

$\text{H}_2\text{Mn}(\text{CO})_5^-$

H Mn(CO)₅

BP-VI-1875.

[1959

D Mn(CO)₅

Cotton F.A.,

(Vi)

Down J. G.
Wilkinson G.,

J. Chem. Soc., 1959, Feb. 833-

-37

VI-941

$\text{DCo}(\text{CO})_4$, $\text{HFe}(\text{CO})_4$, $\text{HDFe}(\text{CO})_4$,

$\text{HMn}(\text{CO})_5$, $\text{DMn}(\text{CO})_5$ (Vi, sil.post.)

Edgell W.F., Asato G., Wilson W.,
Angell C.

J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, N8, 2022-23.

Инфракрасные спектры карбонилгидридов
металлов.

RX., 1959, N24, 94894. J

VII 783

Vi (HMn(CO)₅, HTc(CO)₅,
HRe(CO)₅)

Huggins D.K., Kaesz H.D.

J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, N13, 2734-36

Carbonyl-stretching absorptions in the
pentacarbonyl hydrides of manganese,
technetium and rhenium.

RX., 1965, 14B199

J

$\text{H Mn}(\text{CO})_5$

1966

3 Б181. Длина связи водород — марганец в $\text{HMn}(\text{CO})_5$. Farrar Thomas C., Ryan W., Davidson Alan, Faller J. W. Manganese—hydrogen bond distance in $\text{HMn}(\text{CO})_5$. «J. Amer. Chem. Soc.», 1966, 88, № 1, 184—185 (англ.)

При $t_{\text{ре}} -165^\circ$ измерен второй момент линии ПМР поликристаллич. $\text{HMn}(\text{CO})_5: 26,6 \pm 0,6 \text{ гс}^2$. В теоретич. расчете 2-го момента учитывалось межмол. H—H и внутримол. Mn—H взаимодействие. Сравнением экспериментальных и теоретически рассчитанных результатов получено значение длины связи Mn—H : $1,281 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Н. Шапетько

x. 1967. 3

HMn(CO)₅

1966

Σ
Mn-H

Manganese-hydrogen bond distance in HMn(CO)₅. Thomas C. Farrar, W. Ryan, Alan Davison, and J. W. Faller (Natl. Bur. of Stds., Washington, D.C.). *J. Am. Chem. Soc.* 88(1), 184-5(1966)(Eng). A Mn-H bond length of 1.28 ± 0.01 Å. was obtained from the broad-line proton N.M.R. spectrum of HMn(CO)₅. J. B. Thomson

C.A. 1966. 64.7

8938c

$Mn(CO)_5-H$; $Mn(CO)_5-D$; $Re(CO)_5-H$; VII 3984
 ~~$Re(CO)_5-D$ (di, cur. now)~~
Braterman P.S., Harrill R.W., Keez H.D.
J. Amer. Chem. Soc., 1964, 89, N12, 2851-55
Spectroscopic studies of isotopically
substituted metal carbonyls. II.

10.

$Mn(CO)_5H$

$Mn(CO)_5D$

III - 3984

1967

15 Б172. Спектроскопическое изучение изотопически замещенных карбониллов металлов. II. Интерпретация поглощения, обусловленного валентными колебаниями карбониллов, и взаимодействие этого колебания с валентным колебанием металл-водород в гидридах пентакарбониллов. Braterman P. S., Harrill R. W., Kaesz H. D. Spectroscopic studies of isotopically substituted metal carbonyls. II. Assignment of carbonyl stretching absorptions and their interaction with metal-hydrogen stretching modes in pentacarbonyl hydrides. «J. Amer. Chem. Soc.», 1967, 89, № 12, 2851—2855 (англ.)

ста-
снло
ссу

(см. н/об)

X. 1968. 15



Изучено ИК-поглощение в области 1900—2200 см^{-1} для $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{D}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{H}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{D}$. Все наблюдаемые максимумы поглощения обусловлены вал. кол. карбонила основной компоненты HM (^{12}CO) $_5$ и основными изотопич. компонентами с природным насыщением HM (C^{12}O) $_4\text{C}^{13}\text{O}$ с 4% C^{13}O в *цис*- и 1% C^{13}O в *транс*-положении к водороду. Произведенная интерпретация была подтверждена расчетом силовых постоянных. Отнесение поглощения C^{13}O было экспериментально проверено путем обогащения образцов изотопом. Количество оксальных и радиальных C^{13}O -групп увеличивалось при изотопном обмене приблизительно эквивалентно. Наблюден сдвиг некоторых полос поглощения CO при переходе от $\text{HRe}(\text{CO})_5$ к $\text{DRe}(\text{CO})_5$. Этот сдвиг обусловлен взаимодействием вал. кол. $\text{Re}-\text{H}$ симметрии A_1 и *транс*- CO -групп. Рассчитаны силовые константы взаимодействия. Взаимодействие ReH с *транс* $\text{C}=\text{O}$ (около 0,22 мдин/А) в 400 раз сильнее, чем взаимодействием между νReH и *цис* $\nu \text{C}=\text{O}$ (0,0006 мдин/А). Ч. I см. Kaesz H. D. и др. J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 2844.

Л. И. Комарова

Mn(CO)₅H

VII - 3984

1967

(V) 11 Б44. О взаимодействии валентных колебаний CO в карбонилах металлов. Влияние на интенсивность. В г а -
t e r m a n P. S., B a u R., K a e s z H. D. On the interac-
tion of CO stretching modes in metal carbonyls. Effect
on intensity. «Inorgan. Chem.», 1967, 6, № 11, 2097—
2102 (англ.)

сил. пост.

В ИК-спектрах поглощения молекул $M(CO)_5X$ присутствуют две полосы типа симметрии A_1 , соответствующие валентным колебаниям радиальных и аксиальных карбонильных групп. Отношение интенсивностей этих двух полос определяется формами обоих колебаний, углом θ между радиальной и аксиальной группами и значениями производных от дипольных моментов этих групп по колебательным координатам μ_r' и μ_a' . Определение форм колебаний с улучшенной системой силовых постоянных позволило вычислить значения θ , μ_r' , μ_a'

X. 1968. II.

[X]

для $M = \text{Mn, Re}$, $X = \text{H, Cl, Br, J}$ по опытным значениям интенсивностей полос A_1 и одной полосы типа симметрии E . θ изменяется в пределах $79-96^\circ$. Найденные значения θ , μ_r' , μ_a' использованы для предвычисления интенсивностей в спектрах молекул $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, содержащих различные количества групп C^{13}O в различных положениях. Получены оценки отношений силовых постоянных обеих карбонильных групп в соединениях $\text{M}(\text{CO})_4\text{X}_2$.

М. Ковнер

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

1967

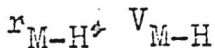
2 Д254. Спектры комбинационного рассеяния карбонилгидратов марганца и рения и некоторых подобных соединений. Davison, A., Faller J. W. The Raman spectra of manganese and rhenium carbonyl hydrides and some related species. «Inorgan. Chem.», 1967, 6, № 4, 845—847 (англ.)

Показано, что спектры комб. рас. $\text{HMn}(\text{CO})_5$ (I) и $\text{HRe}(\text{CO})_5$ (II) согласуются с предположением о симметрии C_{4v} I и II. Вал. кол. Me—H охарактеризовано как полносимметричное на основании поляризационных данных. В ряду соединений $\text{XM}(\text{CO})_5$ интенсивности и положения полос существенно зависят от природы X и M. Приведены таблицы частот I и II. Библ. 13. Э. В. Б.

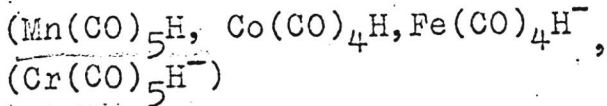
2i

9. 1968. 20

2



VI-5699



Mc Dugle W.G., Brown T.L., Schreiner A.F.
J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, N13, 3114-17.

Application of Platts model for diatomic
hydrides to metal carbonyl hydrides.

RX., 1968, 9/36

J

5699-VI

1967

Mn(CO)₅H

через Mn-H

1,60 ± 0,07 Å

№ 9 Б36. Применение модели Платта для двухатомных гидридов к гидридам карбониллов металлов. McDugle W. G., Jr, Brown Theodore L., Schreiner A. F. Application of Platt's model for diatomic hydrides to metal carbonyl hydrides. «J. Amer. Chem. Soc.», 1967, 89, № 13, 3114—3117 (англ.)

Модель Платта (Platt J. R., J. Chem. Phys., 1950, 18, 32) использована для вычисления расстояний М—Н и частот колебаний М—Н в Mn(CO)₅H (I), Co(CO)₄H (II), Fe(CO)₄H⁻ (III) и Cr(CO)₅H⁻ (IV). Согласно этой модели гидриды конструируются путем вытягивания протона из ядра центрального атома металла в молекуле или ионе карбонила металла. Например, I получается из Fe(CO)₅, II — из Mn(CO)₅⁻ и т. д. Вытягиваемый протон движется через электронное облако, ко-

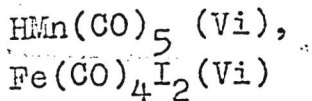
X. 1968.9

29

торое, по предположению, не изменяется при этом; допускаются лишь небольшие изменения углов между связями $C-M-C$, что, однако, практически не меняет результатов. Для вычисления равновесного расстояния используется теорема Гельмана—Фейнмана. Чтобы учесть возможность появления дробного эффективного заряда на центральном атоме M в связи с переходом части заряда на лиганды, расчеты проводились для трех эффективных зарядов $(+1, 0, -1)$ на атоме M , а значения длин и частот для промежуточных эффективных зарядов находились с помощью интерполяционных кривых. Для каждого эффективного заряда бралась одна из допустимых электронных конфигураций типа $4s^m 3d^n$ и строилась соответствующая волновая функция. Для гидридов I—IV построены кривые для расстояний $M-H$ и для частот колебаний $M-H$ в зависимости от эффективного заряда M . По известным из опыта частотам колебаний $M-H$ с помощью этих кривых оценивался сначала эффективный заряд M , а затем и длина связи $M-H$. Получены следующие оценки для длин связей $M-H$: I $(1,60 \pm 0,07 \text{ \AA})$, II $(1,40 \pm 0,10 \text{ \AA})$, III $(1,40 \pm 0,05 \text{ \AA})$, IV $(1,50 \pm 0,05 \text{ \AA})$. Эти результаты сопоставлены со значениями длин связей, полученными экспериментально из анализа формы линий ЯМР на протонах: I $(\sim 1,28 \text{ \AA})$ и II $(1,2 \pm 0,1 \text{ \AA})$. Авторы не видят возможности уменьшить теоретические значения длин, так как пренебрежение заполнением $4p$ -орбитали сделало эти значения заниженными. Тем не менее, вычисленные длины хорошо согласуются с оценками, сделанными на основе представлений об эмпирических ковалентных радиусах.

И. А. Мисуркин

VI-5741



Risen W.M.

Dissert. Abstr., 1967, B28(3), 870.

Molecular spectroscopy. Infrared spectrum
of $\text{Fe(CO)}_4\text{I}_2$ - Ionic vibrations in

tetrahydrofuran solutions of alkali metal
of Mn(CO)_5^- - Theoretical considerations of
ionic vibrations in solution. The prepara-
..... of pure HMn(CO)_5 . CA, 1968, 68, 110,
444005.

J,

ММn(CO)₅

ВФ-6704-VII

1967

8 Б322. Длины связей металл — водород в HMn(CO)_5 и HCo(CO)_4 . Sheldrick G. M. The metal-hydrogen bond lengths in HMn(CO)_5 and HCo(CO)_4 . «Chem. Commun», 1967, № 15, 751—752 (англ.)

структура

По величине второго момента линии поглощения ПМР и, из анализа формы линии с учетом квадрупольного взаимодействия найдены значения для длин связей M—H в HMn(CO)_5 и HCo(CO)_4 $1,44 \pm 0,03$ и $1,59 \pm 0,04$ А соотв. Без учета квадрупольного взаимодействия при расчете по ф-ле Ван-Флёка получаются заниженные значения ($1,28$ и $1,42$ А соотв.). А. С. Шашков

Х. 1968. 8



Mn H(CO)₅
Mn D(CO)₅

1968

7595b Spectroscopic and crystallographic studies on metal
carbonyls. Bau, Robert (Univ. of California, Los Angeles,
Calif.). 1968, 285 pp. (Eng). Avail. Univ. Microfilms, Ann
Arbor, Mich., Order No. 68-12,459. From *Diss. Abstr. B* 1969,
29(3), 918. SNDC

Меню,
Калед. акад.,
Сил. ност.

C.A. 1969. 70.2



1968

HMn(CO)₅

5 Б102. Определение длины связи Mn—H в HMn(CO)₅ дифракцией электронов в газовой фазе. ~~Robiette A. G., Sheldrick G. M., Simpson R. N. F.~~ Determination of the Mn—H bond length in HMn(CO)₅ by gas-phase electron diffraction. «Chem. Commun», 1968, № 9, 506—508 (англ.)

строение
мол-лы

Методом газовой электронографии исследовано строение молекулы HMn(CO)₅. Найдены следующие значения межъядерных расстояний, амплитуд и углов: C—O 1,137±0,002, 0,034±0,008, Mn—H 1,425±0,046, 0,075 (фиксирована), Mn—C 1,858±0,001, 0,066±0,003, C_{акс}...C_{экв} 2,797±0,004, 0,085 (фиксирована), LC_{акс}MnC_{экв} 97,61±0,17 А.

И. Ронова

ж. 1969. 5

HMn(CO)_5
 DMn(CO)_5

ν_i

12 Д332. ИК-спектры и отнесение колебаний для HMn(CO)_5 . Edgell Walter F., Fisher Jack W., Asato Goro, Risen William M., Jr. The infrared spectrum and vibrational assignments for pentacarbonylmanganese hydride. «Inorgan. Chem.», 1969, 8, № 5, 1103—1108 (англ.)

Исследованы спектры газообразных HMn(CO)_5 и DMn(CO)_5 . Проведен анализ полученных спектров. Определены основные частоты, колебательно-вращательная структура полос, обертона и комбинационные частоты. Отнесение частот по типам колебаний сделано на основании симметрии C_{4v} , которую HMn(CO)_5 имеет в твердом состоянии. Для проверки правильности отнесения частот применено правило произведения частот для изотопозамещенных молекул. Получено хорошее соответствие с теорией. Это показывает, что спектр HMn(CO)_5 можно интерпретировать в предположении симметрии C_{4v} и нет необходимости предполагать более низкую симметрию, такую как C_s или C_{2v} . Библ. 15. Н. А. С.

1969

ВР-3711-VII

99, 1969, 128

1969

HMn(CO)₅

3 Б180. Инфракрасный спектр и отнесение колебательных частот для гидрида пентакарбонила марганца. Edgell Walter F., Fisher Jack W., Asato Go-
ro, Risen William M., Jr. The infrared spectrum and vibrational assignments for pentacarbonylmanganese hydride. «Inorgan. Chem.», 1969, 8, № 5, 1103—1108 (англ.)

ИК-спектр

Получен ИК-спектр паров HMn(CO)₅ в области 300—4000 см⁻¹. Проведено отнесение полос основных колебаний, обертонов и комбинационных тонов, а также полос колебательно-вращательной структуры. Отнесение проведено в предположении симметрии C_{4v}. Получен также спектр DMn(CO)₅ и использован для проверки отнесения по правилу Теллера—Редлиха. Показано, что для интерпретации спектра нет смысла принимать более низкую симметрию, чем C_{4v}, как считали ранее некоторые авторы.

Б. В. Локшин

Bp-3711-VII

X. 1970. 3

1969

8059n Infrared spectrum and vibrational assignments for pentacarbonylmanganese hydride. Edgell, Walter F.; Fisher, Jack W.; Asato, Goro; Risen, William M., Jr. (Purdue Univ., Lafayette, Indiana). *Inorg. Chem.* 1969, 8(5), 1103-8 (Eng). The ir spectrum of pure $\text{HMn}(\text{CO})_5$ in the region 4000-300 cm^{-1} has been obtained in the vapor phase. The observed spectrum has been analyzed to distinguish the fundamental frequencies, the rotational-vibrational band structure, and overtone and combination frequencies. An assignment of the observed vapor-phase frequencies to the fundamental modes of vibration has been made based on C_{4v} symmetry, which the $-\text{Mn}(\text{CO})_5$ moiety is known to possess in the solid state. The positions of middle-frequency bands of $\text{DMn}(\text{CO})_5$ are reported and used to test the C_{4v} assignment with the Teller-Redlich isotope product rule. It is not necessary to assume lower than C_{4v} symmetry for $\text{HMn}(\text{CO})_5$, as has been done in all previous considerations of the entire ir spectrum of $\text{HMn}(\text{CO})_5$. RCHH

C.A. 1969.

H. 2

1969

 $Mn(CO)_5H$

6 Д266. Исследование связей в молекулах производных пентакарбонилмарганца методом фотоэлектронной спектроскопии. Evans S., Green J. C., Green M. L. H., Orchard A. F., Turner D. W. Study of the bonding in pentacarbonylmanganese derivatives by photoelectron spectroscopy. «Discuss. Faraday Soc.», 1969, № 47, 112—120. Discuss., 144—148 (англ.)

Получены энергетич. спектры фотоэлектронов, образующихся при воздействии излучения гелия с энергией 21,2 эв на комплексы типа $Mn(CO)_5X$, где группа $X = H, Cl, Br, I, CH_3, CF_3, COCF_3$ и $Mn(CO)_5$. Спектры разбиты на три области: 8—12, 12—16,5 и свыше 17 эв, в первой

+3

09.1970. 68



из которых влияние группы X преобладает. Толкование полученных спектров основывается на схемах энергетич. уровней МО, установленных эмпирически, исходя из такого выбора симметрии МО, который удовлетворял бы реальным типам валентных орбиталей, а также исходя из учета электроотрицательности группы X и вырожденности МО, с которой происходит удаление электрона.

Г. А. Вомпе

Mn(CO)₅H

1969

47530z Bonding in pentacarbonylmanganese derivatives by photoelectron spectroscopy. Evans, Sheldon; Green, J. C.; Orchard, A. F.; Turner, David Warren (Inorg. Chem. Lab., Oxford, Engl.). *Discuss. Faraday Soc.* 1969, No. 47, 112-20 (Eng). The photoelectron spectra excited by He 21.2-eV radiation in Mn(CO)₅X [X = H, Cl, Br, I, Me, CF₃, COCF₃, and Mn(CO)₅] were detd. to elucidate the bonding in the pentacarbonylmanganese deriv. The ionization potential data are discussed in terms of a simple MO description of the electronic structures. CJJN

C.A. 1970.

72.10

НМn(CO)₅

Структура
молекулы

X. 1970. 11

11 Б183. Электронографическое определение молекулярной структуры пентакарбонилгидрида марганца в парообразной фазе. Robiette A. G., Sheldrick G. M., Simpson R. N. F. An electron diffraction determination of the molecular structure of manganese pentacarbonyl hydride in the vapour phase. «J. Molec. Struct.», 1969, 4, № 2—4, 221—231 (англ.)

Изучена структура молекулы HMn(CO)_5 (I). Установлено, что I обладает конфигурацией с симметрией C_{4v} и следующими значениями межъядерных расстояний и углов: $r(\text{Mn}-\text{C})_{\text{средн}} = 1,860 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $r(\text{C}-\text{O})_{\text{средн}} = 1,139 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $r(\text{Mn}-\text{H}) = 1,50 \pm 0,07 \text{ \AA}$, $\angle \text{C}_{\text{акс}}\text{MnC}_{\text{экв}} = 96,4 \pm 1,0^\circ$. Разница $r(\text{Mn}-\text{C})_{\text{экв}} - r(\text{Mn}-\text{C})_{\text{акс}} = 0,025 \text{ \AA}$ и отклонение угла $\text{MnC}_{\text{экв}}\text{O}_{\text{экв}}$ от 180° (в сторону атома H) составляет $5,4 \pm 1,5^\circ$, однако эти значения нельзя рассматривать как надежные. Обсуждено влияние случайных и систематич. ошибок на определение расстояния Mn—H. В. Спиридонов

1969
11-8-1969
69-2528-11

1930

$\text{Mn}(\text{CO})_5$ H Fenske R. F.
DeKock R. L.

дл. ступенька 1053.
Thorg. Chem., 9(5),

[Chem. $\text{Mn}(\text{CO})_5$ Hal]

III

1972

 $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$

12 Д149. Связывание в $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$ и $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3$ и фотоэлектронные спектры этих молекул. Натт М. В., Guest M. F., Hillier I. H. The bonding and photoelectron spectra of $\text{Mn}(\text{CO})_5$ and $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3$. «Chem. Phys. Lett.», 1972, 15, № 4, 592—593 (англ.)

См. фигура.

С целью интерпретации фотоэлектронных спектров (ФС) молекул $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$ и $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3$ произведен эмпирич. расчет электронной структуры этих соединений. Использовался базис сжатых гауссовых ф-ций. Расчет показывает малое ($< 0,4$ эв) расщепление между уровнями b_2 и e , носящими в основном характер $3d$ АО Mn. Произведена новая интерпретация ФС, для объяснения которых нет необходимости прибегать к идее о сильной дативной связи металл — CH_3 . В. И. Барановский

Ф. 1973. №2

4-1



1973

$Mn(CO)_5H$
 $Mn(CO)_5Cl$
 $Mn(CO)_5CN$
 $Mn(CO)_5CH_3$

(Эл. структура)

P, 973
 Np.

8 Д137. Расчеты комплексов переходных металлов неэмпирическим методом молекулярных орбиталей. IV. Электронное строение $Mn(CO)_5H$, $Mn(CO)_5CH_3$, $Mn(CO)_5Cl$ и $Mn(CO)_5CN$. Guest M. F., Hall M. B., Hillier I. H. Ab initio molecular orbital calculations of transition metal complexes. IV. The electronic structure of $Mn(CO)_5H$, $Mn(CO)_5CH_3$, $Mn(CO)_5Cl$ and $Mn(CO)_5CN$. «Mol. Phys.», 1973, 25, № 3, 629—640 (англ.).

Неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО исследовано электронное строение $Mn(CO)_5H$, $Mn(CO)_5CH_3$, $Mn(CO)_5Cl$ и $Mn(CO)_5CN$. Для 2p-АО атомов C, N и O использованы хартри-фоковские АО, каждая из которых представлена линейной комбинацией (ЛК) четырех гауссовых ф-ций (ГФ), 3p-АО Cl представлены двумя орбиталями слэтеровского типа (ОСТ), а каждая из них — ЛК двух ГФ, 3d-АО, Mn — двумя ОСТ, а каждая из них — ЛК трех ГФ, остальные АО представлялись одной ОСТ, а каждая из них — ЛК трех ГФ. Приведены орбитальные и полные энергии и про-

веден анализ заселенностей, на основании которого подробно обсуждена природа связи в рассматриваемых соединениях. Показано, что изменения в природе связи $C-O$ в зависимости от лиганда связаны, в основном, с различной π -донорной способностью этих лигандов по отношению к $C-O$. Лиганды H , OH_2 , Cl и CN связаны с металлом σ -связью с небольшим π -характером. На основании полученных результатов кратко обсуждены фотоэлектронные спектры соединений, силовые постоянные связей $C-O$ и некоторые другие эксперим. данные. Ч. II см. РЖФиз, 1972, 14Д155. В. Л. Лебедев

HMn(CO)

1973

5 13 B88. Масс-спектральное исследование некоторых карбониллов марганца. Saalfeld F. E., McDowell M. V., DeCorpo J. J., Berry A. D., MacDiarmid A. G. Mass spectral studies of some manganese carbonyls. «Inorg. Chem.», 1973, 12, № 1, 48—51 (англ.)

(3) Изучены масс-спектры $(MC)X\text{Mn}(\text{CO})_5$, где $X=\text{H}$ (I), SiMe_3 (II), $\text{Me}_2\text{SiMn}(\text{CO})_n(\text{PF}_3)_{5-n}$, где $n=4$ (III), 3 (IV), 2 (V), 1 (VI). Потенциалы ионизации I—V равны $8,5 \pm 0,1$; $8,7 \pm 0,2$; $8,7 \pm 0,2$; $8,1 \pm 0,1$; $9,1 \pm 0,2$ эв. Основным путем распада молек. ионов I—VI является выброс X и последовательное элиминирование групп CO с образованием ионов $X\text{Mn}(\text{CO})_n^+$ и $\text{Mn}(\text{CO})_n^+$, где $n=0-4$. Измерены Пт появления этих ионов. Рассчитаны теплоты образования I—VI, равные соотв.: -237 , -423 , -638 , -823 , -1023 , -1223 ккал/моль.

Ю. С. Некрасов

Х. 1973. № 13

(+2) 18

(+1) 6 I

50625.8954
Ch, Ph, TC, MGU

$Mn(CO)_5H_4$ (γ)
 $Mn(CO)_5CH_3$

1975
*4-9227

Guest Martyn F., Higginson Brian R.,
Lloyd D. Robert, Hillier Ian H.
Interpretation of the valence photoelectron spectra of $Mn(CO)_5H$, $Mn(CO)_5CH_3$ and $Fe(CO)_4H$.

"J. Chem. Soc. Faraday Trans.", 1975, Part 2,
71, N 4, 902-905 (англ.)

0396 пик

366 366

388

ВИНИТИ

фшц 809

1975

$Mn(CO)_5H$
 $Mn(CO)_5CH_3$

у. фр. тиз. а.
спектр.

19 B156. Интерпретация фотоэлектронных спектров $Mn(CO)_5H$, $Mn(CO)_5CH_3$ и $Fe(CO)_4H_2$ в валентной области. Guest Martyn F., Higginson Brian R., Lloyd D. Robert, Hillier Ian H. Interpretation of the valence photoelectron spectra of $Mn(CO)_5H$, $Mn(CO)_5CH_3$ and $Fe(CO)_4H_2$. «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1975, Part 2, 71, № 4, 902—905 (англ.)

Найдено, что интерпретация фотоэлектронных спектров $Mn(CO)_5H$, $Mn(CO)_5CH_3$ и $Fe(CO)_4H_2$ в валентной области, использующая теорему Купмэнса и результаты неэмпирич. расчетов волновых функций, некорректна. Относит. порядок ионных состояний, возникающих при ионизации 3d-АО металла и σ -связывающих орбиталей $Mn-X$ ($X=H, CH_3$), к-рый предсказывается при использовании теоремы Купмэнса, противоречит наблюдаемому экспериментально. Неприменимость теоремы Купмэнса объясняется различной релаксацией орбиталей при удалении электрона с АО металла и с орбиталей лиганда. Изучена также возможность использования волновых функций, найденных в приближении ППДП, для интерпретации измеренных потенциалов ионизации.

Резюме

с 1975 №19

У* - 9224

(+)

В

$Mn(CO)_5H$

1976

8 Д390. Теория молекулярных орбиталей, химическая связь и фотоэлектронная спектроскопия комплексов переходных металлов. Fenske Richard F. Molecular orbital theory, chemical bonding, and photoelectron spectroscopy for transition metal complexes. «Progr. Inorg. Chem. Vol. 21». New York e. a., 1976, 179—208 (англ.)

кв. мех.
расчет
(9)

В обзоре рассмотрено современное состояние теории химич. связи, полуэмпирич. и неэмпирич. методов расчета энергий МО и потенциалов ионизации в применении к комплексам переходных металлов. Дан критич. разбор различных приближений в теории МО. На примерах $Mn(CO)_5X$, где $X=H, Cl, Br, I, CH_3, CF_3$, $Cr(CO)_6$, $Re(CO)_5H$, $Ni(CO)_4$, $Co(CO)_3(NO)$ проиллюстрированы достоинства и недостатки различных методов квантовой химии. Библ. 63. Ю. В. Чижов

ф. 1977 № 8

(+9)



$\text{H Mn}(\text{CO})_5$

1 97 5843

1974

$\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$
 $\text{H}(\text{CO})_4\text{Co}$

4 Б95. Молекулярные структуры газообразных гидридов карбонидов марганца, железа и кобальта. McNeill E. A., Scholer F. R. Molecular structure of the gaseous metal carbonyl hydrides of manganese, iron, and cobalt. «J. Amer. Chem. Soc.», 1977, 99, № 19, 6243—6249 (англ.)

Методом газовой электронографии изучены структуры молекул $\text{HMn}(\text{CO})_5$ (I), $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (II) и $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (III). Принимая для I симметрию C_{4v} в соответствии с нейтронографич. исследованием (см. Inorg. Chem., 1969, 8, 1928) найдены след. значения межъядерных расстоя-

Молекуляр.
структуры



КНОС
метал

ж. 1978, № 4

ний (А) и углов: $C-O_{\text{срден}} 1,142(3)$, $Mn-H 1,576(8)$, $Mn-C_{\text{акс}} 1,854(30)$, $Mn-C_{\text{экв}} 1,856(6)$, $\angle C_{\text{акс}}MnC_{\text{экв}} 94,53(84)^\circ$, $\angle MnC_{\text{экв}}O_{\text{экв}} 190,06(1,29)^\circ$, значение r ($Mn-H$) в пределах погрешности эксперимента согласуется со значением, найденным в нейтронографич. исследовании [1,601 (16) А]. В II установлены дис-положение атомов водорода, C_{2v} -симметрия для $Fe(CO)_4$ -группы и найдены след. значения межъядерных расстояний (А) и углов: $C-O_{\text{средн}} 1,145(3)$, $FeH 1,556(21)$, $Fe-C(2)_{\text{акс}} 1,832(3)$, $FeC(3)_{\text{экв}} 1,802(3)$, $\angle C(2)_{\text{акс}}FeC(5)_{\text{акс}} 148,5(1,5)^\circ$, $\angle C(3)_{\text{экв}}FeC(4)_{\text{экв}} 96,0(0,6)^\circ$, $\angle FeC_{\text{экв}}O 165,5(2,1)^\circ$, $\angle FeC_{\text{акс}}O 176,2(3,6)^\circ$, $\angle HFeH 100,0(10,2)^\circ$. Для III установлена симметрия C_{3v} и найдены след. значения межъядерных расстояний (А) углов: $C-O_{\text{средн}} 1,141(3)$, $Co-H 1,556(18)$, $Co-C_{\text{акс}} 1,764(10)$, $Co-C_{\text{экв}} 1,818(3)$, $\angle C_{\text{акс}}CoC_{\text{экв}} 99,7(6)^\circ$, $\angle CoC_{\text{экв}}O_{\text{экв}} 172,6(1,2)^\circ$.

В. Спиридонов

$HAln(CO)_5$ ommeu 5843 1974

McNeill E.A., et al

manusd.
empyut

J. Amer. Chem. Soc.

1974, 99 (19) 6243-49

Molecular Structure...

(em. $HFe(CO)_4$; III)

$\text{H Mn}(\text{CO})_5^-$

annua 9225 1979

$\text{MnCl}(\text{CO})_5^-$

$\text{MnCl}(\text{CO})_4$

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

$\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{CH}_3$ и др.

Jensen D. A.; et al.

Inorg. Chem., 1979

48 (12), 3407-3413.

мембрана.

гидролиз

1983

11 Б1185. Фотохимия изолированного в матрице $\text{HMn}(\text{CO})_5$: доказательство существования двух изомеров $\text{HMn}(\text{CO})_4$. Photochemistry of matrix-isolated $\text{HMn}(\text{CO})_5$: evidence for two isomers of $\text{HMn}(\text{CO})_4$. Church S. P., Poliakoff M., Timney J. A., Turner J. J. «INORG. Chem.», 1983, 22, № 22, 3259—3266 (англ.)

Измерены спектры в УФ- и видимой областях и ИК-спектры молекул $\text{HMn}(\text{CO})_5$, изолированных в матрицах из Ar и CH_4 и продуктов их фотолиза УФ-излучением Hg-лампы среднего давл. или эксимерного ArF-лазера. Показано, что при фотолизе в обеих матрицах образуется $\text{HMn}(\text{CO})_4$ и отщепляется CO . Существенный сдвиг полосы поглощения $\text{HMn}(\text{CO})_4$ в CH_4 по сравнению с Ar объяснен возможностью сильного взаимодействия $\text{HMn}(\text{CO})_4 \cdots \text{CH}_4$. На основании исследования ИК-спектров изотопозамещенных по

2.1984, 19, 211

^{13}C образцов показано, что структура $\text{HMn}(\text{CO})_4$ имеет симметрию C_s . Узкополосный фотолиз $\text{HMn}(\text{CO})_4$ в области 367 нм для CH_4 и 403 нм для Ag приводит к образованию небольших кол-в др. изомера $\text{HMn}(\text{CO})_4$, для к-рого предложена структура симметрии C_{4v} и параллельному обратному переходу в $\text{HMn}(\text{CO})_5$. Установлено, что после длительного фотолиза молекул $\text{HMn}(\text{CO})_5$ длиной волны 193 нм ArF -лазера в спектре появляются полосы $\text{Mn}(\text{CO})_5$, однако отщепление атомов H происходит в значительно меньшей степени, чем молекул CO . Обсуждена схема фотохим. процессов, возможные структуры продуктов и взаимопревращения между ними. С. Б. Осин

Mn(CO)₅H

[DM-17434]

1983

Margnick D., Axe F. U.,
et al.,

структурн.
параметры

Chem. Phys. Lett.

1983, 99, N 5-6, 406 -
-410.

HMn(CO)₅

1984

2 Д130. Заряды лигандов Н в комплексах HMn(CO)₅, H₂Fe(CO)₄ и HCo(CO)₄. Н ligand charges in HMn(CO)₅, H₂Fe(CO)₄, and HCo(CO)₄. Euerman Charles J., Chung-Phillips Alice. «J. Chem. Phys.»; 1984, 81, № 3, 1517—1518 (англ.)

Методом ССП Х α -рассеянных волн рассчитаны зарядовые распределения комплексов HMn(CO)₅, H₂Fe(CO)₄ и HCo(CO)₄. Двумя способами — при помощи процедуры разделения Нормана и путем переразложения несогласованных МО по базису атомных орбиталей — рассчитаны атомные заселенности. Величины зарядов водородных атомов, полученные с использованием техники переразложения (—0,26; —0,27 и —0,33 соответственно) хорошо согласуются с оценками зарядов по величинам химич. сдвигов ¹H-сигналов в спектрах ЯМР.

А. В. Зайцевский

расчет

(+2) X

Ф. 1985, 18, № 2.

ММн (CO)₅

1984

2 Б1018. Заряды лиганда Н в $\text{HMn}(\text{CO})_5$, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ и $\text{HCo}(\text{CO})_4$. H ligand charges in $\text{HMn}(\text{CO})_5$, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, and $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Eyermann Charles J., Chung-Phillips Alice. «J. Chem. Phys.», 1984, 81, № 3, 1517—1518 (англ.)

Методом ССП- X_α -рассеянных волн (РВ) в варианте перекрывающихся сфер проведен расчет электронного строения гидридных комплексов переходных металлов $\text{HMn}(\text{CO})_5$ (I), $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (II), $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (III). Рассчитаны эффективные заряды атомов с помощью подгонки полученных методом X_α орбиталей линейными комбинациями атомных орбиталей и последующего маллиkenовского анализа заселенностей. Во всех случаях атом Н несет отриц. заряд: в случае I $Z_{\text{H}} = -0,26$, в случае II $Z_{\text{H}} = -0,27$, в случае III $Z_{\text{H}} = -0,33$. Полученные результаты сопоставлены с результатами расчета неэмпирич. ССП МО ЛКАО метода, а также с зарядами, оцененными из данных фотоэлектронных спектров.

теорет. расчет

42

О. Гриценко

Х. 1985, 19, N2

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

1984

11 Б1047. Электронное строение $\text{HMn}(\text{CO})_5$, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ и $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Молекулярные орбитали, энергии переходов и фотоактивные состояния. Electronic structure of $\text{HMn}(\text{CO})_5$, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, and $\text{HCo}(\text{CO})_4$: molecular orbitals, transition energies, and photoactive states. Eyermann Charles J., Chung-Phillips Alice. «J. Amer. Chem. Soc.», 1984, 106, № 24, 7437—7443 (англ.)

Методом ССП-Х α рассеянных волн рассчитано электронное строение мооядерных карбонилгидридов переходных металлов $\text{HMn}(\text{CO})_5$ (симметрия C_{4v}), $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (C_{2v}) и $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (C_{3v}). В приближении переходного состояния для всех соединений вычислены потенциалы ионизации (ПИ) верхних валентных МО и энергии одноэлектронных оптич. возбуждений (ЭЭВ). На основе рассчитанных ПИ и ЭЭВ интерпретированы эксперим. фотоэлектронные спектры и электронные спектры поглощения соотв. Верхняя занятая МО в исслед.

расчет М.П.,
геометр. структура

42

Х. 1985, 19, № 11

дованных комплексах в основном содержит вклад $3d$ -АО металла. На основании результатов расчетов изменения распределения заряда в молекулах, сопровождающего одноэлектронные возбуждения с высших занятых на низшие вакантные МО, исследована природа возможных фотоактивных состояний в моно- и дигидридах исследованных карбониллов. Результаты отнесения фотоактивных состояний согласуются с эксперим. данными по фотохимии исследованных соединений, в частности теор. анализ демонстрирует возможность фотодиссоциации H_2 из $H_2Fe(CO)_4$. И. А. Тополь



HMn(CO)_5

1984

6 Д134. Электронная структура HMn(CO)_5 , $\text{H}_2\text{Fe(CO)}_4$ и HCo(CO)_4 . Молекулярные орбитали, энергии переходов и фотохимически активные состояния. Electronic structure of HMn(CO)_5 , $\text{H}_2\text{Fe(CO)}_4$, and HCo(CO)_4 . Molecular orbitals, transition energies, and photoactive states. Eyermann Charles J., Chung-Phillips Alice. «J. Amer. Chem. Soc.», 1984, 106, № 24, 7437—7443 (англ.)

структура

Исследования электронной структуры моноядерных комплексов переходных металлов HMn(CO)_5 , $\text{H}_2\text{Fe(CO)}_4$ и HCo(CO)_4 проведены методом ССП— $X\alpha$ рассеянных волн (РВ). Получены значения относит. энергий и характеристики отдельных валентных МО основного состояния комплексов. Значения потенц. ионизации, определенные из расчетов в рамках приближения переходного состояния, количественно согласуются с данными экспериментальных фотоэлектронных спектров. Расчеты подтвердили $3d$ -характер высшей занятой орбитали атома металла. Для комплексов HMn(CO)_5 и

(72) 

ср. 1985, 18, № 6

HCo(CO)_4 методом $X\alpha$ -РВ переходного состояния рассчитаны энергии низших электронных переходов и сопоставлены с результатами измерений электронных спектров. Полученные данные $X\alpha$ -РВ для виртуальных орбиталей указанных трех комплексов использованы для модельных исследований фотохимии аналогичных комплексов моногидридов и дигидридов и установления их возможных фотохимически активных состояний. Найдено согласие с экспериментально наблюдаемыми фотопроцессами, в том числе с фотодиссоциацией $\text{H}_2\text{Fe(CO)}_4$. Н. В. В.



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

1984

5 Б1251. Спектры электронного парамагнитного резонанса $\text{KrMn}(\text{CO})_5$ и $\text{KrFe}(\text{CO})_5^+$ в криптоновой матрице. EPR spectra of $\text{KrMn}(\text{CO})_5$ and $\text{KrFe}(\text{CO})_5^+$ in a krypton matrix. Fairhurst S. A., Morton J. R., Perutz R. N., Preston K. F. «Organometallics», 1984, 3, № 9, 1389—1391 (англ.)

спектр ЭПР

В X-диапазоне при 77 К исследованы спектры ЭПР γ -облученных образцов $\text{HMn}(\text{CO})_5$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5$, захваченных в Kr-матрице. Спектры образцов I-го типа имеют g -факторы $g_{\parallel}=2,0003$; $g_{\perp}=2,0340$ и константы СТС от ^{55}Mn $A_{\parallel}=65,4$ Гс, $A_{\perp}=34,8$ Гс и ^{83}Kr $A_{\parallel}=$

(4) 

х. 1985, 19, № 5

$=6,4$ Гс, $A_{\perp}=4,0$ Гс. Кроме того, в изотопно-обогащенных образцах разрешена СТС от ^{13}C . Из сравнения полученных параметров ЭПР с известными для ряда родственных металлорг. радикалов сделан вывод, что наблюдаемые сигналы обусловлены псевдооктаэдрич. комплексами $\text{KгMn}(\text{CO})_5$. Для образцов 2-го типа $g_{\parallel}=2,0022$; $g_{\perp}=2,0686$; $A_{\perp}(\text{Fe})=6,8$ Гс, $A_{\perp}(\text{Kг})=3,4$ Гс. Для них также наблюдается дополнит. СТС от ^{13}C . Поскольку эти параметры близки к известным для $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ и $\text{KгMn}(\text{CO})_5$, сигналы ЭПР в образцах 2-го типа отнесены к радикалам $\text{KгFe}(\text{CO})_5^+$, изоэлектронным $\text{KгMn}(\text{CO})_5$. Для обоих полученных радикалов проведен анализ распределения спиновой плотности на координированных атомах Кг и СО-группах. Показано, что орбиталь неспаренного электрона центрального иона является линейной комбинацией волновых функций типа $4s$, $4p_z$ и $3d_z^2$. Ю. В. Ракитин

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

1991

Fan L., Ziegler T.,

u. n. J. Chem. Phys. 1991. 95,
N 10. c. 7401-7408.

(cer.  MnO_4^- ; III)

HMn(CO)₅

1994

120: 283314n Microwave Spectrum and Molecular Structure for Manganese Pentacarbonyl Hydride. Kukolich, Stephen G.; Sickafoose, Shane M. (Department of Chemistry, University of Arizona, Tucson, AZ 85721 USA). *Inorg. Chem.* 1994, 33(6), 1217-19 (Eng). Microwave rotational transitions for HMn(CO)₅ with ¹³C isotopic substitution in the axial and in 1 equatorial site were measured using a Flygare-Balle-type pulsed-beam spectrometer. Rotational consts. obtained are A = B = 903.433(1) MHz for the axial ¹³CO isotopomer and A = 902.278(3) MHz and B = 907.761(3) MHz for the isotopomer with 1 equatorial ¹³C substitution. The new data are combined with previous data on HMn(CO)₅ and DMn(CO)₅ to obtain structural parameters for this complex. The Mn-H bond length obtained is r(Mn-H) = 1.65(2) Å and ∠C_{ax}-Mn-C_{eq} = 97.0(5)°.

MF checkp,
Haugam.
no structure

C.A. 1994, 120, N22