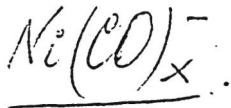


Ni-C-O



1976

(обяз.
номер)

Compton R. N. et al.

Int. J. Mass. Spectrom.

Ion Phys. 1976, 22 (1-2),
47-55

(see Fe(CO)_x⁻ III)

$Ni(CO)_3 \cdot CO$

$Ni(CO)_3 \cdot CS$

$Ni(CO)_3 \cdot N_2$

$Ni(CO)_3 \cdot PF_3$

$Ni(CO)_3 \cdot CNCH_3$

расчет
д. с. ф. н. н.

2 Б45. CO, CS, N₂, PF₃ и CNCH₃ в качестве σ-доноров и π-акцепторов. Теоретическое исследование методом переходного состояния Хартри—Фока—Слейтера. Ziegler Tom, Rauk Arvi. CO, CS, N₂, PF₃, and CNCH₃ as σ donors and π acceptors. A theoretical study by the Hartree—Fock—Slater transition—state method. «Inorg. Chem.», 1979, 18, № 7, 1755—1759 (англ.)

Дискретным вариационным методом с использованием для валентных орбиталей базиса двух- и трехэкспонентных слейтеровских функций рассчитано электронное строение комплексов $Ni(CO)_3L$ ($L = CO, CS, N_2, PF_3$ и $CNCH_3$) и исследована σ-донорная и π-акцепторная способности лигандов L. Из анализа полученных зарядовых распределений в исследованных комплексах следует, что σ-донирование для L возрастает в ряду $CS \approx CO > CNCH_3 > N_2 \approx PF_3$, а дативная π-связь усиливается в ряду $CNCH_3 > CS > CO > PF_3 > N_2$. Полные энергии связи между фрагментами $Ni(CO)_3$ и L, вклады в них от σ-донирования и дативного π-донирования, а также оптимизированные длины связей $Ni-L$.

1579

X-1680.112

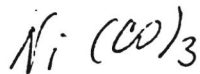
вычислены методом переходного состояния («Theor. Chim. Acta», 1977, 46, 1). Показано, что для описания хим. связи в комплексах карбониллов σ -дониrowание и дативное π -дониrowание одинаково важны. Расчеты частоты вал. кол. CO (ν_{CO}) в комплексе $Ni(CO)_4$ показали, что значение ν_{CO} уменьшается при наличии обратного π -дониrowания, однако это уменьшение компенсируется увеличением ν_{CO} за счет стерич. взаимодействий между $Ni(CO)_3$ и CO, так что изменения в ν_{CO} не могут служить мерой оценки величины дативного π -дониrowания в связи металл—лиганд. Зависимость ν_{CO} от σ -дониrowания мала. Для всех лигандов L вычислены относит. стабильности комплексов $Ni(CO)_3L$, из к-рых $Ni(CO)_3N_2$ является наименее стабильным ($\Delta E = 48,3$ ккал/моль). И. А. Тополь

$\text{Ni}_3(\text{CO})_6^{2-}$ [Ommick 15148] 1980

Evans J.,

neopem.
paciēt

J. Chem. Soc. Dalton
Trans., 1980, N 6, 1005-
1011.



структура,

[4512602]

1981

7 Б234. Заряженные карбонилы в матрицах. Структурное исследование $\text{Ni}(\text{CO})_3^-$, $\text{Cr}(\text{CO})_5^-$ и $\text{Fe}(\text{CO})_4^-$ методом инфракрасной спектроскопии. Breeze Paul A., Burdett Jeremy K., Turner James J. Charged carbonyls in matrices. An Infrared structural characterization of $\text{Ni}(\text{CO})_3^-$, $\text{Cr}(\text{CO})_5^-$, and $\text{Fe}(\text{CO})_4^-$. «Inorg. Chem.», 1981, 20, № 10, 3369—3378 (англ.)

Исследованы ИК-спектры в области колебаний СО-группы анионов карбониллов ванадия, никеля, хрома и железа изолированных в аргонной матрице. Использовались три метода получения заряженных карбониллов металлов: ВУФ-облучение матрицы, электронная бомбардировка матрицы и соосаждение нейтр. карбониллов металлов с атомами щел. металлов с последующим фотолизом матрицы. Приведена схема электронной пушки. На основании анализа изотопного расщепления и сдвигов полос (по $^{12,13}\text{C}$) определена структура исследуемых карбониллов. Значения частот колебаний (в см^{-1}) СО группы и структура молекул нейтр. и заряженных карбониллов: $\text{V}(\text{CO})_6^-$ — 1976 $\text{V}(\text{CO})_6^-$ (сим-

X. 1982, 19, № 7.

метрия O_h) — 1864, $V(CO)_6^+$ (возможно O_h) — 2070,
 $Ni(CO)_3$ (D_{3h}) — 2016, $Ni(CO)_3$ (D_{3h}) — 1858, $Ni(CO)_4$
 (T_d) — 2052, $Ni(CO)_4^+$ — 2178, $Cr(CO)_6$ (O_h) — 1990,
 $Cr(CO)_6^+$ — 2095, $Cr(CO)_5$ (C_{4v}) — 2093 (симметрия
 колебания a_1), 1965 (e) 1933 (a_1), $Cr(CO)_5^-$ (C_{4v}) —
 1855 (e), 1898 (a_1), $Fe(CO)_5^+$ — 2120, $Fe(CO)_4^-$ (C_{3v}) —
 1864, 1854. Рассмотрены и обсуждены изменения в час-
 тотях колебаний СО-группы при переходе от нейтр.
 молекул к ионам и механизм образования ионов. Отме-
 чается, что при фотолизе $Ni(CO)_3^-$, $Cr(CO)_5^-$ и
 $Fe(CO)_4^-$ видимым и УФ-излучением происходит их
 фотоионизация, а не отщепление СО-группы.

В. М. Ковба



Ni

[Ommick 12602]

1981

Breeze P.A., Burdett J.K.

Inorg. Chem. 1981, 20, 3369-₇₈

$Ni(CO)_n^-$

off 15513

1982

$n = 1-3$

$Ni, Ae;$

4 Б128. Лазерная фотоэлектронная спектроскопия $Ni(CO)_n^-$, $n=1-3$. Laser photoelectron spectrometry of $Ni(CO)_n^-$, $n=1-3$. Stevens Amy E., Fiegerle C. S., Lineberger W. C. «J. Amer. Chem. Soc.», 1982, 104, № 19, 5026—5031 (англ.)

На установке, состоящей из разрядного ионного источника, ионного фильтра Вина, ионного аргонового лазера (λ 488 нм) и полусферич. энергетич. электронного анализатора, измерены электронные фотоионизационные спектры $Ni(CO)_n^-$. Ионы $Ni(CO)_n^-$ получали из смеси CO с $Ni(CO)_4$. Из спектров определены значения сродства к электрону (СЭ) для $NiCO$ (СЭ = $0,804 \pm 0,12$ эВ), $Ni(CO)_2$ (СЭ = $0,643 \pm 0,014$ эВ) и $Ni(CO)_3$ (СЭ = $1,077 \pm 0,013$ эВ). Для нейтр. кластеров $Ni(CO)_n$, $n=1,4$, получены значения частот симм. кол. C—O, а также величины энергий связи металл — углерод.

Е. Николаев

(a)

X. 1983, 19, 114

$Ni(CO)_n^-$

omm. 15513

1982

97: 117749v Laser photoelectron spectrometry of $Ni(CO)_n^-$, $n = 1-3$. Stevens, Amy E.; Feigerle, C. S.; Lineberger, W. C. (Dep. Chem., Univ. Colorado, Boulder, CO 80309 USA). *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104(19), 5026-31 (Eng). Photoelectron spectra of the neg. ions $Ni(CO)_n^-$, $n = 1-3$, obtained with a fixed-frequency Ar-ion laser operating at 488 nm are reported. The spectra provide the electron affinities for this series, $EA[Ni(CO)] = 0.804 \pm 0.012$ eV, $EA[Ni(CO)_2] = 0.643 \pm 0.014$ eV, and $EA[Ni(CO)_3] = 1.077 \pm 0.013$ eV. The sym. C-O vibrational frequencies for the neutral complexes are obtained from the spectra. Metal-carbonyl bond strengths for the neutral carbonyls, $Ni(CO)_n$, $n = 1-4$, are derived from these and other data. Electronic and geometric structure of ions and neutrals is also discussed.

помощь
спектр

$Ni(CO)$, $Ni(CO)_2$,

$Ni(CO)_3$ (A_e , ν_{C-O})

с. А. 1982, 97, 114 структур. парам.
ион. и нейтр. ион.

$Ni(CO)_2$ (OM-22265) 1984

Blomberg M. R. A.,
Brandemark U. B., et al.

J. Phys. Chem., 1985, 89,

NI: 5th Amer. Conf. Theor.

Chem., Grand Teton Nat.

Park, Wyo, June 15-20, 1984,

2171 — 2180.

(c.c. $NiCO$; III)

рацем
смесь,

E:

Карбонилы Ni

1984

17 Б1062. Электронное строение карбонильных кластеров металлов. 2. Исследование методом ЧПДП тетра-, пента- и гексаядерных комплексов никеля. Electronic structure of metal carbonyl clusters. 2. An INDO investigation of tetra-, penta-, and hexanuclear nickel complexes. Fantucci Piercarlo, Paschioni Gianfranco, Valenti Venanzio. «Inorg. Chem.», 1984, 23, № 2, 247—253 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО в полуэмпирич. приближении ЧПДП рассчитано электронное строение комплексов $Ni_4(CO)_6(\mu-CO)_3$, $(Ni_4(CO)_6(\mu-CO)_3)^{2-}$, $(Ni_4(CO)_6(\mu-CO)_3H)^-$, $Ni_5(CO)_9(\mu-CO)_3$, $(Ni_5(CO)_9(\mu-CO)_3)^{2-}$, $Ni_6(CO)_6(\mu-CO)_6$, $(Ni_6(CO)_6(\mu-CO)_6)^{2-}$. Исследована корреляция между стабильностью молекул и электронной плотностью на атомах металла и лигандов. Электронная плотность карбонильных лигандов описана в терминах изменения заселенностей МО свободной молекулы CO, что позволило исследовать систематич. изменения донорно-акцепторных св-в координированных кар-

расчет
электронного
строения

Х. 1984, 19, № 17

бонильных групп. Вычислены вклады в стабильность комплексов от взаимодействий металл—металл, металл—лиганд и лиганд—лиганд. Показано, что хотя основной вклад в стабильность комплексов вносит прямое взаимодействие между атомом Nb и координированными к нему лигандами, существенные связывающие взаимодействия реализуются также между атомом Ni и лигандами, косвенно связанными с ним, а также между различными группами лигандов. Показано, что все внутримолек. взаимодействия вносят существенно больший вклад в стабильность комплексов, чем прямое взаимодействие металл—металл. Для всех исследованных систем нейтральные формы кластеров более стабильны, чем соотв. анионные формы. И. А. Тополь

Ni- CO_2

1984

Mascetti Joëlle, Tran-
quille Michel.

Surface Sci., 1985, 156, N1:

ilk eremp Small Part. and Inorg.
Clusters, Proc. 3rd Int.

Meet., Berlin (West), 9-13
July 1984, Pt 1, 201-205.

(see Ti- CO_2 ; III)

$Ni_N CO$

1984

$N = 4, 5, 7$ Viswanathan B.,
Sivaminathan L.

Ракієм
Смроекмз,
E

React. Kinet. and Catal.,
Lett., 1984, 25, n 3-4,
339-344.

(car. $Fe_N CO$; III)

$Ni(CO)_x$

$x=1, 2, 4$

До, М. П., ком.,
стр.

ф. 1985, 18, № 12

от 22265 1985

12 Д102. Взаимодействие между никелем и лигандными группами — карбонилем, водой и фосфином. Interaction between nickel and the ligand groups carbonyl, water, and phosphine. Blomberg Margareta R. A., Brandemark Ulf B., Siegbahn Per E. M., Mathisen Kirsten Broch, Karlström Gunnar. «J. Phys. Chem.», 1985, 89, № 11: 5th Amer. Conf. Theor. Chem., Grand Teton Nat. Park, Wyo., June 15—20, 1984, 2171—2180 (англ.)

Неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО, методами МК ССП и конфигурац. взаимодействия с оптимизацией геометрии исследовано электронное строение $Ni(CO)_x$, $x=1, 2, 4$ (I—III), $Ni(H_2O)_x$ (IV, V) и $Ni(PH_3)_x$ (VI, VII), $x=1, 2$. Энергии диссоциации лигандов найдены равными 29,9 и —2,1 состояний $^1\Sigma^+$ и $^3\Delta$ для I; 57,1; 86,2; 23,8; 50,2; 13,7 и 41,0 для II—VII соответственно. Приведены равновесная геометрия, распределения электронной плотности, проведен анализ заселенностей. Показано, что на связь в комплексах сильное влияние

$Ni(H_2O)_x$
 $Ni(PH_3)_x$ ($x=1, 2$)

оказывает то, что ряд орбиталей является почти вырожденными, что приводит к очень плохим результатам для относительных энергий в методе ССП. Критич. влияние на связь оказывает распределение электронов в паре гибридных орбиталей ($4s$, $3d_{\sigma}$): в зависимости от влияния лигандов заселенность гибридных орбиталей меняется от 1,27; 0,73 для IV до 1,94; 0,06 для I. При образовании π -связей с лигандами (в I—III, VI, VII) соответствующая разрыхляющая орбиталь всегда сильно заселена. Прочность связи увеличивается в ряду лигандов $\text{PH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{CO}$, что объясняется усилением π -компоненты. Нелинейное увеличение прочности связи при росте x для IV—VII объяснено эффектами sd -гибридизации и квадратичным характером взаимодействия диполь — индуцированный диполь. Библ. 33. В. Л. Лебедев

Ni_2CO

(М.П.)

Х.1986, 19, №21

1985

21 Б1051. Применение метода ЛКГТО- $X\alpha$ к изучению хемосорбции; кластер Ni_2CO . Application of the LCGTO- $X\alpha$ method to chemisorption studies: the cluster Ni_2CO . Jörg H., Rösch N. «Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.», 1985, № 19, 747 (англ.)

С целью исследования хемосорбции СО на Пв $Ni(001)$ и $Ni(111)$ методом ЛКАО- $X\alpha$ в базисе орбиталей гауссова типа (ЛКГТО- $X\alpha$) рассчитано электронное строение кластера Ni_2CO . Определены равновесные длины связей $Ni-C$ и $C-O$, 1,72—1,19 Å соотв. Энергия связи $(Ni_2)-CO$ оценена в 3,48 эВ, что существенно больше энергий хемосорбции 1,13 эВ для $CO/Ni(111)$ и 1,30 эВ для $CO/Ni(001)$. Рассчитанные силовые постоянные (в скобках эксперим. значения) $f_{NiC, NiC} = 3,71$ (2,60), $f_{NiC, CO} = 1,04$ и $f_{CO, CO} = 13,71$ (14,30) мдин/Å. В предположении бесконечно большой массы атомов Ni вычислены частоты колебаний $\omega(Ni-C) = 455$ (380, 400) cm^{-1} , $\omega(C-O) = 1850$ (1870, 1810) cm^{-1} [первое и второе число в скобках соотв. эксперим. данным для систем $CO/Ni(001)$ и $CO/Ni(111)$ соответственно]. И. А. Тополь

1985



спектр. ЯПР.

X. 1986, 19, 48

8 Б1262. Спектры электронного парамагнитного резонанса трех биядерных карбониллов никеля, захваченных в криптоновой матрице: $\text{Ni}_2(\text{CO})_8^+$, $\text{Ni}_2(\text{CO})_7^-$ и $\text{Ni}_2(\text{CO})_6^+$. EPR spectra and structures of three binuclear nickel carbonyls trapped in a krypton matrix: $\text{Ni}_2(\text{CO})_8^+$, $\text{Ni}_2(\text{CO})_7^-$, and $\text{Ni}_2(\text{CO})_6^+$. Morton J. R., Preston K. F. «Inorg. Chem.», 1985, 24, № 21, 3317—3319 (англ.)

В X-диапазоне при 77 К исследованы спектры ЭПР $\text{Ni}(\text{CO})_4$ в криптоновой матрице после γ -облучения (^{60}Co). Анализ эксперим. данных проведен с привлечением методики построения теор. спектров и эксперим. спектров для образцов, обогащенных изотопами ^{61}Ni и ^{13}C . Установлено, что в спектрах наблюдаются сигналы от трех типов парамагн. центров, для к-рых разрешается СТС от нескольких атомов ^{13}C и двух атомов ^{61}Ni . Показано, что эти центры можно идентифицировать как биядерные карбониллы $\text{Ni}_2(\text{CO})_8^+$, $\text{Ni}_2(\text{CO})_7^-$ и $\text{Ni}_2(\text{CO})_6^+$ с двумя, одним и двумя CO-мостиками

соотв. В первых двух неспаренные электроны занимают преимущественно d - и p -орбитали атомов Ni, соотв. В третьем они сильно делокализованы на лиганды.

Ю. В. Ракитин



$Ni(CO)_n$
 $n=1-4$

1986

УДК 19 Б1099. Расчет колебательных спектров карбонил-
лов никеля $Ni(CO)_n$, $n=1-4$, неэмпирическим мето-
дом самосогласованного поля. Ab initio SCF study of
the vibrational spectra of nickel carbonyls $Ni(CO)_n$,
 $n=1-4$. Čár'sky Petr, Dedieu Alain. «Chem.
Phys.», 1986, 103, № 2-3, 265-275 (англ.)

Ограниченным методом Хартри-Фока (ОХФ) выпол-
нены расчеты электронного и геометрич. строения кар-
бониллов никеля $NiCO(^1\Sigma^+, C_{\infty v})$, $Ni(CO)_2(^1\Sigma^+ D_{\infty h})$,
 $Ni(CO)_3(^1A_1', D_{3h})$ и $Ni(CO)_4(T_d, ^1A_1)$. Использован
базис $Ni[13s7p5d]$ с диффузными ф-циями p - и d -типа,
сгруппированный до $[5s3p3d]$, трехэкспонентный для $3d$
и валентно-расщепленный для $4s$ и $4p$ -орбиталей; C, O
 $[9s5p] \rightarrow [3s2p]$. Для сравнения CO и NiCO рассчита-
ны с учетом электронной корреляции в рамках теории
возмущений Меллера-Плессета 2-го порядка (МП/2).
Найдено, что в ОХФ $R(C-O)$ занижено на $\sim 0,01$ Å,
а в МП/2 завышено на $\sim 0,03$ Å. Для всех систем опре-

расчет геом.
структур,
сил. пост., ν

Х. 1986, 19, N 19

делены оптимальная длина связи C—O, колебательные частоты и силовые постоянные; построено силовое поле и проанализированы изотопные сдвиги. Расчеты позволили лишь качественно интерпретировать ИК-спектр $\text{Ni}(\text{CO})_4$, обнаружены также затруднения при отношении частот антисим. вал. кол. Ni—C в $\text{Ni}(\text{CO})_2$ и $\text{Ni}(\text{CO})_3$. Относит. величины изотопных сдвигов и их величины переданы в соответствии с экспериментом.

С. П. Долин



$Ni(CO)_n$

$n=1-4$

(М.А.)

ср. 1986, 18, N 8

1986

В 8 Д112. Неэмпирическое изучение методом ССП колебательных спектров карбониллов никеля $Ni(CO)_n$ ($n=1-4$). Ab initio SCF study of the vibrational spectra of nickel carbonyls $Ni(CO)_n$, $n=1-4$. Carsky Petr, Dedieu Alain. «Chem. Phys.», 1986, 103, № 2-3, 265-275 (англ.)

С помощью метода ССП при использовании расширенного базисного набора из сгруппированных гауссовых функций проведен расчет основного полносимметричного электронного состояния для карбониллов никеля $Ni(CO)_n$ ($n=1-4$). Расчет проведен с оптимизацией равновесной геометрии градиентным методом. Для молекулы $NiCO$ результаты, полученные методом ССП, подтверждены с помощью расчетов по теории возмущений Моллера-Плессета второго порядка. Определены колебательные частоты, для молекул, содержащих различные изотопы углерода и кислорода, а также интенсивности линий в колебательных спектрах. Для молекулы $Ni(CO)_4$ полученные колебательные спектры сравнены с эксперим. данными. Для других молекул на основе расчетов предсказаны колебательные спектры в области валентных колебаний Ni-C и в области деформ. колебаний. Е. Ж.

$Ni(CO)_n$
 $n=1,2,3,4$

[Dm. 23604]

1986

Čer-sky P., Dedieu A.,

моp-
раcет
компа-
нектpа

Chem. Phys., 1986,
103, N 2-3, 265-275.

Ni(CO)₆

DM 29670

1988

В 10 Л168. Колебательные частоты, энергия диссоциации и сродство к электрону карбонила никеля. The vibrational frequencies, the dissociation energy, and the electron affinity of nickel carbonyl. Blomberg Margaret a, Brandemark Ulf, Johansson Jerry, Siegbahn Per, Wennerberg Jan. «J. Chem. Phys.», 1988, 88, № 7, 4324—4333 (англ.)

Проведен теоретич. расчет частот гармонич. колебаний и энергии диссоциации D_e карбонила никеля (I) и его положительных и отрицат. ионов. Обсуждена зависимость величины D_e от корреляций валентных электронов карбонильных групп. Показано, что учет таких корреляций определяет изменение D_e на 17 ккал/моль при оптимальном значении D_e , равном 33 ккал/моль. Отмечено, что присоединение атома Ni вызывает изменение частоты валентного колебания карбонильной группы на 143 см^{-1} , тогда как взаимодействие колебаний связей Ni—C и C—O приводит к изменению частоты на 20 см^{-1} . Установлено подобие величин D_e в I и его ионах. Библ. 40.
И. В. А.

М.А.

Ф. 1988, 18, N 10

$Ni(CO)_x$
($x=1-4$)

М.П.

$Ni-CO$
связь

ср. 1989, № 2

от 31926 1988

2 Д138. Энергия связи $Ni-CO$ в $Ni(CO)_x$ ($x=1-4$). Теоретическое исследование. The $Ni-CO$ binding energy in $Ni(CO)_x$ ($x=1-4$). A theoretical investigation / Blomberg Margareta R. A., Brandemark Ulf B., Siegbahn Per E. M., Wennerberg Jan, Bauschlicher Charles W., Jr. // J. Amer. Chem. Soc.— 1988.— 110, № 20.— С. 6650—6655.— Англ.

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в приближении полного активного пространства с последующим учетом корреляции электронов методом конфигурац. взаимодействия или связанного парного функционала исследовано электронное строение карбониллов $Ni(CO)_x$, $x=1-4$. Использованы большие базисы гауссовых ф-ций с включением поляризационных ф-ций. Энергии связи первой, второй и т. д. групп CO в $Ni(CO)_4$ найдены равными 30 ккал/моль (эксперим. значение 29), 29 (54), 36 (13) и 24 (25). Полная энергия связи равна 120 ккал/моль (эксперим. значение 120 или 140). Вы-

сказано предположение в неточности эксперим. определения энергий связи групп CO. Адекватность метода подтверждена успешным расчетом сдвига частоты колебания C—O для $\text{Ni}(\text{CO})_2$. Отмечено, что важный вклад в сдвиг частоты вносит взаимодействие между двумя лигандами CO.

В. Л. Лебедев

$\text{Ni} + \text{CO}_2$

1988

Mascetti J.,

Tranquille M.

лк
пример

J. Phys. Chem., 1988,
92, N 8, 2177-2184.

(cur. $\text{Ti} + \text{CO}_2$; III)

Ni(CO)

am. 33715

1989

Schnöckel H.,

u.n.

Kem. Kozl. 1989, 70,
N 2, 213-236.

1991

$Ni(CO)_x$
($x=1-4$)

9 Д106. Энергии и длины связей в $Ni(CO)_x$, $x=1-4$. Применение теории связанных кластеров. Binding energies and bond distances of $Ni(CO)_x$, $x=1-4$. An application of coupled-cluster theory / Blomberg Margareta R. A., Siegbahn Per E. M., Lee Timothy J., Rendell Alistair P., Rice Julia E. // J. Chem. Phys.— 1991. — 95, № 8.— С. 5898—5905.— Англ.

Метод связанных кластеров с включением одно-, двух- и трехкратных возбуждений применен для расчета энергий и длин связей металл—лиганд в комплексах $Ni(CO)_x$ ($x=1-4$). Полученные результаты согласуются с данными, рассчитанными в приближении функционала связанных пар. Показано, что вклад трехкратных возбуждений в энергии связей велик: от 15 ккал/моль для $x=1$ до 30 ккал/моль для $x=4$. Для комплекса с $x=4$ рассчитанная энергия связи 125 ккал/моль и рассчитанная длина связи 3,46 a_0 .

М.Л.

ср. 1992, № 9.

Ni (CO)₂

1991

Blomberg Margareta R. A.,
Seigbahn Per E. M., et al.,

u. n.

J. Chem. Phys. 1991,
95, N 8, 5898 - 5905.

(all NiCO; ● III)

$Ni_3(CO)_6$

М.П.

Х. 1993, № 4.

4 Б1031. Химическая связь в кластерах карбониллов никеля малого, среднего и большого размера. Chemical bonding in low-, medium- and high-nuclearity nickel carbonyl clusters /Pacchioni G anfranco, Lutz Ackermann, Notker Rösch /Gazz. chim. ital. —1992. —122, № 6. —С. 205—214. —Англ.

Исследована электронная структура нейтр. и отрицательно заряженных карбонилированных кластеров никеля $Ni_3(CO)_6$, $Ni_4(CO)_{12}$, $Ni_6(CO)_{12}$, $Ni_8(CO)_8(PH)_6$, $Ni_8C(CO)_{16}$, $Ni_9(CO)_{18}$, $Ni_{10}Ge(CO)_{20}$, $Ni_{32}C_6(CO)_{48}$ и $Ni_{44}(CO)_{48}$. Расчеты проведены методом локальной спиновой плотности в приближении линейной комбинации орбиталей гауссова типа. Найдено, что для относительно небольших кластеров с числом атомов металла до 10—12 влияние лигандов СО проявляется в глубокой модификации геометрич. конфигурации атомов Ni и изменении природы связи металл — металл. Для кластеров большого размера, содержащих внутр. атомы Ni (таких, как $Ni_{44}(CO)_{48}$, металлич. характер сохраняется для внутр. атомов и утрачивается для поверхн. атомов Ni. Проанализирован механизм образования связи в рассматриваемых кластерах на основе существующих теорий связи в кластерах переходных металлов. Библ. 36.

А. А. Сафонов

$Ni(CO)_n^-$
 $n=2, 3$ Sunderlin L.S.,
Wang Dingren, et al.

1992

$D_0(Fe-CO)$ J. Am. Chem. Soc.
1992, 114 (8), 2788-96.

(see $Fe(CO)_n^-$, III)

Ni^+OCO

1994

№ 16 Б1178. Энергия связи $Ni^+ \cdot CO_2$. The binding energy of $Ni^+ \cdot CO_2$ / Asher R. L., Bellert D., Buthelezi T., Werasekera G., Brucat P. J. // Chem. Phys. Lett. — 1994 — 228, № 4—5 — С. 390—392 — Англ.

Методом спектроскопии резонансной фотодиссоциации исследованы охлажденные в струе комплексы Ni^+OCO . По границе обрыва спектра фотофрагментации при 17100 см^{-1} определена величина порога диссоциации Ni^+OCO на Ni^+ и CO_2 , $1,08 \pm 0,01$ эВ. Результаты сравниваются с данными по комплексам Fe^+OCO , Co^+OCO , $CrAr^+$, CrN_2^+ . В. М. Ковба

(De)

X. 1995, N 16

$\text{Ni}^+ \text{CO}_2$

1994

/ 121: 286898n The binding energy of $\text{Ni}^+ \cdot \text{CO}_2$. Asher, R. L.; Bellert, D.; Buthelezi, T.; Weerasekera, G.; Brucat, P. J. (Department of Chemistry and Center for Chemical Physics, University of Florida, Gainesville, FL 32611 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1994, 228(4-5), 390-2 (Eng). The internally cold, gas-phase electrostatic complex of Ni^+ with a single carbon dioxide mol., $\text{Ni}^+ \cdot \text{OCO}$, is obsd. by resonant photodissocn. spectroscopy with visible light. Sharp bound-bound optical absorptions are detected via predissocn. into Ni^+ and CO_2 fragments. A cutoff in the photofragmentation is obsd. below 17100 cm^{-1} and this represents the threshold for dissocn. into the lowest quartet pathway. This places the binding energy of the $\text{Ni}^+ \cdot \text{OCO}$ complex at $1.08 \pm 0.01 \text{ eV}$ with respect to ground state Ni^+ and CO_2 .

Нелуе
Св.су
Фомоглиц-
Снежно-к.

С.А. 1994, 121, N 24

1994

1994

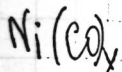
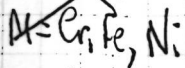
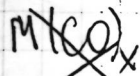
Ni^+CO_2
 энергия связи
 равна 1.08 ± 0.08 эВ
 по спектрам
 К-рентг. конф. Ni^+ и CO_2

Asher R.L., Bellert D.,
 Buthelezi T., Weerasekera G.,
 Brucart P.J.

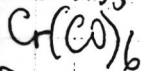
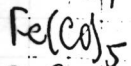
Chem. Phys. Lett, 1994, 228, 390-392.

The binding energy of Ni^+CO_2 .

(резонансная фотодиссоциационная спектроскопия).



$x = 1 \div 4$



D_0 и τ

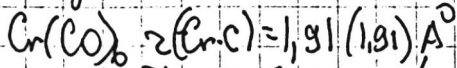
теор. расч.

Peterson B.J., Roos B.O.

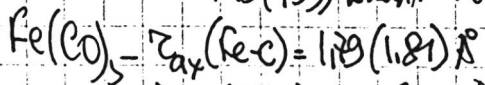
Pierloot K.

J. Chem. Phys. 1994, 101, 58, 6810-21.

A theoretical study of the chemical bonding in $M(CO)_x$ ($M = Cr, Fe$ and Ni)

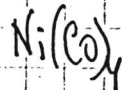


$D_0 = 148(153) \text{ ккал/моль}$



$\tau_{eq}(Fe-C) = 1.80(1.83) \text{ \AA}$

$D_0 = 133(137) \text{ ккал/моль}$



$\tau(Ni-C) = 1.83(1.83) \text{ \AA}$

$D_0 = 139(138) \text{ ккал/моль}$

$Ni(CO)_x$ 1994
 $x = 1 \div 4$

} parcz. fume
best. coef.

Ni(CO)₄ CO

(OM-37955)

1995

Dapnick L., Pider H.,
et al.

(De)
neop.
parum

Chem. Mus. Lett.,
1995, 242, 521-526

$Ni^+(CO_2)$

1995

Heinemann Ch.,
Schwarz J. et al.

спектр
связи,
структура.

Chem. Phys. Lett.
1995, 247 (4, 5, 6),
611-13.

(ср. $Ni^+(N_2O)$; III)

1996

$Ni_n CO_m^-$

129: 195157u The chemical bond of CO to small "metal" particles: photoelectron spectra of Ni, Pd and Pt clusters reacted with CO. Icking-Konert, G. Schulze; Handschuh, H.; Gantefor, G.; Eberhardt, W. (Forschungszentrum Julich, Institut für Festkörperforschung, 52425 Julich, Germany). *Front. Sci. Ser.* 1996, 16(Structures and Dynamics of Clusters), 145-154 (Eng), Universal Academy Press, Inc.. Photoelectron spectra of mass-selected neg. charged bare Ni_n^- , Pd_n^- and Pt_n^- clusters are compared with the spectra of $Ni_n CO_m^-$, $Pd_n CO_m^-$ and $Pt_n CO_m^-$ clusters. The spectra show strong variations with both the no. of metal atoms as well as the no. of CO ligands. In the case of Pt the spectra indicate, that satn. is due to the change in the configurations of the atoms from d^9 to d^{10} . This is in contrast to surface adsorption, where satn. is a geometric effect. The vibrational frequencies of the neutral electronic ground states are almost identical with ones of CO bound to the corresponding metal surfaces. Differences in the spectra of the bare and reacted clusters of the 3 metals are explained by the degree of localization of the metal 3d, 4d and 5d orbitals.

(crekmp)



(75)

$Pd_n CO_m^-$



$Pt_n CO_m^-$ (crekmp)

C.A. 1998, 128, N15 Ni_n^- , Pd_n^- , Pt_n^- (pomom. crekmp)

Ni(CO₂)

OT 39854

1997

126: 177151w CO₂ Coordination to Nickel Atoms: Matrix Isolation and Density Functional Studies. Galan, F.; Fouassier, M.; Tranquille, M.; Mascetti, J.; Papai, I. (Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline, Université Bordeaux I, 33405 Talence, Fr.). *J. Phys. Chem. A* 1997, 101(14), 2626-2633 (Eng), American Chemical Society. The interaction of the CO₂ mol. with nickel atoms was studied by using matrix isolation spectroscopy and d. functional theory. In argon dil. matrixes, no reaction occurs, even after annealing the deposit. In neat CO₂ matrixes, it is shown that carbon dioxide forms a 1:1 complex with nickel which is characterized by its UV-visible and FTIR absorptions, including isotopically labeled species. Theory predicts the side-on coordination mode to be the most stable. The binding energy of the side-on Ni(CO₂) complex is estd. to be 18 kcal/mol. The calcd. OCO angle is 145°, which is quite a large value compared to those encountered in other known CO₂ complexes. In dinitrogen matrixes, the yield of CO₂ complexation is considerably enhanced relative to that in argon dil. and neat CO₂ matrixes, which is attributed to the formation of unsatd. Ni-(N₂)_n complexes prior to CO₂ coordination. The CO₂ binding energies calcd. for the Ni(CO₂)(N₂)_n (n = 1, 2) complexes (resp. 32 and 4 kcal/mol) suggest that CO₂ probably coordinates to the Ni(N₂) complex. This is a very interesting result, owing to the fact that CO₂ does not react with nickel atoms in dil. argon matrixes.

UK & team -
MUSE, emp. for
freemove corp

C. A. 1997, 126, N 13

$Ni\pi CO$
 $\lambda = 1.5$

(Om. 39193)

1997

Ramón M. Losa, Patricia
Fadrinol et al.,

Электрон.
сп-ра,
неоп.
рачен

Internat. J. Quantum
Chem., 1997, 65, 919-928

Ni⁺-OCO

DM. 38995

1997

reomprue,
Do,
meop-
pavem

So deep M⁺ and V. Bran-
chadell, et al.,

J. Phys. Chem. A 1997,
101, 7854-59.

$\text{Ni}^+ \text{CO}_2$

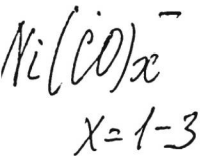
1998

Fan, Hong-Jun; et al.,

ab initio
расчет
сmp- μ
и
стабильн.

Chem. Res. Chin. Univ.
1998, 14 (2), 188-193

(calc. $\text{Sc}^+ \bullet \text{CO}_2$; III)



1998

UK B Mampue
3e

129: 348595n Matrix Infrared Spectra and Density Functional Calculations of $\text{Ni}(\text{CO})_x^-$, $x = 1-3$. Zhou, Mingfei; Andrews, Lester (Department of Chemistry, University of Virginia, Charlottesville, VA 22901 USA). *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120(44), 11499-11503 (Eng), American Chemical Society. Laser-ablated Ni atoms and electrons react with CO in excess Ar during condensation to form $\text{Ni}(\text{CO})_{1-4}$ and $\text{Ni}(\text{CO})_{1-3}^-$. Matrix IR spectra of the neutral complexes with $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, and $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ substitution are in agreement with earlier reports with thermal Ni atoms. New absorptions at 1847.0, 1801.7, and 1858.8 cm^{-1} exhibit isotopic spectra in excellent agreement with DFT calcs. for $\text{Ni}(\text{CO})_{1-3}^-$. An expt. doped with the CCl_4 electron-trapping mol. gave the same $\text{Ni}(\text{CO})_{1-4}$ spectrum without the corresponding anions, which strongly supports this identification of the mol. anions.

C.A. 1998, 129, N26

$Ni^+ CO_2$

1999

Fan, Hong-Zhen; et al;

стр-ра,
стабильн.,
теорет.
расчет

Chem. Phys. Lett.,
1999, 300 (3,4) 357-358.

(all $Sc^+ CO_2$,  III)

F: Ni(CO)₂

P: 3

131:162722 Infrared spectrum and structure of
Ni(CO)₂. A matrix isolation DFT study.

Manceron, L.; Alikhani, M. E. (LADIR/Equipe
de Spectrochimie Moleculaire, Universite Pierre et
Marie Curie, CNRS UMR, Paris 75252, Fr. Chem.
Phys., 244(2-3), 215-226 (English) 1999 The IR
spectrum of Ni dicarbonyl, Ni(CO)₂, a
coordinatively unsatd. species produced by the
cocondensation of ground state Ni atoms with CO m
isolated in solid Ar at low temp., was restudied.
New data concerning tw overtones, combinations and
fundamentals in the near-, mid- and far-IR re led
to assignments of seven out of nine fundamental

vibrations. These data unambiguously show that the structure of the $\text{Ni}(\text{CO})_2$ is bent, not linear, as previously thought. D. functional calculations of the geometrical, electronic vibrational properties of $\text{Ni}(\text{CO})_2$ are presented and compared to the experimental values. Comparison of the evolution of the Ni-C force constants and binding energies in NiCO and $\text{Ni}(\text{CO})_2$ is also presented.

ONiCO-

[Dm. 39687]

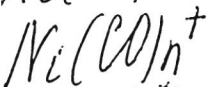
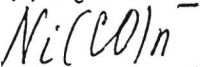
1999

Mingde Zhou et al.,

J. Phys. Chem. 1999,

A103, 2013-23

(UK
Cinepp)



$n=1-3$

uk & sample

be

(+2) Δ

C.A. 2000, 133, 11

(Ow. 40602)

2000

133: 10377g Reactions of Laser-Ablated Ni, Pd, and Pt Atoms with Carbon Monoxide: Matrix Infrared Spectra and Density Functional Calculations on $\text{M}(\text{CO})_n$ ($n = 1-4$), $\text{M}(\text{CO})_n^-$ ($n = 1-3$), and $\text{M}(\text{CO})_n^+$ ($n = 1-2$), ($\text{M} = \text{Ni, Pd, Pt}$). Liang, Binyong; Zhou, Mingfei; Andrews, Lester (Department of Chemistry, University of Virginia, Charlottesville, VA 22901 USA). *J. Phys. Chem. A* 2000, 104(17), 3905-3914 (Eng), American Chemical Society. Laser-ablated Ni, Pd, and Pt atoms were reacted with CO mols. followed by condensation in excess Ne at 4 K. Besides the neutral metal carbonyl species, metal carbonyl anions $[\text{M}(\text{CO})_n^-]$ ($n = 1-3$) and $[\text{Ni}(\text{CO})_n^+]$ ($n = 1-4$), $\text{Pd}(\text{CO})_n^+$ ($n = 1, 2$), and $\text{Pt}(\text{CO})_n^+$ ($n = 1-3$) were produced and identified. Doping with the CCl_4 electron trap increases cation and decreases anion absorptions and confirms the identification of the ionic species. The excellent agreement between obsd. bands and frequencies and isotopic frequency ratios from the DFT calcs. supports the vibrational assignments and the identification of these metal carbonyl complexes.

