer. For each coordinate, nonreduced with respect to symmetry and corresponding to a given vibration, the same frequencies, averaged by taking into account the degeneracies of vibrations, can be taken. The force const. of $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, and $\text{W}(\text{CO})_6$ mols., calcd. by the suggested method, agreed with those obtained with considering mol. symmetry during the calcn. The force const., the values of which were related to electron delocalization along the bonds and to the orthogonality of mol. orbitals, were analyzed. J. Moravec

72



C. A. 1976 84 N 8

50722.6639

Ch, Ph, TC

96200
Cr(CO)₆

1975
#4-9492

Müller K., Kneubühl F. Influence of
the Coriolis coupling on angular
correlation functions of rotating mole-
cules. "Chem. Phys.", 1975, 8, N 3,
468-481

(англ.)

0415 пик

ВИНИТИ

50314.6706

Ph, Ch, TC

96615

Cr(CO)₆

1975

4-8317

Paetzold Roland, Abd-El-Mottaleb Sabry.
 Correlative studies of some spectroscopic and bonding parameters in octahedrally coordinated metal carbonyl complexes. "J. Mol. Struct.", 1975, 24, N 2, 357-372 (англ.)

0324 пик

297 299

ВИНИТИ

U-10564

1975

$Cr(CO)_6$

$Fe(CO)_5$

nb. see
packet

84: 22344b Extension of the CNDO/2 method for the study of transition metal complexes. II. Hexacarbonylchromium and pentacarbonyliron. Serafini, Alain; Pelissier, Michel; Savariault, Jean M.; Cassoux, Patrick; Labarre, Jean F. (Lab. Chim. Coor., CNRS, Toulouse, Fr.). *Theor. Chim. Acta* 1975, 39(3), 229+39 (Fr). The previously proposed extension of the CNDO/2 formalism is used for investigating the electronic structure of $Cr(CO)_6$ and $Fe(CO)_5$. Thus, the ordering and the eigen values of mol. energy levels agree well with results provided by ab initio calcns. and photoelectron spectroscopy. The formal charge on the metal is in any case pos., as in $Ni(CO)_4$ and $Ni(PF_3)$. Moreover, the validity of the parametrization is supported by the pretty agreement which exists between energy levels distribution and electronic structure provided by this technique and Veillard's ab initio results for $Ni(CN)_4^{2-}$. The parameters for the (Cr, Fe, Ni) set are now available and will allow the study of large series of complexes in order to interpret their phys. and chem. behavior.

C.A. 1976. 84. N4

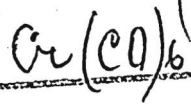


50129.9046

Ch, TC

96615 (Чл. 02)

1975



ср. аши,
келес

XIS-8033

Schmidling D.G. An electron-diffraction study of the molecular structure of vanadium hexacarbonyl. "J. Mol. Struct.", 1975, 24, N 1, 1-8
(англ.)

0291 ВИИ

ВИНИТИ

261 263 2 8 3

Cr(CO)₆

Mo(CO)₆

(J₁)

(+1)

⊗

X 1976 N9

9 Б226. Матричная изоляция и моделирование на ЭВМ спектров Cr(CO)₆ и Mo(CO)₆. Tevauld David, Nakamoto Kazuo. Matrix isolation and computer simulation spectra of Cr(CO)₆ and Mo(CO)₆. «Inorg. Chem.», 1975, 14, № 10, 2371—2373 (англ.)

Измерены низкочастотные ИК-спектры Cr(CO)₆ (I) и Mo(CO)₆ в матрицах аргона, азота и кислорода при 15 К. Для полосы ν_7 (между 600 и 670 см⁻¹) в матрице N₂ обнаружено расщепление, причем число и относит. интенсивность компонент находятся в соответствии с природным содержанием изотопов Cr и Mo. В матрицах Ar и O₂ число полос несколько больше ожидаемого за счет изотопного расщепления, что связывают с наличием в матрицах двух неэквивалентных положений. Расчет подтверждает отнесение наблюдаемой структуры к спектрам изотопич. модификаций, а также дает для относит. заселенности двух положений в матрицах Ar и O₂ величины 2:1 и 5:1 в случае I. Полосу ν_7 обычно относят к деф. кол. MCO, однако наличие изотопного сдвига указывает на существенный вклад связи MC в это колебание. Новые изотопич. частоты I, наряду с прежними данными по ¹³C- и ¹⁸O-изотопозамещенным, использованы для расчета силовых постоянных класса F_{1u}. Результат находится в хорошем соответствии с прежними данными.

Б. В. Локшин

1975

X 1976 N9

Cr(CO)₆

AB-10918

1975

Mo(CO)₆

(v_i)

170269a Matrix isolation and computer simulation spectra of chromium hexacarbonyl (Cr(CO)₆) and molybdenum hexacarbonyl (Mo(CO)₆). Tevault, David; Nakamoto, Kazuo (Marquette Univ., Milwaukee, Wis.). *Inorg. Chem.* 1975, 14(10), 2371-3 (Eng). The low-frequency ir spectra of Cr(CO)₆ and Mo(CO)₆ were obtained in Ar, N, and O matrixes. The ν_7 bands of Cr(CO)₆ and Mo(CO)₆ at ~ 670 and 600 cm^{-1} , resp., both show metal isotopic structure in N matrix expts. This isotopic structure was reproduced by a computer simulation. The new isotopic frequencies allow a more complete force field calcn. for the F_{1u} symmetry species. This calcn. was performed for Cr(CO)₆ and is in good agreement with earlier results.

(71) X

C. A. 1975. 83 N20

60531.4370

TC, Ch, Ph

31603

Cr(CO)₆(¹¹Cr)^{*}

1976

У-13536

Bigorgne M. Dérivées des moments dipolaires des liaisons dans le nickel tétracarbonyle et les chrome, molybdène, tungstène hexacarbonyle.

"Spectrochim. acta", 1976, A32, N 4,
673-678 (франц., рез. англ.)

598:603 627

0635 ЛМК

ВИНИТИ

1976

Cr(CO)₆

22 Б188. Сдвиги колебательных частот для изотопических модификаций хромгексакарбонила. Burdett J. K., Perutz R. N., Poliakoff M., Turner J. J. Vibrational frequency shifts for isotopes of hexacarbonylchromium. «Inorg. Chem.», 1976, 15, № 5, 1245 (англ.)

Отмечено исключительно хорошее соответствие эксперим. значений ИК-частот молекул $\text{Cr}(\text{C}^{12}\text{O}^{16})_n$ ($\text{C}^{13}\text{O}^{16}$)_{6-n} с теоретически вычисленными на основе приближенной модели силового поля, учитывающей только частоты вал. кол. CO («факторизованное по энергии» силовое поле). Поэтому представляется обоснованным использование расчетов частот изотопич. пр-ных для определения структуры неустойчивых карбонильных комплексов металлов, образующихся в матрицах инертных газов при низких т-рах, таких как $\text{Co}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Mo}(\text{CO})_4$, $\text{Cr}(\text{CO})_5$. Отмечается, что отклонения частот от эксперим. получаются несколько больше для активных в КР частот классов A_{1g} и E_g , а также для частот колебаний молекул типа $\text{Cr}(\text{C}^{12}\text{O}^{16})_n$ ($\text{C}^{12}\text{O}^{18}$)_{6-n}.

С. С. Букалов

x 1976 N22

(D_{2h})

Cr(CO)₆

1976

(ежегод. наст. изданий, еженед.)

84: 171629a Vibrational frequency shifts for isotopes of hexacarbonylchromium. Burdett, J. K.; Perutz, R. N.; Poliakoff, M.; Turner, J. J. (Dep. Inorg. Chem., 1, Newcastle upon Tyne, Newcastle upon Tyne, Engl.). *J. Chem. Phys.* 1976, 65(5), 1245 (Eng). A reply is given to L. H. Jones (1975).

C.A. 1976 84 N24

Cr(CO)₆

1976

11 Д469. Изотопические смещения колебательных частот гексакарбонилхрома. Burdett J. K., Pergutz R. N., Poliakoff M., Turner J. J. Vibrational frequency shifts for isotopes of hexacarbonylchromium. «Inorg. Chem.», 1976, 15, № 5; 1245 (англ.)

Обсуждаются различия между теоретич. значениями и экспериментально определенными значениями частот в ИК-спектре гексакарбонилхрома (I). Отмечено удовлетворительное согласие рассчитанных и эксперим. частот для изотопозамещенного соединения Cr(¹²C¹⁶O)_n (¹²C¹⁶O)_{6-n}. Сделан вывод, что анализ частот изотопозамещенных (¹³C) соединений эффективен при установлении структуры I, если полный колебательный анализ спектров I невозможен.

И. В. А.

Ф. 1976 N 11

$\text{Cr}(\text{CO})_6$ Fenske Richard F., 1976

" Progr. Inorg. Chem.

Vol. 21, New York e.a.,
1976, 179-208.

кв. сек.
паперці

(Y)

● (сш. см $\overset{\text{III}}{\text{Cr}}(\text{CO})_5\text{H}$)

60721. 7897

Ch, TC

37026

Cx(CO)6

1976

4496

Jones Llewellyn H., Swanson Basil I.
Interpretation of potential constants: application to study of bonding forces in metal cyanide complexes and metal carbonyls.
"Accounts Chem. Res.", 1976, 9, N 4, 128-134 (англ.)

0670 ПИИ

649 650 6 6 2

ВИНИТИ

Сч(СО)₆

* У-14135

1976

11 Д470. Смещения колебательных частот в спектрах изотопически замещенных соединений гексакарбонилхрома. Jones Llewellyn H. Vibrational frequency shifts for isotopes of hexacarbonylchromium. «Inorg. Chem.», 1976, 15, № 5, 1244—1245 (англ.)

(Di.) Обсуждены корреляции частот в ИК-спектрах изотопозамещенных соединений (¹⁸O и ¹³C) гексакарбонилхрома (I) с теоретич. значениями частот I. Показано, что для Cr (¹²C¹⁶O)₆ (¹²C¹⁸O)₆-n наблюдаются значительные различия теоретических и эксперим. величин частот линий, принадлежащих колебаниям типов a_{1g} и e_g. Определены силовые константы F_{CO, C'O'} транс- и цисконфигураций I, равные 0,08 и 0,7 мдин/А соответственно. Сделан вывод, что расчеты колебательных частот в рамках СО-силового поля I неэффективны при установлении частот ¹⁸O-изотопозамещенных соединений I.

И. В. А.

* 1976 N 11

* 13-14135

1976

Сч(CO)₆

22 Б187. Сдвиги колебательных частот для изотопозамещенных хромгексакарбонила. Jones Llewellyn H. Vibrational frequency shifts of isotopes of hexacarbonylchromium. «Inorg. Chem.», 1976, 15, № 5, 1244—1245 (англ.)

Показано, что при использовании «факторизованного по энергии» силового поля (т. е. поля, учитывающего только силовые постоянные для связей CO и их взаимодействия) получается очень хорошее совпадение экспериментальных и вычисленных частот для активных в ИК-секторе колебаний (класса F_{1u}) изотопич. модификаций молекулы $\text{Cr}(\text{CO})_6$ при замене $\text{C}^{12}\text{O}^{16}$ на $\text{C}^{13}\text{O}^{18}$ и менее удовлетворительной при замене на $\text{C}^{12}\text{O}^{18}$. Для активных в КР частот классов A_{1g} и E_g совпадение в обоих случаях получается не очень хорошим. Силовые постоянные, полученные в этих расчетах, заметно отличаются от величин, которые дает полный расчет, в особенности для недиагональных коэф., взаимодействия связей CO. Заключение, что в случае замещения на C^{13} поле может быть применено для интерпретации спектров изотопозамещенных молекул.

(Ик)

X 1976 N22

С. С. Букалов

X 13-14/35

1976

Сч(CO)₆

22 Б187. Сдвиги колебательных частот для изотопозамещенных хромгексакарбонила. Jones Llewellyn H. Vibrational frequency shifts of isotopes of hexacarbonylchromium. «Inorg. Chem.», 1976, 15, № 5, 1244—1245 (англ.)

(Di)

Показано, что при использовании «факторизованного по энергии» силового поля (т. е. поля, учитывающего только силовые постоянные для связей CO и их взаимодействия) получается очень хорошее совпадение экспериментальных и вычисленных частот для активных в ИК-секторе колебаний (класса F_{1u}) изотопич. модификаций молекулы Cr(CO)₆ при замене $C^{12}O^{16}$ на $C^{13}O^{18}$ и менее удовлетворительной при замене на $C^{12}O^{18}$. Для активных в КР частот классов A_{1g} и E_g совпадение в обоих случаях получается не очень хорошим. Силовые постоянные, полученные в этих расчетах, заметно отличаются от величин, к-рые дает полный расчет, в особенности для недиагональных коэф., взаимодействия связей CO. Заключение, что в случае замещения на C^{13} поле может быть применено для интерпретации спектров изотопозамещенных молекул.

С. С. Букалов

X 1976 N22

60305.9090

Ch, TC, MGU

58816

СХ (СО) 6

1976

X 48-11789

Kajiuki D., Kettle S.F.A. The Raman spectra of mixed crystals of metal carbonyls in the 2000 cm^{-1} region.

"J. Organometal. Chem.", 1976, 105, N 2, 209-215 (англ.)

0573

549 551

565

ВИНИТИ

Cr(CO)₆

*4 - 14135

1976

84: 171628z Vibrational frequency shifts for isotopes of hexacarbonylchromium. Jones, Llewellyn H. (Los Alamos Sci. Lab., Univ. California, Los Alamos, N. Mex.). *Inorg. Chem.* 1976, 15(5), 1244-5 (Eng). An examn. of obsd. ir CO stretching frequencies of ¹⁸O isotopic species of Cr(CO)₆ indicates that the CO-factored force field, used by R. N. Perutz and J. J.

Turner (1975) to fit obsd. ir-active CO stretching peaks. Cr(¹²C)_n(¹³C)_{6-n} is useful for assigning isotopic frequ. shifts for the ¹³C isotope alone but not both ¹³C and ¹⁸O isot. species together. The CO-factored interaction consts. can be explained in terms of bonding.

суд. нот
устройство
судебн

C.A. 1976 84 N 24

60623.4218

Ch, Ph, TC

Кв. мех. расст
92073

1976

Сч (СО) 6

* 3-13678

Tatsumi Kazuyuki, Fueno Takayuki.

Modified INDO calculations of the electronic structure of transition metal carbonyl compounds. "Bull. Chem. Soc. Jap.",

1976, 49, N 4, 929-932 (англ.)

[Cu Ni(CO)₄]_{III} 0641 лнк

628 628

6 3 3

ВИНИТИ

1977

Cr(CO)₆Mo(CO)₆W(CO)₆снект
К. Р.
Ji

86: 179775g Vapor-phase Raman spectra of chromium, molybdenum, and tungsten hexacarbonyls. Afiz, M. Rafeek; Clark, Robin J. H.; D'Urso, Norman R. (Christopher Ingold Lab., Univ. Coll., London, Engl.). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977, (3), 250-4 (Eng). Vapor-phase Raman spectra were detd. for $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$); 4 of the 6 Raman-active fundamentals were located for $M = Mo$ or W , and all 6 in the case of $M = Cr$. The values obtained compare well with those obtained from anal. of the wavenos. of combination bands in the IR. The half-band widths of the $\nu_1(a_{1g})$, $\nu_2(a_{1g})$, $\nu_3(e_g)$, and $\nu_{11}(t_{2g})$ fundamentals are 5-6, 9-13, 18-20, and 16-18 cm^{-1} , resp., at the sample temps. of 369 (Cr), 378 (Mo), and 377 K (W). Rotational contours to the nontotally sym. bands are obscured by underlying hot bands. Vapor-soln. waveno. shifts are pos. for the ν_1 and ν_3 bands (both CO stretching modes), but neg. for the ν_2 and ν_{11} bands (M-C stretching and C-M-C bending modes, resp.). The relative values of the CO bond polarizability derivs., α'/α , lie in the range -0.26 to -0.24, from vapor-phase data.

C.A. 1977. 86 N 24

+2

X

1977

Cr(CO)₆

9 Д506. Спектры комбинационного рассеяния гексакарбониллов Cr, Mo и W в газовой фазе. Afiz M. Ra-feeek, Clark Robin J. H., D'Urso Norman R. Vapour-phase raman spectra of chromium, molybdenum, and tungsten hexacarbonyls. «J. Chem. Soc. Dalton Trans.», 1977, № 3, 250—254 (англ.)

При т-рах около 120°С с помощью Ar⁺-лазера (λ = 5145 Å) исследованы спектры комб. рас. паров соединений M(CO)₆ (M = Cr, Mo или W) в области 50—2200 см⁻¹. Определены значения частот основных колебаний, активных в спектрах комб. рас. Полученные значения хорошо согласуются с данными анализа спектра составных частот в ИК-поглощении. Анализ вращательной структуры наблюдаемых колебательных линий комб. рас. затруднен вследствие сравнительно высокой т-ры измерения. Проведено сопоставление колебательных частот молекул M(CO)₆ в парах и растворах. Определена также анизотропия производной поляризуемости связей CO в молекулах M(CO)₆, составляющая 0,25 в газовой фазе. Библ. 21.

спектры
К.Р.,
Д.И., поляризуемость,

(+2)

97 1977 N9

$\text{Cr}(\text{CO})_6$

8 Б34. Исследование электронного строения и связи в гексакарбониле хрома методом молекулярных орбиталей. Johnson Jeffrey B., Klempner W. G. A Molecular orbital analysis of electronic structure and bonding in chromium hexacarbonyl. «J. Amer. Chem. Soc.», 1977, 99, № 22, 7132—7137 (англ.)

С помощью ССП — $X\alpha$ метода рассеянных волн выполнены расчеты комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_6$, системы $(\text{CO})_6$ и свободного CO . Проанализирована корреляция орбитальных энергий, распределения зарядов и контурные карты орбиталей в трех рассмотренных системах. При переходе от $(\text{CO})_6$ к $\text{Cr}(\text{CO})_6$ происходит значит. стабилизация уровня $5e_g$ ($\text{CO}5\sigma$) вследствие взаимодействия с $\text{Cr}3d\sigma$, несколько стабилизируются также уровни a_{1g} и t_{1u} вследствие взаимодействия с s - и p -орбиталями Cr . Верхний заполненный уровень $2t_{2g}$ в $\text{Cr}(\text{CO})_6$ имеет в основном $\text{Cr}3d\pi$ -характер с небольшой связывающей примесью $\text{CO}2\pi$. Из расчетов следует, что связь металл—лиганд в комплексе $\text{Cr}(\text{CO})_6$ осуществляется в основном за счет $\text{Cr}3d\sigma$ — $\text{CO}5\sigma$ -взаимодействия, а π -взаимодействия играют значительно меньшую роль. Однако именно эти слабые $\text{Cr}3d\pi$ — $\text{CO}2\pi$ -взаимодействия определяют изменение порядка связи C—O в комплексе по сравнению со свободным

гексакарбонил
Cr

2, № 1978

лигандом. Полученные выводы подтверждаются коле-
бательными данными для $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Вычислены энергии

ЯМКС
630P

электронных переходов (по методу переходного состо-
яния) и обсуждены интерпретация экстрем. спектров
получения. Проведено сопоставление с результатами
расчетов $\text{Cr}(\text{CO})_6$ методом ЛКАО Хартри—Фока и
дискретным вариационным методом. Кратко обсуждены воз-
можности изучения CO , адсорбированного на поверх-
ности металла. М. Гофман

электронных переходов (по методу переходного состояния) и обсуждены интерпретация эксперим. спектров поглощения. Проведено сопоставление с результатами расчетов $\text{Cr}(\text{CO})_6$ методом ЛКАО Хартри — Фока и дискретным вариационным методом. Кратко обсуждены возможности изучения CO, адсорбированного на поверхности металла.

М. Гофман

АМК
1930

ВЫЧИСЛЕНА ЭНЕРГИЯ $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ДЛЯ ИМЕННОЙ ДАННЫМ ИМЕНЕМ

1977

 $\text{Cr}(\text{CO})_6$

④ 4 Д140. Исследование методом молекулярных орбиталей электронного строения и связи в гексакарбониле хрома. Johnson Jeffrey B., Klemperer W. G. A molecular orbital analysis of electronic structure and bonding in chromium hexacarbonyl. «J. Amer. Chem. Soc.», 1977, 99, № 22, 7132—7137 (англ.)

Методом ССП $X\alpha$ рассеянных волн в модели перекрывающихся сфер исследовано электронное строение $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (I), $(\text{CO})_6$ (II) и CO (III). Приведены орбитальные энергии, распределения электронной плотности, энергии электронных переходов, потенциалы ионизации. На основании полученных результатов критически проанализирована адекватность синергич. модели (СМ) для связи переходный металл—CO. Согласно СМ, перенос σ -электронной плотности с 5σ -МО CO на металл по до-

Синергич.
Связь
Cr, C, O

Ф, № 4, 1978

норно-акцепторной компоненте связи компенсируется переносом π -электронной плотности с металла на 2π -МО СО по дативной компоненте связи. Показано, что в I связь осуществляется в основном благодаря указанной σ -донорной компоненте, а π -дативная компонента незначительна. Взаимодействием $4s$ - и $4p$ -орбиталей СО с лигандами можно пренебречь. π -дативная компонента связи, хотя и небольшая по величине, оказывает определяющее влияние на изменение длины и частоты колебаний связи С—О в комплексе сравнительно со свободной III, что согласуется с данными колебательной спектроскопии. Рассчитанные энергии переходов и потенциалы ионизации согласуются с эксперим. данными и данными неэмпирич. расчетов. Кратко обсуждена природа связи СО с поверхностью переходного металла.

В. Л. Лебедев

1977

Cr(CO)₆
Mo(CO)₆
W(CO)₆

И.к. спектр
показ.

(72) ☒

2, 1978, N12

12 Б199. Интенсивность в инфракрасных спектрах: полный количественный анализ карбонилы переходных металлов $M(CO)_6$ ($M=Cr, Mo$ и W) и $Ni(CO)_4$. Prasad P. L., Singh S. Infrared intensities: A comprehensive quantitative analysis for transition metal carbonyls $M(CO)_6$ ($M=Cr, Mo, and W$) and $Ni(CO)_4$. «J. Chem. Phys.», 1977, 67, № 10, 4384—4397 (англ.)

С использованием модифицированного первого приближения валентно-оптич. теории интенсивностей ИК-спектров поглощения проведен анализ интенсивностей полос ИК-поглощения октаэдрич. карбонилы $M(CO)_6$ ($M=Cr, Mo, W$) и тетраэдрич. $Ni(CO)_4$. С использованием лит. данных по частотам изотопич. молекул, содержащих ¹³C и ¹⁸O, проведен расчет частот и форм нормальных колебаний. Исходя из лит. данных по интенсивностям полос классов Γ_{1u} для $M(CO)_6$ и F_2 для $Ni(CO)_4$ вычислены полярные тензоры и пр-ные дипольного момента по координатам симметрии для всех возможных комбинаций знаков для квадратного корня из интенсивностей (8 вариантов). Используя предло-

женный критерий максим. значения ξ^2 (ξ_α — эффективный заряд атома) произведен выбор решения. Вычислены параметры валентно-оптич. теории (моменты связей и их пр-ные) и эффективные заряды на атомах. Заряды атомов Cr, Mo, W и Ni равны соотв. 0,55, 0,64, 0,65 и 0,11 заряда электрона. Эти величины, также как и полярные тензоры, меняются закономерно с ростом атомного номера элемента VI группы, причем ход не соответствует изменению электроотрицательностей элементов. Полученные результаты обсуждены с точки зрения природы хим. связи между атомом металла и группами CO.

С. С. Букалов



1974

Cr(CO)₆

7 Д525. Интенсивности ИК-полос: обширный количественный анализ для карбонилы переходных металлов $M(CO)_6$ ($M=Cr, Mo$ и W) и $Ni(CO)_4$. Prasad P. L., Singh Surjit. Infrared intensities a comprehensive quantitative analysis for transition metal carbonyls $M(CO)_6$ ($M=Cr, Mo$ and W) and $Ni(CO)_4$. «J. Chem. Phys.», 1977, 67, № 10, 4384—4397 (англ.)

Св. и, по-вст.
Ш. и. и. и. и.
и. и. и. и. и.

Рассмотрены механическая и электрооптич. задачи для соединений $M(CO)_6$ ($M=Cr, Mo, W$) и $Ni(CO)_4$ с использованием ~~известных~~ из литературы ~~эксперим.~~ данных. Силовые постоянные для колебаний типа F_{1u} (F_2 в случае $Ni(CO)_4$) определены обобщенным методом обратных матриц (Gellai B., Janseo G., «J. Mol. Struct.», 1972, 12, 478). При решении электрооптич. задачи использован предложенный авторами («Chem. Phys. Lett.», 1975, 31, 535) метод модифицированного приближения 1-го порядка. Для всех возможных комбинаций знаков электрооптич. параметров рассчитаны компоненты полярного тензора и производные дипольных моментов связей по координатам симметрии. Выбор комбина-

(73) ☒

Ф. 1973, 17

ции знаков произведен по максим. значению параметра, построенного из величин эффективных зарядов; метод основан на расчетах МО. Полученный набор подтверждается рассмотрением строения электронных оболочек. Полярные тензоры и эффективные заряды С и О оказываются непереносимыми на другие молекулы, хотя и могут быть качественно предсказаны. Изменения большинства найденных параметров не согласуются с изменениями электроотрицательности атомов металла, но коррелируют с положением в периодич. системе.

Библ. 24.

М. Тонков



$\text{Cr}(\text{CO})_6$

1974

24 Б108. Наблюдение эффектов зависящей от времени релаксации в фотоэлектронных спектрах ряда карбонил металлов. Rajoria D. S., Kovnat L., Plummer E. W., Salaneck W. R. Observation of time dependent relaxation effects in the photoelectron spectra of some metal carbonyls. «Chem. Phys. Lett.», 1977, 49, № 1, 64—68 (англ.)

Исследованы фотоэлектронные спектры $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Fe}(\text{CO})_9$, возбужденные излучением с энергиями падающих фотонов 21,2; 40,8 и 1253,7 эв. Наблюдалась зависимость интенсивности сателлитов монопольного возбуждения, отвечающих ионизации с 4σ , 1π и 5σ орбиталей карбонильной группы, от кинетич. энергии ионизируемого электрона. Изменение интенсивности сателлита относительно основного пика связывается с релаксац. эффектами при изменении основного потенциала. С ростом кинетической энергии открываемого электрона до ~ 20 эв интенсивность сателлитов растет, после чего становится постоянной.

В. Фавстов

фотоэлектронная
спектроскопия



(+3)

Л. 1974
№ 24

$\text{Cr}(\text{CO})_6$

*4-17791

1977

Swanson B.J., et al

(min)

J. Amer. Chem. Soc.,

1977, 99, 987-91



(see. UF_6 ; III)

$Cu(CO)_8$

Commun 5792

1977

madusa

Shimanouchi T.

Ji

J. Phys. Chem. and Ref. Data,
1977, 6, 993-II02.

1978

Cr(CO)₆
 Mo(CO)₆
 W(CO)₆

Di

88: 2003-42s The relative intensity of the $\nu(\text{CO})$ and $\nu(\text{MC})$ Raman bands of $\text{M}(\text{CO})_6$ species ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$). Kettle, S. F. A.; Luknar, N. (Sch. Chem. Sci., Univ. East Anglia, Norwich, Engl.). *J. Chem. Phys.* 1978, 68(5), 2264-70 (Eng). The relative intensities of the A_{1g} and E_g $\nu(\text{CO})$ and $\nu(\text{MC})$ stretching modes of hexacarbonyl species are interpreted in terms of exact and approx. derived bond polarizability models. The 2 give results in good agreement for the 2000 cm^{-1} region, but not for the lower frequency, $\nu(\text{M-C})$, bands. For all cases transverse and the corresponding longitudinal derivs are probably of opposite sign; some current ideas on polariza by derivs. are questioned in the light of this result.

(42) \square

C.A., 1978, 88, N26

Сч (СО)₆

5 Д410. Спектры комбинационного рассеяния матрично-изолированного и твердого гексакарбонила хрома. Scheuermann Walter, Nakamoto Kazuo. Raman spectra of matrix-isolated and solid chromiumhexacarbonyl. «J. Raman Spectrosc.», 1978, 7, № 6, 341—345 (англ.)

Изучены спектры комб. рас. (30—2500 см⁻¹) твердого гексакарбонила хрома (I) при т-рах 13 и 292° К, а также молекул I, изолированных в аргоновой матрице при т-ре 13° К и возбуждении лазерной линией 514,5 нм мощностью 0,1 Вт. Проведен анализ колебательных спектров I в группе симметрии O_h. Отмечено, что в спектре комб. рас. матрично-изолированного I наблюдаются линии колебаний типов симметрии a_{1g}, t_{1g} и f_{2g}, причем линия ν₄ типа симметрии e_g расщеплена на поляризованную и деполаризованную компоненты. Показано, что значения степени деполаризации линий комб. рас. матрично-изолированного I близки к аналогичным значениям жидкого I. В спектре комб. рас. твердого I зарегистрированы линии обертонов и составных колебаний I. Идентифицированы линии неактивных в рассеянии колебаний ν₅ (типа симметрии f_{1g}) и ν₁₃ (f_{2u}), а также колебаний ν₆(f_{1u}), ν₇(f_{1u}) и ν₁₂(f_{2u}). Предположено, что при матричной изоляции происходит понижение симметрии I от O_h до D_{4h}.

И. В. А.

(I₂)

Ф. 1949/15

1978
от мисс 4266

$\text{Cr}(\text{CO})_6$

Коммуна 7583 | 1979

Efremov Yu. M.
et al.

Дл. волны

Chem. Phys. Lett.
1979, 61 (1), 179-82

$\text{Cr}(\text{CO})_6$

многофотонная
ионизация

$\text{Mo}(\text{CO})_6$

(41) □

21980.19

1979

9 Б1120. Эффективная многофотонная ионизация карбониллов металлов, охлажденных в импульсном сверхзвуковом пучке. Duncan M. A., Dietz T. G., Smalley R. E. Efficient multiphoton ionization of metal carbonyls cooled in a pulsed supersonic beam. «Chem. Phys.», 1979, 44, № 3, 415—419 (англ.)

Метод многофотонной ионизации (МФИ) использован для изучения абсорбц. спектров высокого разрешения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (I), $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (II) и $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (III), охлажденных в импульсном сверхзвуковом молек. пучке до вращательной т-ры $< 0,5$ К и колебательных т-р, соотв-щих тому, что заселенность колебательно-возбужденных уровней молекул I—III не превышала 0,1%. Плотность молек. пучка была равна 10^{10} — 10^{11} см⁻³.

МФИ производили импульсным лазером на красителе, перестраиваемым в области 2700—3100 А, соотв-щей интенсивным полосам с переносом заряда в спектрах поглощения I—III (ширина лазерного импульса ~ 4 нсек, спектральная ширина лазерного излучения $< 0,5$ см⁻¹). Ионы регистрировали времяпролетным масс-спектрометром. Показано, что при всех энергиях лазерного импульса в масс-спектрах МФИ преобладает

ион металла M^+ вплоть до пороговых значений плотности светового потока $I \approx 3 \cdot 10^5$ вт/см². Ионы M^+ образуются с эффективностью близкой к единице при $I \geq 10^8$ вт/см². Для всех карбониллов типа $M(CO)_x$ можно было наблюдать весь набор фотоионов типа $M(CO)_y^+$, где $y = x-1, x-2, \dots, 0$, лишь в области порога по I , но при повышении I слабые сигналы карбониллсодержащих ионов исчезают. На основании данных из литры потенциалов появления ионов M^+ при электронной бомбардировке молекулы $M(CO)_x$ в газ-фазе найдено, что главный процесс МФИ связан с одновременным поглощением 4—5 фотонов лазерного излучения 2833 А. В случае I при помощи масс-спектрометра с ионизацией электронным ударом наблюдали также нейтр. фотофрагменты. В отличие от МФИ найдено, что в этом случае даже при больших значениях I преобладает процесс, требующий наименьших затрат энергии: $I \rightarrow Fe(CO)_4 + CO$. Полученные при высоком разрешении спектры образования фотоионов и нейтр. фотофрагментов показывают, что диффузность спектра поглощения I в области 2700—3100 А в бесстолкновительных условиях при сильном охлаждении присуща самой молекуле, а не обусловлена тривиальным уширением из-за горячей вращательной или колебательной структуры и (или) матричных возмущений. Диффузность спектров возбуждения показывает, что в возбужденном состоянии с очень большой скоростью ($> 10^{13}$ сек⁻¹) происходят внутримолек. безызлучательные процессы. Все промежут. состояния в процессе МФИ также имеют диффузные спектры. Тот факт, что во всех масс-спектрах доминирует ион M^+ , показывает, что предиссоциация преобладает над автоионизацией на всех стадиях процесса возбуждения за исключением последнего. Это в свою очередь показывает, что промежут. стадии в ступенчатой накачке представляют собой возбуждения более одного валентного электрона, что согласуется с механизмом ступенчатой накачки путем многократных процессов переноса заряда с металла на лиганд.

В. Е. Скурат

Cr(CO)₆

1979

Friend H. J. et al

Theor. Chim. acta., 1979,
51, n 2, 145-162.

кб мех.
раером

●
(see. Ni(CO)₄; III)

$\text{Cr}(\text{CO})_6$

фото-
масс-спектры

21 Б124. Резонанс фотоионизации в $\text{Cr}(\text{CO})_6$: выводы относительно связи адсорбированного CO. Loubriel G., Plummer E. W. Photoionization resonance in $\text{Cr}(\text{CO})_6$: implications for bonding of adsorbed CO. «Chem. Phys. Lett.», 1979, 64, № 2, 234—238 (англ.)

С использованием синхротронного излучения в области энергий от 30 до 100 эВ в качестве источника возбуждения измерены фотоэлектронные спектры (ФЭС) и парциальные сечения фотоионизации валентных МО в $\text{Cr}(\text{CO})_6$. В сечении ионизации МО 4σ (образованной комбинацией МО молекул CO) при кинетич. энергии фотоэлектрона ≈ 18 эВ наблюдается резонанс, обусловленный квазисвязанным виртуальным состоянием f -симметрии в непрерывном спектре. Аналогичный резонанс наблюдается в свободной молекуле CO при кинетич. энергии 12 эВ и в молекуле CO, адсорбированной на поверхности металла Ni (110) при кинетич. энергии фотоэлектрона 20 эВ. Изменения в положении резонанса в $\text{Cr}(\text{CO})_6$ относительно энергии резонанса в свободной молекуле CO указывает на то, что сильный сдвиг ре-

Г. 1979, № 21

резонанса в адсорбированной молекуле CO обусловлен изменениями в молек. потенциале, вызванными хемосорбц. связью между CO и атомами металла, а не изменениями межъядерного расстояния в адсорбированной молекуле CO. В сечении ионизации MO 5σ не наблюдается резонанса, что обусловлено большой чувствительностью резонанса к деталям волновых ф-ций начального и конечного состояний фотоэлектронного перехода. Дополнительная структура 4σ -пика в ФЭС $\text{Cr}(\text{CO})_6$ объяснена монополярными возбуждениями, связанными с резонансной фотоионизацией MO 4σ .

И. А. Тополь



Cr(CO)₆

1979

12 Д296. Фотоионизационный резонанс в молекуле Cr(CO)₆: объяснение связывания адсорбированных молекул CO. Photoionization resonance in Cr(CO)₆: implications for bonding of adsorbed CO. Loubriel G., Plummer E. W. «Chem. Phys. Lett.», 1979, 64, № 2, 234—238 (англ.)

фотоэлектронный спектр

С применением синхротрона в качестве источника ионизирующего излучения в диапазоне 30—100 эв получены фотоэлектронные спектры молекул Cr(CO)₆, осажденных на Pt-фольгу при t -ре $\sim 50^\circ$ К. Полоса с максимумом в области кинетич. энергий фотоэлектронов ~ 18 эв отнесена к ионизации орбитали 4σ (CO). Эта полоса проявляется в спектрах газообразных и адсорбированных на поверхности Ni (100) молекул CO: 12 и 20 эв соответственно (энергия ионизирующих фотонов везде ~ 35 эв). Поскольку энергии ионизации орбиталей 5σ (CO) в перечисленных случаях близки, выдвину-

то предположение о сильном влиянии характера связывания при адсорбции CO на энергию орбитали 4σ . Межъядерное расстояние C—O при этом изменяется незначительно. Библ. 15.

М. Т.

ср. 1979, № 2

фшц 735~



1979

Cr(CO)₆
Mo(CO)₆
W(CO)₆

8 Д602.. Спектры люминесценции карбониллов и замещенных карбониллов металлов 6 группы в матрицах газов, замороженных до 12° К. McHugh Terence M., Narayanaswamy Ramaier, Rest Antony J., Salisbury Kingsley. Luminescence spectra of group 6 metal carbonyls and substituted carbonyls in frozen gas matrices at 12° К. «J. Chem. Soc. Chem. Commun.», 1979, № 5, 208—210 (англ.)

спектр
люминесц.

(+2)

Р.1979/18

При 12°K измерены спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции комплексов типа $\text{M}(\text{CO})_6$ (M-Cr, Mo, W) и $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ (M-Mo, W, L-пиридин (Py) или 3-бром-пиридин в матрицах Ar и CH_4). Показано, что большинство из указанных комплексов, люминесцирующих в матрицах, не люминесцируют в растворах при 77°K . Проведена идентификация электронных переходов ответственных за излучение комплексов. Две полосы люминесценции $\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$ с $\lambda_{\text{макс}} \sim 530$ и 420 нм отнесены соответственно с фосфоресценции ${}^3\text{E} \rightarrow {}^1\text{A}_1$ и флуоресценции ${}^1\text{E} \rightarrow {}^1\text{A}_1$. Отмечены преимущества и перспективы использования методики матричной изоляции для изучения люминесценции комплексов металлов.

Т. А. Ш.

1979

 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ $\text{Fe}(\text{CO})_5$

12 Б152. Экспериментальное исследование электронной структуры карбонилы $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ методом рентгеновской спектроскопии. Садовский А. Н., Кравцова Э. А. «Координац. химия», 1979, 5, № 2, 197—201

Методом флуоресцентной рентгеновской спектроскопии исследована электронная структура карбонилы переходных металлов $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Установлена последовательность МО в изученных комплексах. Верхними заполненными являются МО, связанные с 3d-электронной плотностью металла. Показаны четкие закономерности построения МО комплекса из групповых орбиталей лиганда СО. Наибольшие изменения при комплексообразовании проявляются в разрыхляющей 5 σ -орбитали СО. Эксперим. результаты сопоставлены с неэмпирич. расчетами.

Автореферат

электр.
структура

(+) ⊗

2.1979, N12

1979

$\text{Cr}(\text{CO})_6$
 $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$
 $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$

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

(+2) \square

7 Б221. Постоянные, характеризующие влияние лигандов: новый метод предсказания частот валентных колебаний карбонильных групп в соединениях переходных металлов. Timney J. A. Ligand effect constants: A new method for predicting the carbonyl stretching frequencies in transition-metal compounds. «Inorg. Chem.», 1979, 18, № 9, 2502—2506 (англ.)
Предложен метод, позволяющий вычислить частоты вал. кол. CO в моноядерных карбонильных комплексах переходных металлов, содержащих кроме групп CO и другие лиганды (PF_3 , MeNC , N_2 и т. д.). Расчет производится с использованием «факторизованных по энергии» силовых постоянных, т. е. силовых постоянных, вычисленных с использованием только силовых коэф. групп CO и коэф. взаимодействия групп CO между собой. Для групп CO силовые коэф. получают по эмпирич. соотношению $k_{\text{CO}} = k_d + \sum L \epsilon L^0$, где k_{CO} — силовой коэф. изолированной группы CO в связи $\text{M}-\text{CO}$, а индекс d указывает число d -электронов у атома M.

ж. 1980 № 4

Так, величина d_6 может быть использована для молекул $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ и т. п. Параметр ϵ_L^0 характеризует изменение k_d при введении лиганда L по углом θ к связи CO. Приведены величины ϵ_L^0 большого числа разных L для случаев октаэдрич., тетраэдрич. и тригонально-бипирамидальной симметрии. Коэф. взаимодействия групп CO вычисляют по эмпирич. ур-нию $k_{12} = A - B[(k_1 + k_2)/2]$, где A и B — эмпирич. постоянные, зависящие от угла между группами CO. В случае ионных соединений в оба ур-ния добавляется еще один параметр. Метод использован для расчета

частот 86 соединений и дает ошибку в частотах не более 4 см^{-1} . Авторы отмечают, что в их задачу не входило обсуждение хим. смысла полученных параметров и причин, по к-рым схема дает хорошие результаты.

С. С. Букалов

Из
кул: