

60-7-M

39421n Electron diffraction studies of free radicals. 1. Indenyl. Schafer, Lothar (Indiana Univ., Bloomington, Indiana). *J. Amer. Chem. Soc.* 1968, 90(15), 3919-25 (Eng). The decompn. products of diindenylcobalt, $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$, were studied by electron diffraction. An anal. of the exptl. data showed the presence of indenyl free radical in the gaseous phase in a purity of at least 80%. This made possible a structural investigation of indenyl which produced the following results: $(\text{C}_1-\text{H}_1)_{\text{av.}} = 1.072 \pm 0.02 \text{ \AA.}$ and $(\text{C}_1-\text{C}_2)_{\text{av.}} = 1.415 \pm 0.01 \text{ \AA.}$ The C-C bond-length av. agrees well with Hueckel M.O. calcs. There is exptl. evidence that the mol. possesses different C-C bonds, some of which seem to deviate more from the av. than is predicted by Hueckel M. O. calcs. It is more likely that they fall in the range of 1.37-1.46 $\text{\AA.}$ (± 0.015) than in the theoretically predicted range of 1.398-1.431 $\text{\AA.}$ The bond angles of the best model, which cannot be claimed to be the only soln., are $\beta = 121^\circ$ and $\alpha = 135^\circ$. Moreover, the described expt. represents the 1st example of an investigation of an unstable compd. by electron diffraction. It proves that the method may be expected to be a powerful tool in the study of similar cases. 23 references. RCJC

$\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$
Indenyl
u.c.c.a.g.a.
C.A. 1968-69-10

CHCHCo

2

CHCHCo

1970

¹(136612v) Force constants in the acetylene molecule in a co-

balt-carbonyl complex and in an excited electronic state. Iwashita, Yuji (Cent. Res. Lab., Ajinomoto Co., Inc., Kawasaki, Japan). *Inorg. Chem.* 1970, 9(5), 1178-82 (Eng). An approx.

normal-coordinate treatment has been made as a 6-body problem for the CH:CHCo₂ part of the CH:CHCo₂(CO)₆ mol. The values of 12 force constns. were detd. on the basis of 30 obsd. frequencies of 4 isotopic mols. (which contain ¹²CH:¹²CH, ¹²CD:¹²CH, ¹²CD:¹²CD, and ¹³CH:¹²CH) by the method of least squares.

A similar normal-coordinate treatment was made of the acetylene mol. in an excited electronic state (¹A_u). The values of 6 force constns. were estd. on the basis of 6 obsd. frequencies. Five of the latter force-const. values are nearly equal to the values of the corresponding force constns. in the acetylene mol. in the complex.

RCHH

C.A. 1970. 72. 26

CoC_2H_2

1979

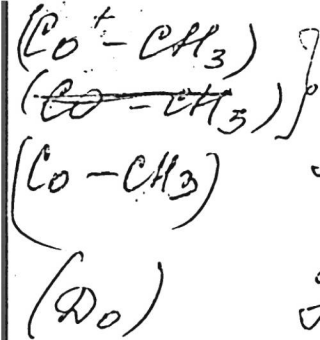
Itoh Hiroyuki, et al.

Chem. Phys. Lett. 1979, 66,
N3, 531-34.

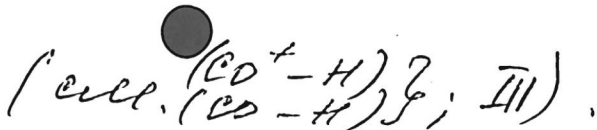
присут
в к. конф.

см. FeC_2H_2 - III

1981



Armentrout P. B.,
et al.
J. Amer. Chem. Soc.,
1981, 103, No 4, 784-791.

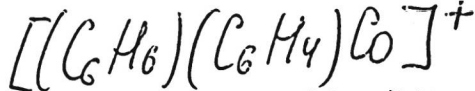


$\text{Do}(\text{Co}^+-\text{CH}_3)$

1981

$\text{Do}(\text{Co}^+-\text{CH}_2)$ Armentrout P. B.,
et al.

J. Am. Chem. Soc. 1981,
103 (21), 6501-6502.



1981

№ 5 Д114. О недействительности хартри-фоковских представлений в металлоценах. On the non-validity of the Hartree—Fock picture in metallocenes. Böhm Michael C. «Chem. Phys. Lett.», 1981, 83, № 3, 533—538 (англ.)

Кв. мех.
расчет

В рамках полуэмпирич. ЧПДП-подхода продемонстрировано наличие неустойчивости хартри-фоковского решения для металлоценов $[(C_6H_6)(C_4H_4)Co]^+$ (I) и $[(C_5H_5)(C_4H_4)Ni]^+$ (II), всех типов неустойчивости для II и только триплетной неустойчивости для I. Отмечено, что π -электроны аннуленов наряду с d -электронами дают заметный вклад в эффекты электронной корреляции.

А. Ф. Шестаков

⊠
(H)

ф. 1982, 18, №5.

$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

1981

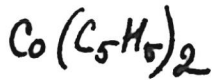
4 Д167. Исследование электронного строения кобальтоцена методом ЛКАО ХФС. An LCAO HFS investigation of the electronic structure of cobaltocene. Famiglietti C., Baerends E. J. «Chem. Phys.», 1981, 62, № 3, 407—421 (англ.)

кометрии,
структура,
E, $\Delta H_{\text{ат}}$.

Методом ЛКАО Хартри—Фока—Слэтера (ХФС) исследовано электронное строение кобальтоцена. В хорошем согласии с эксперим. данными рассчитаны потенциалы ионизации (по схеме Δ ССП) и энергии $d-d$ -переходов в спектрах поглощения, которые использованы для этнесения полос. Оценены величины энергий диссоциации, теплоты атомизации, сродства к электрону. Равновесное расстояние Co—цикл оценено в 1,72 Å (эксперим. значение 1,73). Детально проанализирована природа химич. связи и в согласии с общепринятыми представлениями показана доминирующая роль π -взаимодействий.

В. Л.

ф. 1982, 18, №4.



1981

6 Б39. Исследование методом ЛКАО ХФС электронного строения кобальтоцена. Famiglietti C., Baerends E. J. An LCAO HFS investigation of the electronic structure of cobaltocene. «Chem. Phys.», 1981, 62, № 3, 407—421 (англ.)

Дискретным вариационным методом с использованием базиса аналитич. слейтеровских функций рассчитано электронное строение кобальтоцена (I). В приближении переходного состояния рассчитаны энергии ионизации и электронных возбуждений, позволившие интерпретировать эксперим. фотоэлектронный и оптич. спектры I. Распределение заряда и связи в I исследованы в рамках анализа заселенностей МО и в результате расчетов карт плотности ряда МО. Отдельно рассмотрены σ -, π - и δ -компоненты связи атом металла — кольцо. Найдено, что доминирующий вклад в связь обусловлен π -составляющей; δ -составляющая мало влияет на энергетич. характеристики связи, однако приводит к

расчет E_i
 D_0 , $\Delta H_{\text{атом}}$,
 A_e , z_e

X.1982, 19, №6.

переносу заряда между Со и кольцами. Вычисленные значения энергии диссоциации I на Со и 2 кольца, теплоты атомизации кольца, сродства к электрону для свободного кольца и энергии ионизации атома Со согласуются с эксперим. данными. Оптимизированное значение расстояния Со-кольца 1,72 А хорошо согласуется с эксперим. величиной 1,73 А. И. А. Тополь



C_2H_4Co

1982

Bögel M., Rasch G.

волокно, Z. Chem., 1982,
структура, 22, N5, 191-192.
F

(ссыл. C_2H_4Ti ; III)

$\text{Co}^+ - \text{C}_5\text{H}_5^-$

1984

24 Б4056. Реакции FeCH_3^+ и CoCH_3^+ с циклическими углеводородами в газовой фазе. Reactions of FeCH_3^+ and CoCH_3^+ with cyclic hydrocarbons in the gas phase. Jacobson D. B., Freiser B. S. «J. Amer. Chem. Soc.», 1984, 106, № 14, 3900—3904 (англ.).

Методами масс-спектрометрии исследованы газофазные реакции CoCH_3^+ и FeCH_3^+ с циклопропаном (I), циклобутаном (II), циклопентаном (III), циклогексаном (IV), циклопентеном (V), циклогексеном (VI). С I и II FeCH_3^+ и CoCH_3^+ реагируют с разрывом кольца. Для I внедрение по связи C—C приводит к начальному образованию этил-этиленового комплекса $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)^+$, к-рый существует в равновесии с гидридо-бис(этиленовым) комплексом $[\text{H}-\text{M}-(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$. Элиминирование этилена приводит к образованию ионов MC_2H_5^+ , существующих в виде равновесных гидридо-этиленовых и этильных комплексов. С II FeCH_3^+ и CoCH_3^+ реагируют с образованием стабильных метил-этиленовых комплексов. С III и IV FeCH_3^+ не реаги-

Do;

X. 1984, 19, N 24.

рует, в то время как CoCH_3^+ реагирует с образованием комплексов без разрыва кольца (CoC_5H_5^+ , CoC_5H_7^+ и CoC_6H_7^+). Первичными продуктами р-ции FeCH_3^+ и CoCH_3^+ с V и VI являются комплексы MC_5H_5^+ и MC_6H_7^+ соотв. В комплексе CoC_5H_7^+ два атома H обмениваются на D с D_2 , в CoC_6H_7^+ — один атом, в FeC_6H_7^+ — ни одного. Комплексы, соотв. протонированным металлоценам, легко элиминируют атом H, образуя металлоцены. Оценены нижние границы значений энергии диссоциации связи $D^\circ(\text{Co}^+ - \text{C}_5\text{H}_5) = 84$ ккал/моль и $D^\circ(\text{Fe}^+ - \text{C}_5\text{H}_5) = 66$ ккал/моль. С. С. Шашин

$\text{Co}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$

и др.

1984

24 Б4055. Реакции FeCH_3^+ и CoCH_3^+ с алифатическими углеводородами в газовой фазе. Reactions of FeCH_3^+ and CoCH_3^+ with Aliphatic Alkanes in the gas phase. Jacobson D. B., Freiser B. S. «J. Amer. Chem. Soc.», 1984 106, № 14, 3891—3899 (англ.)

Методами масс-спектрометрии исследованы газофазные р-ции CoCH_3^+ и FeCH_3^+ с метаном, этаном, пропаном, бутаном, пентаном, тексаном, 2-метилпропаном, 2,2-диметилпропаном, 2-метилбутаном, 2,3-диметилбутаном, 2,2-диметилбутаном. Ионы CoCH_3^+ и FeCH_3^+ генерировались по р-ции $\text{M}^+ + \text{CH}_3\text{J}$, протекающей по направлениям: $\text{M}^+ + \text{CH}_3\text{J} \rightarrow \text{MCH}_3^+ + \text{J}$ (1), $\text{M}^+ + \text{CH}_3\text{J} \rightarrow \text{MJ}^+ + \text{CH}_3$ (2). Поскольку в случае Ni^+ р-ция протекает только по пути (2), св-ва NiCH_3^+ не были исследованы. Ион FeCH_3^+ не реагирует с исследованными алканами; CoCH_3^+ реагирует со всеми алканами, кроме метана и этана, внедряясь по связи $\text{C}-\text{H}$ с потерей CH_4 и последующим дегидрогенированием или элиминированием низшего алкана с образованием продуктов

Я;
No,

Х. 1984, 19, N24.

типа $\text{Co}(\text{аллил})^+$. Комплекс $\text{Co}(\text{аллил})^+$ быстро реагирует с алканами (кроме CH_4) преимущественно путем дегидрогенирования с образованием комплексов типа $\text{Co}(\text{аллил})(\text{алкен})^+$. Для CoCH_3^+ обнаружена способность отрывать гидрид-ион от алканов, кроме метана, этана и 2,2-диметилпропана, с образованием ионов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$. Определенные значения энергии диссоциации $D^\circ(\text{Co}^+ - \text{C}_3\text{H}_5)$ не менее 72 ккал/моль, $D^\circ(\text{Co}^+ - \text{бутадиен})$ не более 52 ккал/моль, $D^\circ(\text{CoCH}_3^+ - \text{H}^-) = 256 \pm \pm 10$ ккал/моль, $D^\circ(\text{Co} - \text{CH}_4) = 49 \pm 11$ ккал/моль и $\Delta H_f^\circ(\text{Co} - \text{CH}_4) = 35 \pm 11$ ккал/моль. С. С. Шашин

$\text{Co}^+ - \text{C}_6\text{H}_6$

1984

Jacobson D. B.,
Freiser B. S.

железа
гексакарб.
связи

J. Amer. Chem. Soc.,
1984, 106, N16, 4623-
-4624.

(кар. Fe — Co⁺; III).



1986

Hettich R.L.,
Freiser B.S.

No;

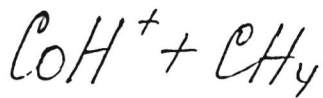
J. Amer. Chem. Soc., 1986,
108, N 10, 2537-2540.

( FeCH_2^+ ; III)

(Om. 24 153)

1986

$D_0(\text{Co}^+ - \text{CH}_2)$ Hettich R. L., Freiser B. S.,
 $D_0(\text{Co}^+ - \text{CH})$ J. Amer. Chem. Soc., 1986,
 $D_0(\text{Co}^+ - \text{C})$ 108, N 10, 2537-2540.



1986

Колбамовский Ю. А.,
Татаркин С. Г.

Изв. АН СССР. Сер. хим.,
1986, N 6, 1291 - 1294.

(ссылка на $\text{NiH}^+ + \text{CH}_4$; III)

CH₃Co(CO)₉

1986

16 B1224. Использование уточнения профиля спектров неупругого рассеяния нейтронов для расчета частот и форм нормальных колебаний молекул. A profile-refinement approach for normal-coordinate analyses of inelastic neutron-scattering spectra. Kearley G. J. «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1986, PT2, № 1, 41—48 (англ.)

Развит подход, позволяющий оценить набор гармонич. силовых постоянных молекулы из частот колебаний и среднеквадратичных амплитуд колебаний, полученных из анализа спектров неупругого рассеяния нейтронов и предв. оценки функции рассеяния. Подгонка силовых постоянных осуществляется непосредственно по профилям наблюдаемых спектров. Метод применен для анализа спектра неупругого рассеяния нейтронов CH₃Co(CO)₉. Ю. Н. Панченко

спектр

Х. 1986, 19, N16

Co CH₃

[om. 32942]

1989

Co CH₃⁺

Bauschlicher Ch. W (Jr),
Langhoff S. R., et al.,

M.N.,

meop.

pacrem.

J. Chem. Phys., 1989,
91, N4, 2399-2411.

CoCH_2^+

DM-37225

1992

Bauschlicher Ch. W., Jr.,
Partridge H.

(Re) J. Chem. Phys., 1992, 97(10),
7471-7473

CoCH_2^+

1992

Cundari T. R.,
Gordon M. S.

meopem.
pacrem.

J. Phys. Chem. 1992. 96,
N2. C: 631-636.

(cer. ● ScSiH_2^+ ; III)

CoCH_2^+

1993

№ 10 Б1021. Исследование неэмпирическим методом молекулярных орбиталей электронной и геометрической структуры комплексов MCH_2^+ и MSiH_2^+ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Rh}$ и Ir). Ab initio molecular orbital study of electronic and geometrical structures of MCH_2^+ and MSiH_2^+ complexes ($\text{M}=\text{Co}, \text{Rh}$, and Ir) /Musaev Djamaladdin G., Morokuma Keiji, Koga Nobuaki //J. Chem. Phys. .—1993 .—99 ,№ 10 .—С. 7859—7872 .—Англ.

М.А.

Неэмпирическим методом ССП в полном активном пространстве и многоссылочным методом конфигурац. вз-вия проведены расчеты электронной и геометрич. структуры низколежащих состояний ($^3\text{A}_1$, $^3\text{A}_2$, $^3\text{B}_1$, $^3\text{B}_2$, $^1\text{A}_1$) метиленовых и силиленовых комплексов состава MYH_2 , где $\text{M}=\text{Co}^+$, Rh^+ и Ir , а $\text{Y}=\text{C}$ и Si . Показано, что силиленовые комплексы являются преимущественно комплексами

Δ

(45)

RhCH_2^+



IrCH_2^+ , CoSiH_2^+
 RhSiH_2^+ , IrSiH_2^+

х. 1994, № 10

фрицевского типа с донормо-
акцепторной σ и π -связью, а
аналогичные комплексы лейтена
в основном относятся к широко-
ским комплексам с ковалентной
 σ - и π -связью, за исключением
нек-рых соединений комплексов Rh ,
относящихся к комплексам фри-
цевского типа. Бедо, 67.

И. Н. Сенгенд.

CoCH₂⁺

1993

120: 144639j Ab initio molecular orbital study of electronic and geometrical structures of transition metal(M)-methylene ion(1+) and transition metal-silylene ion(1+) (MCH₂⁺ and MSiH₂⁺) complexes (M = cobalt, rhodium, and iridium). Musaev, Djamaladdin G.; Morokuma, Keiji; Koga, Nobuaki (Inst. Mol. Sci., Okazaki, Japan 444). *J. Chem. Phys.* 1993, 99(10), 7859-72 (Eng). Complete active space SCF (CASSCF) and internally contracted single and double CI from the CASSCF ref. functions (MR-SD-CI-CASSCF) methods were used to calc. electronic and geometrical structures of low-lying ³A₁, ³A₂, ³B₁, ³B₂, and ¹A₁ states of the title complexes. The ground state of CoCH₂⁺, IrCH₂⁺, and all considered MSiH₂⁺ complexes is the nearly degenerate ³A₁ and ³A₂ states. For RhCH₂⁺ the ground state is ¹A₁, with ³A₁ and ³A₂ states lying only 4-5 kcal/mol higher. The M⁺=CH₂ bond is ~10-20 kcal/mol stronger than the M⁺=SiH₂ bond. The best calcd. binding energies are 80.3 for CoCH₂⁺, 78.3 for RhCH₂⁺, 113.1 for IrCH₂⁺, 61.5 for CoSiH₂⁺, 69.3 for RhSiH₂⁺, and 93.7 kcal/mol for IrSiH₂⁺, which are in general in good agreement with exptl. values. By using the MC/LMO/CI technique was shown that all present silylene complexes have mostly Fischer-type character with donor-acceptor σ and π bond. In contrary, the analogous methylene complexes are mostly Schrock-type complexes with covalent σ and π bond, except ³A₁, ³B₂, and ³B₁ states of RhCH₂⁺, which have mostly Fischer-type character.

ab initio pac.
компьютер
и математ.
А.С.Н., Д.С.

10

C.A. 1994, 120, N12

Co CH_2^+

[Om. 37 379]

1993

Musaev D. F., Morokuma K.,

электрон.
структура,
ab initio
расчет

J. Phys. Chem., 1993, 97,
11435-11444.



1995

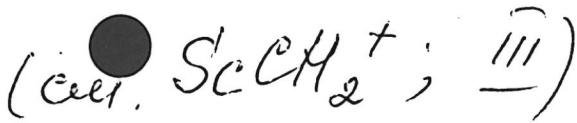
Holthausen M.C.,

Mohr M. et al.

Chem. Phys. Lett.

1995, 240 (4), 245-52.

теор.
расчет
спектр
связи



$\text{Co}^+ - \text{CH}_4$

1996

124: 186065g Guided ion-beam determination of the $\text{Co}^+ - \text{H}_2$ bond dissociation energy. Haynes, Chris L.; Armentrout, P. B. (Salt Lake City, UT 84112 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1996, 249(1,2), 64-70 (Eng). A guided ion-beam tandem mass spectrometer with a flow tube ion source is used to det. the 0 K bond dissocn. energy of $\text{Co}^+ - \text{H}_2$ from ligand exchange of CoCH_4^+ with D_2 and from collision-induced dissocn. (CID) of $\text{CoH}_2^+ + \text{Xe}$. Given $D_0(\text{Co}^+ - \text{CH}_4) = 0.93 \pm 0.06$ eV detd. in the authors' labs, the endothermicity of the ligand exchange reaction provides $D_0(\text{Co}^+ \text{D}_2) = 0.74 \pm 0.07$ eV. The direct CID of CoH_2^+ process yields $D_0(\text{Co}^+ - \text{H}_2) = 0.82 \pm 0.11$ eV. After zero-point energy corrections, the av. of these two results yields 0.76 ± 0.10 eV. This value agrees nicely with those detd. by equil. methods and theory.

D_0 ,
массенкп.



(+2)

D_0
 D_0



$(\text{Co}^+ - \text{D}_2)$
 $(\text{Co}^+ - \text{H}_2)$

C. A. 1996, 124, N 1/4

$\text{Co CH}_2^+ + \text{H}_2$ [Om. 39088] 1997

реферт. Hashin Y.G., Hunt S.K.,
номеров. J. Phys. Chem. 1997,
Желтук. A101, N 43, 8085-8093.

Density ~~of~~ the ● Functional
Acids to the Mechanisms

and the Potential Energy Surfaces
of $MCH_2^+ + H_2$ reactions.

The Call of Cobalt and
Rhodium ($M = Rh, Co$)

F: CoCH₂⁺

P: 3

132:286183

Photofragment

Spectroscopy of

FeCH₂⁺, CoCH₂⁺, and NiCH₂⁺ near the M⁺-CH₂
Dissociation Threshold. Husband, John;

Aguirre, Fernando; Thompson, Christopher J.;
Laperle, Christopher M.; Metz, Ricardo B.

Department of Chemistry, University of
Massachusetts Amherst, MA 01003, USA J. Phys. Chem.
A, 104(10), 2020-2024 (English) 2000, ~~Am. Chem. Soc.~~

C.A. 2000

Photofragment spectra of jet-cooled MCH_2^+ ($M = Fe, Co, Ni$) have been measured. The authors investigation of $NiCH_2^+$ represents the first reported spectroscopic study of this mol. A spectroscopic threshold is obsd. for each of the three systems. In addn. to imposing strict upper limits on the M^+-CH_2 bond strengths, these results further the discussion concerning the interpretation of spectroscopic thresholds as thermodyn. limits. The measured upper limits are: $D^{\circ}(Fe^+-CH_2)$.ltoreq. 342 .+-. 2 kJ/mol, $D^{\circ}(Co^+-CH_2)$.ltoreq. 331 .+-. 2 kJ/mol, and $D^{\circ}(Ni^+-CH_2)$.ltoreq. 295 .+-. 5 kJ/mol. Three distinct, 2-nm-wide peaks are obsd. in the photofragment spectrum of $CoCH_2^+$, but the spectra lack sharp structure above threshold.