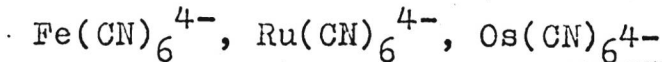


03 - C

1989

VI-843



(χ i, силовые постоянные)

Salvetti O.

Ricerca scient., 1959, 29, N3, 531-540.

Силовые постоянные в октаэдрических молекулярных структурах комплексных гексацианидов.

RX., 1959, N24, 84863.

J

$[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ Крива Shimanouchi 1962
лето у Гурбета

и. к.
снеліс
Накагава у. Shimanouchi
Т.

Spectrochim. acta

1962, 18 (1), 101-113

A-531

1962

Vi, sil. post. / $\text{Ag}(\text{CN})_2$,

$\text{Au}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Cu}(\text{CN})_4$, $\text{Zn}(\text{CN})_4$, $\text{Cd}(\text{CN})_4$,

$\text{Hg}(\text{CN})_4$, $\text{Ni}(\text{CN})_4$, $\text{Pd}(\text{CN})_4$, $\text{Pt}(\text{CN})_4$, $\text{Au}(\text{CN})_4$,

$\text{Cr}(\text{CN})_6$, $\text{Mn}(\text{CN})_6$, $\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Ru}(\text{CN})_6$, $\text{Os}(\text{CN})_6$,

$\text{Co}(\text{CN})_6$, $\text{Rh}(\text{CN})_6$, $\text{Ir}(\text{CN})_6$, $\text{Mo}(\text{CN})_8$ / .

Mathien J.P., Poulet H.

Advances Molec. Spectrosc. v.3, 1962, 1016-24.

Relations entre le spectre de vibration et la structure des cyanures complexes.

PJX, 1963, 15/87 J, Est/orig.

VI-4025

1964

$\text{Vi}(\text{M}(\text{CO})_5\text{X}, \text{M}=\text{Mn}, \text{Re}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W};$
 $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J})$

$\text{M}(\text{CO})_4\text{X}_2$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Os}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)

Bennett M.A., Clark R.J.H.

J.Chem. Soc., 1964, Suppl. N 1, 5560-68

Low frequency infrared spectra of metal carbonyl halides and their derivatives.

PJF, 1966, 1D282

J.

3152-VI.

1964

Vi (HAu(CN)₂, H₂Pd(CN)₄, H₂Pt(CN)₄, H₃Ph(CN)₆)
H₃I₂(CN)₆, H₄Fe(CN)₆ ~~H₂O₅(CN)₆~~ H₂Os(CN)₆

Evans D.F., Jones D., Wilkinson G.

J.Chem. Soc., 1964, Sept, 3164-67

Infrared spectra of anhydrous complex cyanide acids.

PJX, 1965, 115174

J.

1965

1 Д286. ИК-спектры тримера тетракарбонила осмия $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$. Отнесение частот валентных колебаний CO и MC. Huggins D. K., Flitcroft N., Kaesz H. D. Infrared spectrum of osmium tetracarbonyl trimer, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$; assignment of CO and MC stretching absorptions. «Inorgan. Chem.», 1965, 4, № 2, 166—169 (англ.)

Приведены спектры $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ в области 290—3000 см^{-1} . С использованием упрощенных вековых ур-ний Коттона и Крайханцеля предложено отнесение четырех частот вал. кол., основанное на относит. порядках связей, ожидаемых в каждом из двух различных типов карбонильных групп с учетом взаимодействия между ними. Из анализа интенсивностей полос следует, что осевые и радиальные моды не разделены столь отчетливо, как принято при рассмотрении методом теории групп. Вал. кол. металл-углерод в области 400—500 см^{-1} ориентировочно отнесены путем сравнения со спектрами аналогичных соединений.

ф. 1966. 1А

1965

 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$

спектр

17 Б101. Инфракрасный спектр тримера тетракарбонила осмия $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$. Отнесение полос валентных колебаний CO и MC. Huggins D. K., Flitcroft N., Kaesz H. D. Infrared spectrum of osmium tetracarbonyl trimer, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$; assignment of CO and MC stretching absorptions. «Inorgan. Chem.», 1965, 4, № 2, 166—169 (англ.)

Получен ИК-спектр в области $290\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$. На основе структуры с симметрией D_{3h} , в которой атомы Os образуют трехчленный цикл, проведен анализ нормальных колебаний молекулы. Сопоставление расчета с эксперим. данными показывает, что в действительности не имеет места четкое разделение колебаний двух различных типов карбонильных групп (радиальные и осевые). К вал. кол. M—C отнесены 4 полосы в области $400\text{—}500\text{ см}^{-1}$: 413, 466, 477 и 432 (или 498 см^{-1}). Б. Локшин

ж. 1965. 17

$\text{Ru}(\text{CO})_5$, $\text{Os}(\text{CO})_5$

VI-4586

1967

(Vi, stroenie)

$\text{RuX}_2(\text{CO})_4$ (*ye X- zaporen*, stroenie)

Calderazzo F., L'eplattenier F.

Inorg. Chem., 1967, 6, N6, 1220-24.

The pentacarbonyls of ruthenium and osmium. I. Infrared spectra and reactivity.

Est/F.

RF., 1968, 4D293 J

ECU φ. H.

$\text{Os}(\text{CO})_4\text{Br}_2, \text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2(\text{Vi})$

VI-5666

1967

Hales L.A.W., Irving R.J.

J.Chem.Soc.A, 1967(8), 1389-92.

Osmium carbonyl halides and their
derivatives. The infrared spectra of
osmium tetracarbonyl halides and related
compounds.

J,

CA, 1967, 67, N16, 77582g

$Os_3(CO)_{12}$
 $Os_4O_4(CO)_{12}$

Johnson B.F.G. и др.

1967

J. Chem. Soc., A1967, №2, 341

Масс-спектры неорганических
молекул. Часть II. Многоядер-
ные карбонилы переходных
металлов.

 $[Cu. ReOs(CO)_{10}]_{III}$

$\text{Os}(\text{CO})_4\text{Br}_2$

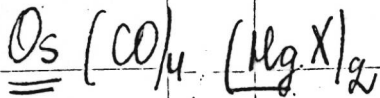
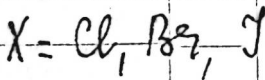
1967

77582g Osmium carbonyl halides and their derivatives.
I. The infrared spectra of osmium tetracarbonyl halides and related compounds. L. A. W. Hales and R. J. Irving (Univ. Surrey, London). *J. Chem. Soc., A* 1967(8), 1389-92(Eng). The ir spectra of $\text{Os}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ and $\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2$ have been recorded and the carbonyl bands assigned through force-const. calcs. Assignments have also been made for some tetracarbonyl halide compds. of Fe, Ru, Mn, Tc, and Re. 15 references. RCGF

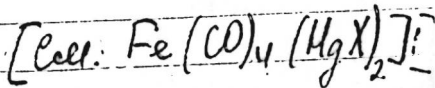
1967

C.A. 1967. 17. 11

1968


 Bradford C.W.
u. gp.

 J. Chem. Soc., A, 10,
2456.

$$V_i$$

 Кислотные и нитрат-
ные комплексы


1968

 $\text{Os}(\text{CO})_{12}$ $\text{Os}(\text{CO})_{10} \text{X}_2$ $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

X. 1968. 220

20 Б226. Колебательные спектры и строение некоторых производных триосмийдодэкакарбонила. Hertley D., Kilty P. A., Ware M. J. The vibrational spectra and structures of some derivatives of triosmium dodecacarbonyl. «Chem. Commun», 1968, № 9, 493—494 (англ.)

Получены ИК-спектры и спектры КР в области вал. кол. металл — металл ($100\text{--}200 \text{ см}^{-1}$) $\text{Os}(\text{CO})_{12}$ (I), $\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ (II), а также ряда в-в типа $\text{Os}(\text{CO})_{10}\text{X}_2$, где $\text{X} = \text{Cl}$ (III), Br (IV), I (V) и OMe (VI). Спектры I и II соответствуют симметрии скелета связей металл — металл D_{3h} , которая для I была ранее установлена рентгеноструктурным методом. Для III—V спектры находятся в соответствии с линейной структурой XOs_3X (симметрия

[X]

с учетом карбонильных групп D_{4h}). Для VI установлена структура с тремя атомами Os в цикле, причем одна из связей металл—металл отличается от двух других, т. к. только при двух атомах Os имеются группы OMe. Симметрия скелета C_{2v} . Проведен расчет силовых постоянных для связей металл—металл во всех изученных соединениях. Для VI величина силового коэф. показывает, что одна из связей Os—Os имеет повышенную кратность. Проведено также отнесение полос, характеризующих связи M—X.

Б. Локшин

$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$
being
(u.v. absorption)

14248y The vibrational spectra and structures of some derivatives of triosmium dodecacarbonyl. Hartley, D.; Kilty, P. A.; Ware, M. J. (Univ. Manchester, Manchester, Engl.). *Chem. Commun.* 1968, (9), 493-4 (Eng). The Raman and infrared spectra of $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), and $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{OMe}, \text{H}$) were recorded in the solid state to det. the geometry of the M-M ($\text{M} = \text{metal}$) skeletons. Approx. force consts., based on the pseudotriat. $[\text{Os}(\text{CO})_4]_3$ system are tabulated and are comparable with the values found for related M-M compds. The results are consistent with the model in which the Os atoms are located at the corners of an equilateral triangle. The vibrational spectra of the dihalides provides strong evidence for a linear XOs_3X mol. structure with a point group of $D_{\infty h}$ or D_{4h} if the CO ligands are included. The vibrational spectra of $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{OMe})_2$ contains 3 very strong Raman lines attributable to $\nu(\text{M-M})$ which suggests a mol. of lower symmetry having 3 Os-Os bonds. The most probable arrangement of Os atoms is at the apices of an isosceles triangle (point group C_{2v}); 1 Os-Os bond differs from the other 2 due to the presence of the 2 MeO groups. CIJN

C.A. 1968. 69. 4

1968

$Os_3(CO)_{12}$

1968
J 9 B207. Частоты в спектрах комбинационного рассеяния металлических кластеров $Os_3(CO)_{12}$ и $Ru_3(CO)_{12}$. Quicksall Carl O., Spiro Thomas G. Raman frequencies of metal cluster compounds: $Os_3(CO)_{12}$ and $Ru_3(CO)_{12}$. «Inorgan. Chem.», 1968, 7, № 11, 2365—2369 (англ.)

Получены ИК-спектры и спектры КР $Os_3(CO)_{12}$ (I) и $Ru_3(CO)_{12}$ (II), имеющих строение с тремя связями металл — металл, расположенных по треугольнику. Проведен теоретич. анализ числа и типа полос в спектрах и проведено их примерное отнесение. Показано, что для объяснения спектров в области полос вал. кол. CO необходимо допустить наличие взаимодействия между колебаниями карбонильных групп при разных атомах металла, сравнимого по величине с взаимодействием двух соседних групп CO. К колебаниям металл — металл отнесены две интенсивные полосы в спектре КР при 158 и 117 $см^{-1}$ для I и 185 и 149 $см^{-1}$ для II. Остальные полосы поглощения для I и II очень близки.

2. 1969. 9

27

Частоты симм. вал. кол. металлич. кольца весьма характеристичны, т. к. мало смешаны с деф. кол. МС. Для колебаний типа E' вклад последних в колебание гораздо более существен. Отношение частот для двух полос вал. кол. М—М близко к тому, к-рое ожидается на основании расчета в простейшем приближении с учетом только атомов металла. Силовые коэф. связей М—М получены для I и II соответственно 0,91 и 0,82 мдн/А.

Б. Локшин

1968

 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$

У 6 Д411. Спектры комбинационного рассеяния комплексных соединений $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ и $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Quick-sall Carl O., Spiro Thomas G. Raman frequencies of metal cluster compounds: $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ and $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. «Inorgan. Chem.», 1968, 7, № 11, 2365—2369 (англ.)

С помощью He—Ne-лазера исследованы спектры комб. рас. кристаллов $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ и $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, а также спектры ИК-поглощения этих соединений в области 400—2000 см^{-1} (в прессовках KBr). Комплексные соединения $\text{Me}_3(\text{CO})_{12}$ в кристаллич. фазе имеют симметрию, близ-

 ν_i

сим. нет.

+1

р. 1969.

68



кую к D_{3h} . В области $1950\text{--}2150\text{ см}^{-1}$ расположены частоты вал. кол. карбонила, в области $650\text{--}350\text{ см}^{-1}$ — вал. кол. металл — углерод и деф. кол. карбонила. Основное внимание в работе уделено низкочастотной области спектра (частоты меньше 200 см^{-1}), в которой расположены вал. кол. металл — металл и деф. кол. металл — углерод. Предложена интерпретация ИЧ-спектра соединений $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ и $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. С помощью динамич. матрицы вычислены силовые постоянные для ИЧ-колебаний, а также проведен анализ норм. координат этих колебаний. Библ. 19. С. А. Пермогоров

1968

Os₃(CO)₁₂

$\sqrt{2}$

Chem. Rev.

107065t Raman frequencies of metal cluster compounds: Os₃(CO)₁₂ and Ru₃(CO)₁₂. Quicksall, Carl O.; Spiro, Thomas C. (Princeton Univ., Princeton, N.J.). *New Aspects Chem. Metal Carbonyls Deriv., Int. Symp., Proc., 1st 1968*, F6/20 pp. (Eng). Inorg. Chim. Acta: Padua, Italy. Raman and ir spectra are reported for the triangular, nonbridged cluster compds. Os₃(CO)₁₂ and Ru₃(CO)₁₂. Assignment of the CO stretching frequencies requires that stretch-stretch interaction across the triangles be comparable in magnitude to interaction across a single metal atom. The low-frequency Raman spectrum shows 2 sharp bands assignable to the stretching of metal-metal bonds. A normal coordinate anal. reveals that the mixing of metal-C deformation with metal-metal stretching coordinates is slight for the A₁' and moderate for the E' cluster modes. The frequency ratio of the 2 bands is recognizably close to that predicted from a simple cluster approxn. The values of the metal-metal stretching force const. are 0.91 and 0.82 millidynes/A. for Os₃(CO)₁₂ and Ru₃(CO)₁₂, resp. RCTT

C.A. 1969.

71. 22

+1



$\text{Os}(\text{CO})_4\text{X}_2$

1968.

6 Б233. Спектроскопическое изучение некоторых карбонилпроизводных осмия. Valenti Venanzio, Sgamellotti Antonio, Cariati Franco. Studio spettroscopico di alcuni carbonilderivati di osmio. «Gazz. chim. ital.», 1968, 98, № 8—9, 978—982 (итал.; рез. франц., англ.)

Изучены ИК-спектры соединений $\text{Os}(\text{CO})_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{H}, \text{D}$). Предложено отнесение частот вал. кол. CO и рассчитаны значения силовых коэф. связей CO —*транс* и CO —*цис*. Оценено взаимодействие (в терминах силовых коэф.) между связями $\text{Os}-\text{H}$ и CO .

Б. Рассадин

Vi
сил. коэф.
X. 1969. 6

$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ (Vi) 6 VI 6794 1969
 $\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2$
Pankowski M.; Bigorgne M.,
J. Organometal. Chem., 1969, 19(2),
393-8.
Trans isomers of tetracarbonyl
halides of iron, ruthenium,
and osmium.

40

6

CA, 1969, 71, 119117Z

$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$

центр

в

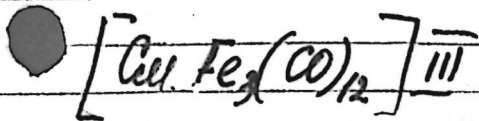
матрице

Ti

Poliakoff и
Turner J. J.

1971

J. Chem. Soc. 1971, A,
N 4, 654-658



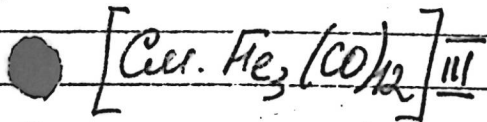
1974

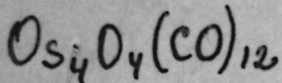
$Os_3(CO)_{12}$

Turner J J.
Poliakoff M.

секкер
в
матрице
Ti

J. Chem. Soc., A, 1971,
4, 654.





1972.

(-vi) 107160u Vibrational spectrum of the molecules $\text{Os}_4\text{O}_4(\text{CO})_{12}$.
Van Bronswyk, W.; Clark, R. J. H. (Christopher Ingold Lab.,
Univ. Coll., London, Engl.). *Spectrochim. Acta, Part A* 1972,
28(7), 1429-33 (Eng). The ir and Raman spectra of the mol.
 $\text{Os}_4\text{O}_4(\text{CO})_{12}$ were obtained at $2200\text{--}67\text{ cm}^{-1}$. The soln.
data in the CO stretching region indicate that the mol. has T_d
symmetry in soln. On the basis of a partial normal coordinate
anal., approx. CO stretching force consts. were calcd.

C.A. 1972. 77. N16

$\text{Os}_4\text{O}_4(\text{CO})_2$

1972

23 Б224. Колебательный спектр молекулы $\text{Os}_4\text{O}_4(\text{CO})_{12}$. Bronsweyk W. van, Clark R. J. H. The vibrational spectrum of the molecule $\text{Os}_4\text{O}_4(\text{CO})_{12}$. «Spectrochim. acta», 1972, A28, № 7, 1429—1433 (англ.)

(м.п.)
(2i)
Исследован ИК-спектр ($2200-67 \text{ см}^{-1}$) и спектр КР (возбуждение — He/Ne-лазер, 6328А) в тв. состоянии и р-рах $\text{Os}_4\text{O}_4(\text{CO})_{12}$. Показано, что в р-рах молекула имеет тетраэдрич. симметрию T_d . Проведено отнесение полос вал. кол. СО по типам симметрии: 2123 см^{-1} (A_1), 2097 см^{-1} (T_2), 2026 см^{-1} (E) и 2015 см^{-1} (T_2). В приближении Коттона—Крейханцеля проведен расчет силовых коэф. групп СО: $K=16,2$, $k_1=0,48$, $k_2=0,07$ и $k_3=0,02 \text{ мдн/А}$. Б. Локшин

X-1972-23

1973

$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$

Korolkov, D.V., et al;

Z. Phys. Chim.,

1973, 253(I-2), 25-32.

I; carb.
 noes.

($\text{car. Mn}_2(\text{CO})_{10}$; III)

40329.4569

Ph, Te, Ch

31603 02

1974

1965

$[Os(NH_3)_5CO]Cl_2$

Bee M.W., Kettle S.F.A., Powell D.B.

Vibrational spectra of ruthenium and osmium pentammine carbonyls and nitrosonyls. "Spectrochim. acta", 1974, A30, N 3, 585-596

(англ.)

0074

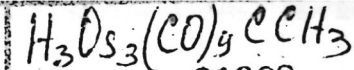
060 061

067

ВИНИТИ

50604.1974

Ch, Ph, B, TC



Синтез. Кластеры

1974

4081

к Р. N 50604.1973

Buckingham A. D. Molecular structure determination by NMR spectroscopy.

"Pure and Appl. Chem.", 1974, 40, N 1-2,
1-11

(англ.)

0375 п.ч.

349 351 0 5 6 7

ВИНИТИ

1974

 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$

20 Б25. Электронное строение и природа связей в трехъядерных металл—кластерах $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ и $\text{Re}_3\text{Cl}_{12}^{3-}$. Корольков Д. В., Мисснер Х. «Вести. Ленингр. ун-та», 1974, № 10, 74—83 (рез. англ.)

Электр-
строение

(до)

В рамках расширенного метода МО Хюккеля с итерацией по эффективным зарядам на атомах металла изучено электронное строение трехъядерных кластеров $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (I) и $\text{Re}_3\text{Cl}_{12}^{3-}$ (II). На основе рассчитанных характеристик (порядки связей, энергии и состав МО) обсуждена природа связей М—М и связей между атомами М и лигандами. В I связь М—М имеет в основном σ -характер и осуществляется за счет трех верхних занятых МО e' и a_1' , к-рые одновременно являются σ -разрыхляющими относительно взаимодействий М—лиганд. В II связь М—М включает взаимодействия σ - и π -типа и образуется за счет шести верхних занятых «металлических» МО a_1' , a_2'' , e' и e'' . Суммарная энергия связей М—М оценивается величинами 85 ккал для I и 312 ккал для II. Дано также обсуждение природы различных связей в родственных соединениях, включающих трехъядерные группировки из атомов Fe и Co.

④1

X. 1974. N20

Автореферат

OSC
OSC₂

Sumner 7646 | 1978
Emanne Gingerich

Gingerich K., et al.

(Altamira)

Inorg. chim. acta,
1978, 28(2), L171-L172.

(em. Ce Os; III)



расчет
энергии
связи

1978
Glosserhaft Catherine E,
J. Chem. Soc. Chem. Commun.
1978, N17, 765-66



$Os(CO)_4$

1978

Pauling L.

Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1978,
75, N1, 12-15

оценка
волеищн.
групп

с.м. $Fe(CO)_4$ - III

$Os_3(CO)_{12}$

$Os_6(CO)_{18}$

формоза.
символ.

(+)

2.1979, N15

15 Б120. Исследования кластерных соединений карбониллов металлов $Os_3(CO)_{12}$, $Ru_3(CO)_{12}$ и $Os_6(CO)_{18}$ с помощью фотоэлектронной спектроскопии. Green Jennifer C., Seddon Elaine A., Mingos D. Michael P. U. V. photoelectron spectral studies on the metal carbonyl cluster compounds $Os_3(CO)_{12}$, $Ru(CO)_{12}$ and $Os_6(CO)_{18}$. «J. Chem. Soc. Chem. Commun.», 1979, № 3, 94—95 (англ.)

Измерены фотоэлектронные спектры (ФЭС) кластерных карбониллов осмия и рутения $Os(CO)_{12}$ (I), $Ru_3(CO)_{12}$ (II), $Os_6(CO)_{18}$ (III), возбуждаемые He-I и He-II. При интерпретации ФЭС I и II использовалась упрощенная схема молек. орбиталей, по аналогии с молекулой циклопропана экваториальное расположение атомов металла — D_{3h} с локальной симметрией фрагментов $M(CO)_4-C_{2v}$. В ФЭС всех трех соединений выделены две группы полос, соотв-щих ионизации d-орбиталей металла (I — 7,7, 8,0, 9,4, 10,1 эв, II — 7,83, 8,28, 8,50, 9,24, 9,60, 10,44 эв. III — 7,50, 8,09, 9,47, 10,44 эв) и орбиталей, локализованных главным образом на лиганде (13—16 эв — $5\sigma+1\pi$, 18 и 21 эв — 4σ). Увеличение числа полос в ФЭС II по сравнению с I объясняется спин-орбитальным расщеплением. Сде-

4659
отмеч

дан вывод, что в отличие от циклопропана наиболее высоколежащей занятой молек. орбиталью I и II является $2a'$, а не $2e'$. Отмечается, что, хотя миним. энергия ионизации при увеличении вдвое числа атомов металла в кластере (II $\rightarrow$ III) и уменьшается (на 0,3 эв), она остается значительно выше ($\sim$ на 3 эв) величины работы выхода для металла как в случае чистой поверхности, так и для поверхности металла с хемосорбированной на ней окисью углерода. Это указывает на значит. различия в электронных характеристиках кластеров металлов и поверхностей металлов. В. М. Ковба

ПРИК
5 8

$Os_3(CO)_{12}$
 $Os_6(CO)_{18}$

Смита 7659

1979

7 Д383. Исследование методом УФ-фотоэлектронной спектроскопии металл-карбонильных кластеров $Os_3(CO)_{12}$, $Ru_3(CO)_{12}$ и $Os_6(CO)_{18}$. Green Jennifer C., Seddon Elaine A., Mingos D. Michael P. U. V. photoelectron spectral studies on the metal carbonyl cluster compounds $Os_3(CO)_{12}$, $Ru_3(CO)_{12}$ and $Os_6(CO)_{18}$. «J. Chem. Soc. Chem. Commun.», 1979, № 3, 94—95 (англ.)

фотоспектр

Получены HeI (58,4 нм) — HeII (30,4 нм) — фотоэлектронные спектры газообразных молекул $Os_3(CO)_{12}$, $Ru_3(CO)_{12}$ и $Os_6(CO)_{18}$. С использованием качеств. диаграмм молекулярных орбиталей, а также зависимости интенсивностей полос от энергии ионизирующих фотонов показано, что верхней заполненной орбиталью является $2a'$, а не $2e'$, как считалось ранее. Показано, что несмотря на сходство кластеров с соответствующими металлич. поверхностями, покрытыми слоем адсорбированных молекул CO, размеры кластеров слишком малы для проведения достоверных аналогий. Так, потенциалы ионизации кластеров отличаются от значений работы выхода металлич. поверхностей, покрытых CO, на

(+1) ⊗

3.9В.
рнс 94, 1979, №

OsC(2)

Gingerich K. A.,

1979

OsC₂(2)

OsC₃(2)

Mass spectrometric determination of atomization energies of inorganic molecules and their correlation by empirical models of bonding.

Dr. Damon. 10th Materials Research Symposium on Characterization of High temperature, Vapors and Gases.

NBS Special Publication 561

Volume 1, 1979, 289-302.
(у Гуровна).

$Os_3(CO)_{12}$

молекула
структура

1979
Troglor W. C., et al.
Report 1979, CONF-790650
4 pp.

с. 14. $Re_3Cl_9 - III$

1979

$Os_3(CO)_{12}Br_2$
 $Os_3(CO)_{10}I_2$
 $Os_3(CO)_{10}Br_2$
 $Os_3(CO)_{10}I_2$

(масс-спектры
отриц. ионов)

15 Б104. Масс-спектры отрицательных ионов комплексов $Os_3(CO)_{12}X_2$ и $Os_3(CO)_{10}X_2$ ($X=Br, J$). Vagliano Gian Angelo Negative ion mass spectra of $Os_3(CO)_{12}X_2$ and $Os_3(CO)_{10}X_2$ complexes ($X=Br, J$). «J. Organometal. Chem.», 1979, 169, № 1, 83—85 (англ.)

Изучены масс-спектры отриц. ионов (70 эВ) $Os_3(CO)_{12}-X_2$ (I, везде $X=Br$ или J) и $Os_3(CO)_{10}X_2$ (II), в к-рых отсутствуют молек. ионы (M^-). Наиболее интенсивными в спектрах I являются ионы $(M-3CO)^-$. В случае II высокой интенсивностью обладают ионы $(M-CO)^-$. Различия в поведении I и II обсуждены с позиций возможности делокализации отриц. заряда в кластерных системах и могут быть использованы при идентификации их структуры. Д. В. Загоревский

2. 1979, N 15

ommucca 10/26

1980

$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$

Battiston G.A., et al.,

U.K. chemp

Inorg. Chem., 1980, 19, N7,
1941-1973.

Di

(Gen. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$; III)

$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ [osmium 10125] 1980.

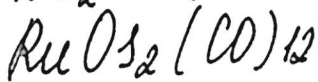
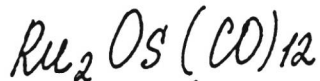
Battiston G. A. et al.

и.к. смкп
(м)

Inorg. Chem., 1980, 19
1973-77.

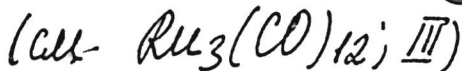
ommuch 10126

1980



u.k. cncmp

Vi (b p - p e)



Battiston F.A., et al.,

Inorg. Chem., 1980,
19, N 7, 1961-1973.

Изучение карбонилгидридных кластеров методом фотоэлектронной спектроскопии и разработка топологической модели связей. Green C. D. M., Mingos P., Seddon E. A. UV photoelectron spectral studies of carbonyl-hydridoclusters and the development of a topological bonding model. «J. Organometal. Chem.», 1980, 185, № 2, C20—C24 (англ.)

Измерены фотоэлектронные спектры (ФЭС) с возбуждением He-I и He-II соединений: $\text{Re}_3(\text{CO})_{12}\text{H}_3$ (I), $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (II), $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{H}_2$ (III) и $\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{H}_4$ (IV). Проведено сопоставление спектров изоэлектронных соединений I и II. Появление широкой полосы в ФЭС для I с потенциалом ионизации (ПИ) ~ 12 эВ объясняется наличием в этом случае связи $\text{Re}-\text{H}-\text{Re}$. В ФЭС III и IV также найдены аналогичные пики при ПИ $\sim 11,9-12,7$ эВ, отсутствующие, как следует из лит. данных, в ФЭС соединения $\text{Jr}_4(\text{CO})_{12}$, изоэлектронного IV. Предположено, что уменьшение интенсивности полосы при ПИ ~ 12 эВ при переходе от ФЭС He-I к ФЭС He-II кластера I, обусловлено более сильной локализацией связи $\text{Re}-\text{H}-\text{Re}$ на атоме H, чем на атомах металла. По аналогии с боранами, разработана топологич. модель связей в металл-гидридных кластерах, к-рая хорошо согласуется с лит. кристаллографич. данными.

О. А. Басченко

$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$
 $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{H}_2$
 $\text{Os}_4(\text{CO})_{12}\text{H}_4$

фотоэл.
 спектр

17

2.1980.110

1980

$Os_3(CO)_{12}$

1980

5Д76. Частоты валентных колебаний металл — металл в комплексах металлических кластеров. Приближенные вычисления силовых постоянных некоторых малых металлических кластеров. Metal—metal stretching frequencies in metal—cluster complexes. Approximate force constant calculations for some small metal clusters.

Li, сил. пост.

(+8) ☑

элек
рас

Ф. 1981 N 5

Охтон Iап А. «Inorg. Chem.», 1980, 19, № 9, 2825—
2829 (англ.)

Составлены координаты симметрии для октаэдрич. кластеров металлов и решены задачи о норм. колебаниях комплексов $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ и $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Частоты валентных колебаний ~~a_1', e'~~ равны ~~158, 117~~ см^{-1} и $185, 149 \text{ см}^{-1}$. Показано, что в хорошем приближении валентные колебания кластеров металлов можно рассчитывать независимо от других колебаний. Найдены силовые постоянные связей металл—металл и их взаимодействий, причем $f_{rr} \simeq -0,08 k_r$. Три частоты колебаний кластера $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ равны $207, 131, 161 \text{ см}^{-1}$, а силовая постоянная взаимодействия связей, не имеющих общего атома иридия, $f_{rr'} \simeq -f_{rr}$. Такие же соотношения использованы при решении задач о норм. колебаниях кластеров с мостиковыми лигандами $\text{Mn}_3\text{H}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Pb}_4(\text{OH})_4$ и $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}$, а также кластеров более низкой симметрии $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_3(\text{OCH}_3)_2(\text{CO})_{10}$ и др. Наличие мостиков с карбонильными лигандами влечет за собой повышение эффективной силовой постоянной металл—металл приблизительно на 50%.

М. А. Ковнер

$\text{Os}_3(\text{OCH}_3)_2(\text{CO})_{10}$

1980

Oxton Jan A.

Os_3
cub. nos.

Inorg. Chem., 1980,
19, 19, 2825-9

cub. $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ -11

$\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$

Оттиса 9557

1980

16 БЭУ. Электронное строение $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$. Woolley R. G. The electronic structure of $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$. «Chem. Phys. Lett.», 1980, 71, № 1, 135—138 (англ.)

Данные, полученные ранее для описания электронного строения и структуры МО кластеров карбонил переходных металлов, в частности в рамках X_α -метода рассеянных волн, использованы для анализа электронного строения $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$ и объяснения ряда экспериментов для этого кластера. На основании известной структуры МО в $\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}$ предложена гипотетич. структура верхних валентных МО в $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$, позволяющая объяснить р-цию этого кластера, в частности его распад, при бомбардировке $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$ электронным пучком. Механизм этого распада, индуцированного

Электр.
строение

Х 1980 № 16

электронами, обусловлен накачиванием электронов на граничные МО, в основном связанные с МО металл. кластера. Это приводит к увеличению плотности s -электронов и к распаду кластера. В результате проведенного анализа сделан вывод о том, что направления нуклеофил. р-ций $\text{Cs}_6(\text{CO})_{18}$ определяются степенью участия граничных МО различного типа в кластере, при этом классификация нуклеофилов на «слабые» и «сильные» является свидетельством о том, насколько граничные орбитали карбониллов перекрываются с разрыхляющими s -орбиталями металл. кластера.

И. А. Тополь

$\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$

оттиск 9557

1980

8 Д153. Электронная структура $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$. The electronic structure of $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$. Woolley R. G. «Chem. Phys. Lett.», 1980, 71, № 1, 135—138 (англ.)

На основе качеств. теории МО исследуются карбо-
нильные кластеры осмия. Проводится интерпретация
газофазных фотоэмиссионных спектров $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$.

эл. структура

ф. 1980 № 8

$\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$

1980

Yonezawa T.

Kagaku, Chemistry (Jap.)

1980, 35 N10, 814-9

rel. emp. rel.



rel. Br $\text{H}(2+4) - \text{III}$



1981

Green J. C., et al.

y;
Inorg. Chem., 1981,
20, N8, 2595-2602.



(see $\text{Pu}_3(\text{CO})_{12}$; III).

$\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$

1981

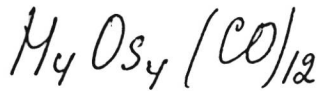
Green J. C., et al.

Inorg. Chem., 1981,

20, N8, 2595-2602.

7,

(an. $\text{Pu}_3(\text{CO})_{12}$; III).

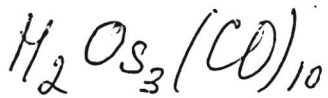


1981

Green J. C., et al.

Y;
Inorg. Chem., 1981, 20,
118, 2595-2602.

(see $\text{P}_4(\text{CO})_{12}$; III)



1981

Green J. C. et al.

y. Inorg. chem., 1981, 20,
N8, 2595-2602.

(see $\text{Pu}_3(\text{CO})_{12}$; III)

$Os_3(CO)_{12}$

1981

Vi;

23 Б241. Температурные исследования спектров комбинационного рассеяния $Os_3(CO)_{12}$, $ClO_3(CO)_{12}SnCl_3$, $X_2Os_3(CO)_{12}$, $X=Br, Cl, J$. Разделение частот внутримолекулярных и решеточных колебаний. Волков В. Е., Губин С. П., Иогансон А. А. «Тез. докл. 14-го Всес. Чугаевск. совещ. по химии комплекс. соедин., 1981. Ч. 1». Иваново, 1981, 72—73

Приведены результаты т-рных исследований спектров КР в области $350-10\text{ см}^{-1}$ нек-рых трехъядерных комплексов осмия. Т-рные исследования позволили выявить 19 линий в низкочастотной области. Произведено их разделение на внутримолек. и решеточные. Уточнено положение частоты колебания E' осмиевого цикла. В спектрах $X_2Os_3(CO)_{12}$ при 298°K обнаружено по 14 линий в области до 350 см^{-1} . Прослежено их т-рное поведение. Г. К.

75

Х. 1981, 19, № 23.

$\text{Cl}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$

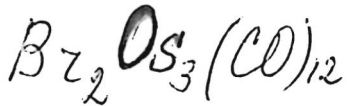
1981

Волков В. Е., и др.

Пез. докл. 14²⁰ Вее. Чу-
гаевск. совещ. по систем
комплекс. соедин., 1981,
Ч. 1. Иваново, 1981, 42-73.

(см. $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, III)

Vi;



1981

Волков В. Е. и др.

Vi;

Тез. докл. 14²⁰ Всес. Чу-
гаевск. совещ. по химии
комплекс. соедин., 1981,
Ч. 1. Иваново, 1981, 72-73.

(см. $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$) ; III)

$\text{ZrOs}_3(\text{CO})_{12}$

1981

Волков В.Е. и др.

Изв. докл. 14 то Всес. Учен.-
евск. совещ. по химии
комплекс. соединений, 1981,
Ч. I. Иваново, 1981, 72-73.

(сер. $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$; III)

11;

$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$

Ommuck 15260

1982

Adams D.M., Taylor

I.D.,

J. Chem. Soc. Faraday
Trans., 1982, 78, N 9,

● 1561-1571.

UK cнeкmp.
и
гарёкшй
UK cнeкmp

$Os_3(CO)_{12}$ [Ommuck 14316] 1982

Delley B., Manning M.C.
et al.

Кв. чех.
расчет.

Inorg Chem., 1982, 21,
N6, 2247 - 2253.

$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$

1982

Kettle S.F.A., Stanghellini P.L.

vi; J. Chem. Soc. Dalton
Trans., 1982, N 7, 1175-
● - 1178.

(see $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$; III)

$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$

1982

Kettle S.F.A., Stan-
сироемие, Ghellini P.L.

расшир

Inorg. Chem., 1982,
21, N4, 1447-1449.

(сер. $\text{Os}_2\text{Ru}(\text{CO})_{12}$; III)

(μ -H)(μ -D) Os₃(CO)₁₀ (Оттиск 15024) / 1982

2 Д455. ИК-спектр соединения (μ -H)(μ -D)Os₃(CO)₁₀. On the infrared spectrum of (μ -H)(μ -D)Os₃(CO)₁₀. O x t o n I a n A. «Inorg. Chem.», 1982, 21, № 7, 2877—2878 (англ.)

Изучен ИК-спектр карбонильного комплекса (μ -H)(μ -D)Os₃(CO)₁₀ (I) в твердой фазе. Проведен колебательный анализ спектров I. ИК-полосы 1222 и 1242 см⁻¹ приписаны вал. колебаниям связей O—H. Частота крутильных колебаний групп Os₂H в спектре I составляет 701—710 см⁻¹. Показано, что μ -мостиковые атомы H в структуре I расположены симметрично относительно связей O—H, но занимают неэквив. положения. Отмечено ВЧ-смещение ИК-полосы вал. сим. кол. связи Os—H относительно ИК-полосы асим. вал. кол. этой связи в I. В рамках модели мостиковой структуры с водородными лигандами выполнен расчет величины угла в цепочке связей Os—H—Os, равного 89°. Установлены корреляции между частотами вал. кол. связей Os—H.

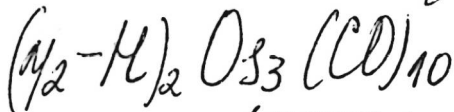
Vi, геометр.
структур

р. 1983, 18, № 2

величиной угла в цепочке связей Os—H—Os и силовыми постоянными связей в I. Предположено, что данная теоретич. модель может быть использована для установления структуры кластерных соединений металлов с водородными лигандами. И. В. А.

DM. 142 71

1982



96: 225526h Approximate normal-coordinate calculations in the vibrational spectroscopy of metal cluster complexes. Oxton, I. A. (Sch. Chem. Sci., Univ. East Anglia, Norwich, UK). *J. Mol. Struct.* 1982, 79, 243-6 (Eng). The force const. assocd. with the short Os-Os sepn. in the metal cluster complex $(\mu_2-H)_2 Os_3 (CO)_{10}$ was estd. as 199 N-m⁻¹. This value represents the effect of the bridging Os-H bonds along the Os-Os vector, and it is consequently suggested that direct Os-Os bonding may be negligible.

clen. norm.

cheju

Os - Os

C. A. 1982, 96, N26.

$\text{Os}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$

1982

Oxton I. A., Powell D. B.,
et al.

Vi, спірочне Inorg. chim. acta,
1982, 64, N6, L 259 -
● - L 261.
(сеч. $\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$; III)

$H_2Os_3(CO)_{10}$

[Om. 15251] 1982

6 B117. Электронное строение металлических кластеров. 2. Фотоэлектронный спектр и расчеты методом молекулярных орбиталей декакарбонилдигидридотриосмия. Electronic structure of metal clusters. 2. Photoelectron spectrum and molecular orbital calculations of decacarbonyldihydridotriosmium. Sherwood David E., Hall Michael B. «Inorg. Chem.», 1982, 21, № 9, 3458—3464 (англ.)

фотоэлектр.
спектр,
Vi

Измерен фотоэлектронный спектр $H_2Os_3(CO)_{10}$ (I). Отнесения ионизац. полос сделаны на основе сопоставления с исследованными ранее $Os_3(CO)_{12}$ (II) и расчетов модельных соединений методом Фенске—Холла. Основные отличия спектра I от спектра II состоят в исчезновении ионизац. полосы, отвечающей прямой связи Os—Os, и появлении полос, отвечающих мостиковым связям Os—H—Os. Существенно различаются части спектров, содержащие ионизац. максимумы электронов,

(4) X

X. 1983, 19, № 6

находящихся на псевдо- t_{2g} -МО (интерпретируемых как связывающие в фрагменте Os—CO и антисвязывающие в фрагменте Os—Os). Расчеты методом МО, интерпретированные в терминах псевдооктаэдрич. фрагментов Os(CO)₄ и Os(CO)₃, показывают, что перестройка псевдо- t_{2g} орбиталей приводит к появлению частичного связывания Os—Os между атомами, связанными водородным мостиком. Замена мостиковых атомов Н на метокси группы должна приводить к переносу электронной плотности на низколежащую разрыхляющую орбиталь Os—Os и к увеличению расстояния между атомами металла, что и наблюдается в эксперименте. В. Фаустов



$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$

(Ин. 18493) 1983

10 Б1147. Электронная структура кластеров металлов. 5. Фотоэлектронные спектры и расчет молекулярных орбиталей декакарбонилос триосмия с водородными и галогенными мостиками. Electronic structure of metal clusters. 5. Photoelectron spectra and molecular orbital calculations of hydrogen- and halogen-bridged triosmium decacarbonyls. Chesky P. T., Hall M. B. «Inorg. Chem.», 1983, 22, № 22, 3327—3335 (англ.)

Изучены фотоэлектронные спектры $(\mu\text{-H})(\mu\text{-X})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ и $(\mu\text{-X})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$, $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I . Обнаружено уменьшение интенсивности спектров в области ионизации связей $\text{Os}-\text{Os}$ в исследованных соединениях по сравнению с $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$. Расчет методом МО ЛКАО показывает, что прямые связи металл—металл имеются только во фрагментах $(\text{CO})_4\text{Os}-\text{Os}(\text{CO})_3$, а взаимодей-

Спектр, структура

х. 1984, 19, № 10

ствия $(\text{CO})_3\text{Os}—\text{Os}(\text{CO})_3$ являются слабосвязывающими в соединениях с мостиками $\mu\text{-H}$ и $\mu\text{-X}$ и слаборазрыхляющими в соединениях с $(\mu\text{-X})_2$. Расчет методом МО ЛКАО указывает на сильное взаимодействие орбиталей t_{2g} -типа в $\text{Os}(\text{CO})_3$ с мостиковыми лигандами H и X, что объясняет заметный сдвиг Пт ионизации уровней t_{2g} .

В. И. Нефедов

Oz-орган. соедин.

1983

Granuzzi Gaetano,
Tondello Eugenio,
et al.

Электрон.

свойства

Inorg. Chem., 1983,
22, N5, 744-748.

(с см. Ru-орган. соедин. III)

$O_3, O_4 (CO)_{12}$

1983

Herman Zelek S.

Int. J. Quantum Chem., 1983,

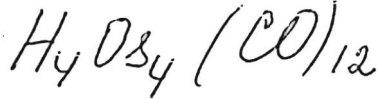
empyк - 23, N3: Proc. 4 Int. Congr.

мыра. Quantum Chem., Uppsala,

13-20 June, 1982. Contrib.

Pap., Pt 3, ● 921-943.

(curr. $Ni(CO)_4$; II)



1983

Kettle Sidney F.

A., Rossetti Rosanna,
et al.

ИК-спектр,
отнесенное
к частоте

Inorg. Chem., 1983,

22, N4, 661-665.

$\nu(CO)$

(сер. $H_4Ru_4(CO)_{12}$; III)

Карбоновые
комплексы Os Leopold D. G., 1983
Vaida V.

левогортон. J. Amer. Chem. Soc.,
диссоциация 1983, 105, N 23,
6809-6811.

(см. Карбоновые комплексы Re; III)

B(CO)5

1984

11 Б4456. ИК-лазерный пиролиз и введение меченых изотопов в металлоорганические соединения. IR laser pyrolysis and the isotopic labelling of organometallic compounds. Bristow Neil J., Moore Barry D., Poliakov Martyn, Ryott Graham J., Turner James J. «J. Organomet. Chem.», 1984, 260, № 2, 181—187 (англ.)

Синтезированы $\text{Os}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_6)$ и ряд др. комплексов карбонилос Os , Fe и Mn , в том числе содержащих ^{13}CO . Газофазные р-ции карбонилос с лигандами (CO , ^{13}CO , C_4H_6 и др.) инициировали излучением непрерывного CO_2 -лазера (0,5—4 Вт, 942—948 cm^{-1}), к-рое поглощалось добавкой SF_6 . Газовая смесь типичного состава $\text{M}(\text{CO})_x/\text{SF}_6/\text{лиганд}$ 2/12/200 мм прокачивалась через реактор циркуляц. насосом, ход процесса контролировали по ИК-спектрам. Скорость р-ций увели-

(14) 

X. 1984, 19, X 11



$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_6)$
комплексы карбонилос ^{13}Os , ^{13}Fe и ^{13}Mn

чивается с насыщением при увеличении парц. давл. SF_6 до ≈ 10 мм. Увеличение мощности излучения приводит к разл. карбонилов, к-рое частично подавляется добавкой CO . Отмечены случаи внезапного разрушения солевых окон реактора во время облучения. При объеме установки 1,5 л за эксперимент получали 50—100 мг продуктов.

Г. Шмерлинг

$[Os_3(CO)_{12}]_{p-p}$.

1984

Gilson Trevor R.

CKP,
vi;

J. Chem. Soc. Dalton
Trans., 1984, N2, 149-
- 153.

(an. $[Ru_3(CO)_{12}]_{p-p}$; III)

$H_2O_3(CO)_9S$

1984

Granozzi Gaetano,
Benoni Benzo, et al.

рентген-
электро-
спектры

Inorg. Chim. Acta,
1984, 84, N1, 95-100.

(ср. $H_2Ru_3(CO)_9S$; III)



(DM-21008)

1984

спектр,
vi;

Hipps K.W., Williams
S.D., Mazer U.

Inorg. Chem., 1984,
23, N 22, 3500-3505.

$Os_5(CO)_{16}$

1984

Minot C., Criado -
Sancho M.

структ.,
общая
теория,
теор.
распредел.

Nouv. J. Chim. 1984,
8 (8-9), 537-46.

(сер. $Fe_2(CO)_9$; III)

$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$

1984

Yang C. Y.

Report 1984, DOE/ER/

Y, meperm. 13011-T1; Order No

paerim. DE84014182, 13pp, From.

Energy Res. Abstr. 1984,
9(18), ● Abstr. No 35895.

(see. $\text{Cr}(\text{CO})_6$; III)

Osli

[om. 23817]

1985

Meitzner G., Via G. H.,

Lytle F. W. et al.,

(г. буве-
таа. клас-
терт)

J. Chem. Phys., 1985,
83, N1, 353-360.

O.S.H.(2)

[OM-22269a]

1985

Squires R.R.,

J. Amer. Chem. Soc.,
1985, 107, N15, 4385 -
- 4390.

No

$\text{Os}(\text{CO})_5$

1985

Ziegler Tom.

AH^+

Organometallics, 1985,
4, N4, 675-680.

($\bullet$ $\text{Fe}(\text{CO})_5$; III)

$Os_4(CO)_{14}(PMe_3)$

1986

13 B1327. $Os_4(CO)_{14}(PMe_3)$: несимметричный плоский кластер, проявляющий повышенную нежесткость. $Os_4(CO)_{14}(PMe_3)$: An irregular, planar cluster showing remarkable nonrigidity. Martin Lillian R., Einstein Frederick W. B., Pomeroy Roland K. «J. Amer. Chem. Soc.», 1986, 108, № 2, 338—340 (англ.)

Описан синтез несимм. кластера $Os_4(CO)_{14}(PMe_3)$ (I). Методом РСА показано, что в тв. состоянии металл. остов кластера имеет плоское строение и содержит две короткие и две длинные связи Os—Os. Подобное строение кластера объясняется в терминах трехцентровых двухэлектронных связей металл—металл. Спектр ЯМР ^{13}C кластера, обогащенного ^{13}CO , при $-115^\circ C$ в р-ре согласуется со структурой I в тв. состоянии. Однако при повышении т-ры наблюдаются изменения в спектре, к-рые удается объяснить, лишь предположив, что происходит перегруппировка кластера, затрагивающая не только его лиганды, но и сам металл. остов.

А. Н. Китайгородский

Х. 1986, 19, № 13

$O_3(CO)_5$ (on 27760) 1987

Ziegler T., Tschinke V.,
et al.,

$O_3(CO)$ J. Amer. Chem. Soc.,
1987, 109, N16, 4825-
● -4837.

$\text{Os}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}_2$

1988

(vi)

109: 101038t Infrared, resonance Raman, and excitation profile studies of $\text{Os}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}_2$ and $\text{Os}_2(\text{O}_2\text{CCD}_3)_4\text{Cl}_2$. The assignment of the osmium-osmium stretching vibration for a complex involving an osmium-osmium multiple bond. Clark, Robin J. H.; Hempleman, Andrew J.; Tocher, Derek A. (Christopher Ingold Lab., Univ. Coll. London, London, UK WC1H 0AJ). *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110(18), 5968-72 (Eng). Extensive Raman studies (1525-40 cm^{-1}) of $\text{Os}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}_2$ led to the identification of the 3 strong bands, ν_1 , ν_2 , and ν_3 , at 229, 393, and 292 cm^{-1} to the key skeletal stretching modes, $\nu(\text{OsOs})$, $\nu(\text{OsO})$, and $\nu(\text{OsCl})$, resp. Raman spectra of the complex at resonance with the intense electronic band at $\lambda_{\text{max}} = 383$ nm lead to the development of a 6-membered overtone progression in ν_1 as well as combination band progressions in ν_1 based upon one quantum of either ν_2 or ν_3 . This indicates that the principal structural change attendant upon excitation to the resonant state is along the OsOs coordinate. Fourier transform IR spectra (3500-40 cm^{-1}) were also obtained. Acetate deuteration provides conclusive evidence for many of the IR and Raman band assignments. The study provides the 1st firm identification of $\nu(\text{OsOs})$ for a multiply bonded species.

C. A. 1988, 109, N 12.

Os(CO)₅

1988

3 Б1140. Строение и природа химической связи в карбонилах и нитрозилах переходных металлов. 3. Строение молекулы пентакарбонила осмия по данным газовой электронографии. Structure and bonding in transition-metal carbonyls and nitrosyls. 3. Molecular structure of osmium pentacarbonyl from gas-phase electron diffraction / Huang J., Hedberg K., Pomeroy R. K. // Organometallics.— 1988.— 7, № 9.— С. 2049—2053.— Англ.

Методом газовой электронографии с учетом трех-атомного рассеяния показано, что молекула $\text{Os}(\text{CO})_5$ имеет форму тригональной бипирамиды (симметрия D_{3h}). Средн. длина связи $\text{Os}-\text{C}$ составляет 1,962(4) Å. Выдвинуты соображения по поводу того, что аксиальные связи на 0,047(46) Å длиннее экваториальных. Учет колебат. эффектов не позволил повысить надежность определения этой важной х-ки. Расстояние $\text{C}\equiv\text{O}$ равно 1,142(4) Å и согласуется с результатами для тр. карбониллов.

В. С. Мастрюков

М.П.

X. 1989, N 3

BCD

[PM. 32675]

1989

Daoudi A., Sward M.,
et al.,

неизвест.
структура
и всего

J. Mol. Struct., 1989,
198, 215-221.

Ox CO

1990

Davoli A, Suard M.,
et al.

in, J. Mol. Struct. Theo-
chem. 1990. 210. c. 139-145.

(cu. ● Ti CO; III)

$D_3CH_2^+$

1994

Trikura K.K., Roddard W.A. (III),

J. Amer. Chem. Soc.

M.N. 1994, 116, N19, p. 8733-8740

P.N.X. N6, 1995, 651065

1994

Os (NBut)₄
Symm

122: 89899h Molecular structure of tetrakis(tert-butylimido)osmium(VIII), determined in the gas phase by electron diffraction. Rankin, David W. H.; Robertson, Heather E.; Danopoulos, Andreas A.; Lyne, Paul D.; Mingos, D. Michael P.; Wilkinson, Geoffrey (Dep. Chem., Univ. Edinburgh, Edinburgh, UK EH9 3JJ). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1994, (10), 1563-9 (Eng). The mol. structure of Os(NBut)₄ was detd. in the gas phase by electron diffraction. The NBut groups are in a distorted-tetrahedral arrangement around the central osmium atom, and bent in such a way that the overall mol. symmetry is reduced to S₄. The Os-N bond length (r_s) is 175.0(3) pm, and Os-N-C bond angle is 156.4(15)°. Two of the N-Os-N angles (about the S₄ axis) are 104.6(14)°, and the other four are 111.9(7)°. Other important parameters are r(N-C) 147.6(9), r(C-C) 151.7(4) pm, and N-C-C 107.0(5)°. Geometrical parameters for Os(NMe)₄ and Os(NH)₄, optimized by using d.-functional theory, are presented, and interpreted with the aid of extended-Hueckel calcns.

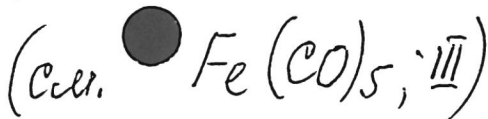
209. Infrared
(High pressure)

2 (Os-N)
4 Os-NC
4 N-Os-N

C.A. 1995, 122, N 8

$\text{Os}(\text{CO})_5$ Ehlers A. W., Frenking G. 1995

$\Delta_f H, D_0,$ Organometallics 1995,
св. ружей. 14 (1), 423-6.
параметр.,
теор. расчёт



$\text{Os}(\text{CO})_5$

1995

Li Jian, Schreckenbach
G., et al.

et. n., J. Amer. Chem. Soc. 1995,
De 117, N 1. C. 486-494.

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

DM 37369

1995

F: Os(CO)₅

P: 3

5Б1141. Теоретическое изучение колебательных спектров карбониллов переходных металлов M(CO)₆ [M=Cr, Mo, W], M(CO)₅ [M=Fe, Ru, Os] и M(CO)₄ [M=Ni, Pd, Pt]. Theoretical study of the vibrational spectra of the transition metal carbonyls M(CO)₆ [M=Cr, Mo, W], M(CO)₅ [M=Fe, Ru, Os], and M(CO)₄ [M=Ni, Pd, Pt] / Jonas Volker, Thiel Walter // J. Chem. Phys. - 1995. - 102, N 21. - С. 8474-8484. - Англ.

рмх 1997

Методы ХФ, МП2 и функционала плотности (ФП) с учетом градиентных поправок и с использованием эффективных остовных потенциалов и поляризованных двух- и трехэкспонентных базисов использованы для расчета в гармоническом приближении силовых полей указанных в заглавии комплексов. Результаты, полученные в рамках метода ФП, находятся в очень хорошем согласии с эксперим. данными. Метод ХФ дает неудовлетворительные результаты, приближение МП2 согласуется с эксперим. данными только для 5d- и частично для 4d-комплексов, но не для 3d-комплексов. Библ. 101.

$H_2Os(CO)_4$

ОТ 38238

1996.

23 Б1268. Микроволновые измерения молекулярной структуры тетракарбонилдигидроосмия, классического дигидрида. Microwave molecular structure measurements for tetracarbonyldihydroosmium, a classical dihydride / Kukolich S. G., Sickafoose S. M., Breckenridge S. M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1996. — 118, № 1. — С. 205—208. — Англ. . Место хранения ГПНТБ

фрагмент
спектра

На микроволновом фурье-спектрометре с импульсным соплом в области частот 4—12 ГГц измерены вращательные спектры шести изотопомеров $H_2Os(CO)_4$. Полученные данные отнесены к комплексу почти октаэдрич. симметрии C_{2v} с расстоянием между атомами водорода $r_{HH} = 2,40(2)$ Å, что указывает на принадлежность комплекса к классич. дигидриду.

С. Н. Мурзин

X. 1996, N 23

H₂Os(CO)₄

OT 38238

1996

124: 70071b Microwave Molecular Structure Measurements for Tetracarbonyldihydroosmium, a Classical Dihydride. Kukolich, S. G.; Sickafoose, S. M.; Breckenridge, S. M. (Department of Chemistry, University of Arizona, Tucson, AZ 85721 USA). *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118(1), 205-8 (Eng). Microwave rotational spectra for six isotopomers of H₂Os(CO)₄ were measured in the 4-12 GHz range using a Flygare-Balle-type spectrometer. The 18 rotational consts. from these isotopomers were used to det. eight structural parameters describing the gas-phase structure of this complex. This near-octahedral complex has C_{2v} symmetry and the dipole moment lies along the c-principal axis for the normal isotopomer. The distance between H atoms, obtained directly from exptl. structural parameters, is $r_{HH} = 2.40(2)$ Å. This rather long H-H distance indicates that this is clearly a dihydride rather than a dihydrogen complex. The Os-H bond lengths are $r_{OsH} = 1.72(1)$ Å. The Os-carbonyl C bond lengths for axial and equatorial carbonyl groups are $r_{OsC1} = 1.96(1)$ Å and $r_{OsC3} = 1.97(2)$ Å. Results for other structural parameters obtained using least-squares fitting and the structural parameters obtained using the Kraitchman method are presented and discussed. No evidence for internal motion was obsd. for this complex.

MB Cramer,
M.N.

C.A. 1996, 124, N6.

$H_2O_3(CO)_4$

(DM-38356)

1996

Volker Jonas, Walter Thiel,

констант -
спектр,
теорет.
расчет

J. Chem. Phys., 1996, 105,
(9), 3636

$\text{Os}(\text{CO})_5$

van Wuelen, Christoph, ¹⁹⁹⁶

Do, см. в кн.,
неопре-
делен
g. Chem. Phys., 1996,
105 (13), 5485-93

($\text{Os}(\text{CO})_6$; III)

$Os(CO)_6^{2+}$

(Dm. 39141)

1997

Andreas W. Ehlers et al.,

Do,

korisam.
racmonte

Inorg. Chem. 1997, 36,
N 22, 5031-36.



1997

Ehlers A.W. et al.,

Do, Vi,
meop-
pacem

Inorg. Chem., 1997, 36(22),
5031-36





1997

Szilagyi R. K.; Frenkingf.

cmp-PR, Organometallics 1997,
 cmad univ. H. 16 (22), 4807-15
 Pi, Do



Os (CO)5

1997

Zuno, Francisco J.; et al

ab initio
pacem

Congr. Iberoam. Quim.
Inorg., 6th 1997, 425-28

(all. Fe(● CO)5; (III))

OsCO

1998

Qm. 39460

не переписывать
по меткам.
Здесь

/ 129: 221318u **Potential energy surfaces of OsCO.** Tan, Hang; Liao, Muzhen; Balasubramanian, K. (Department of Chemistry and Biochemistry, Arizona State University, Tempe, AZ 85287-1604 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1998, 290(4,5,6), 458-464 (Eng), Elsevier Science B.V.. Potential energy surfaces for the low-lying states of osmium carbon monoxide (OsCO) have been studied using the complete active space multi-configuration SCF (CAS-MCSCF) followed by multireference singles + doubles CI (MRSDCI). Addnl., spin-orbit effects were included through the relativistic CI method. It is found that the ground state of OsCO is an 0^- spin-orbit state which is a mixt. of $^3\Sigma^-$ and $^1\Sigma^+$. Spin-orbit coupling not only splits the various electronic states of OsCO but also mixes different electronic states.

C.A. 1998, 129, N 17

F: Os₂(CO)₉

P: 3

1999

132:15796 Molecular Structures of M₂(CO)₉ and
M₃(CO)₁₂ (M = Fe, Ru, Os): Theoretical Insights.

Hunstock, Elke; Mealli, Carlo; Calhorda,
Maria Jose Reinhold, Joachim Institut fuer
Physikalische und Theoretische Chemie, Universitaet
Leipzig Leipzig D-04103, Germany Inorg. Chem.,
38(22), 5053-5060 (English) 1999 A different
no. of bridging carbonyls is found in bi- or
trinuclear clusters having the title formulas.
Comparative calcns. at the SCF, MP2, DFT levels of
theory show that only the latter is able to
describe proper energetics of various isomers of
the whole triad. For the first-row tran metal, DFT
gives excellent agreement with the exptl.
structures, whereas approach fails completely.
Conversely for the second- and third-row meta best
agreement with the expt. is obtained by the MP2

C. A. 2000, 132

optimizations. The computational results, assocd. with a qual. MO anal., allow one to conclu the structural preferences are detd. by a crit. balance of metal-bridge b metal-metal bonding, and intermetallic repulsion. Although the M-M bond is expected to be 1 in all cases, the bridge-supported bond is exptl. and computationally shorter than the unsupported one. By contrast, the trend the overlap population (OP) is reversed, with even neg. values for the sh bridge bonds. For the latter, only a weak attractive interaction stems f almost pure t_{2g} orbitals, taken as metal lone pairs or eventually respons for back-donation (formation of metal-bridge .sigma. bonds). Thus, the n values are consistent with a prevailing repulsion between the latter leve the iron systems, with more contracted metal orbitals, the direct metal-m repulsion is relatively weak while the metal-bridge bonds are sufficientl strong. This is not equally true for the more diffuse ruthenium and osmi orbitals, so the alternative nonbridged structure is preferred.

F: Os₃(CO)₁₂

P: 3

132:15796 Molecular Structures of M₂(CO)₉ and M₃(CO)₁₂ (M = Fe, Ru, Os): Theoretical Insights.

Hunstock, Elke; Mealli, Carlo; Calhorda, Maria Jose Reinhold, Joachim Institut fuer Physikalische und Theoretische Chemie, Universitaet Leipzig Leipzig D-04103, Germany Inorg. Chem., 38(22), 5053-5060

(English) 1999 A different no. of bridging carbonyls is found in bi- or trinuclear clusters having the title formulas. Comparative calcns. at the SCF, MP2, DFT levels of theory show that only the latter is able to describe proper energetics of various isomers of the whole triad. For the first-row tran metal, DFT gives excellent agreement with the exptl. structures, whereas approach fails completely. Conversely for the second- and third-row meta best agreement with the expt. is obtained by the MP2 optimizations. The computational

C.A. 2000, 132

results, assocd. with a qual. MO anal., allow one to conclu the structural preferences are detd. by a crit. balance of metal-bridge b metal-metal bonding, and intermetallic repulsion. Although the M-M bond is expected to be 1 in all cases, the bridge-supported bond is exptl. and computationally shorter than the unsupported one. By contrast, the trend the overlap population (OP) is reversed, with even neg. values for the sh bridge bonds. For the latter, only a weak attractive interaction stems f almost pure t_{2g} orbitals, taken as metal lone pairs or eventually respons for back-donation (formation of metal-bridge .sigma. bonds).

Thus, the n values are consistent with a prevailing repulsion between the latter leve the iron systems, with more contracted metal orbitals, the direct metal-m repulsion is relatively weak while the metal-bridge bonds are sufficientl strong. This is not equally true for the more diffuse ruthenium and osmi orbitals, so the alternative nonbridged structure is preferred.

O_3CO^+

(Om-40151)

1999

$O_3(CO)_x$

$O_3(CO)_x^-$

($x=1-4$)

Uk cncrtp
b

sample

Mingde Zhou and
Lester Andrews[†],

J. Phys. Chem.

A1999, 103, 6956-68

$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$

Henstock, Elke; et al. 2000

cmp-ra,
cb-la,
meopen-
pacet

Organometallics 2000,
19(22), 4624-28

(all. $\text{Fe}_3 \bullet (\text{CO})_{12}$; III)

$O D_s CO$

(DM. 41364)

2002

$O_2 D_s CO$

$O D_s CO-$

$O_2 D_s (CO)_2$

УК черк А106 ,

матрикс

Binyong Liang et al,

J. Phys. Chem., 2002,
4042-4053.