

B-C-H

V-4640

B₃CH, B₃CD, B₃CF, B₃Cl, B₃Br, B₃CJ (✓) 1948

Rosser S.E., Cleveland F.F.,

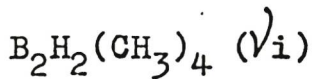
Phys. Rev., 1948, 75, 333

J

CA, 1950, 44, 6269i

V 5071

1951



Rice B., Barredo J.M.G., Young T.F.

J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 2306-7

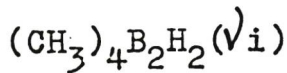
Raman spectrum of tetramethyldiborane. Apparatus for the production of Raman spectra at low temperature.

CA., 1951, 7433d

J

V 5072

1952



Rice B., Young T.F., Barredo J.M.G.

Anales real soc. espan. fis y quim., 1952, 48F
191-2

Evidence for the bridged structure of tetra-
methyldiborane

CA., 1953, 5798e

J



BCH_3^+ (A.P.)

1956

BP-V-534

Law R.W., Margrave J.L.

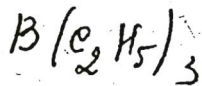
J.Chem.Phys., 1956, 25, N 5,
1086-1087 (англ.)

Масс-спектрометрические потенциалы
появления положительных осколочных ионов
из BF_3 , $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{HB}(\text{OCH}_3)_2$.

РХ., 1957, N 13,
43703

u

Есть ф. и



Bp - 537 - V

1956

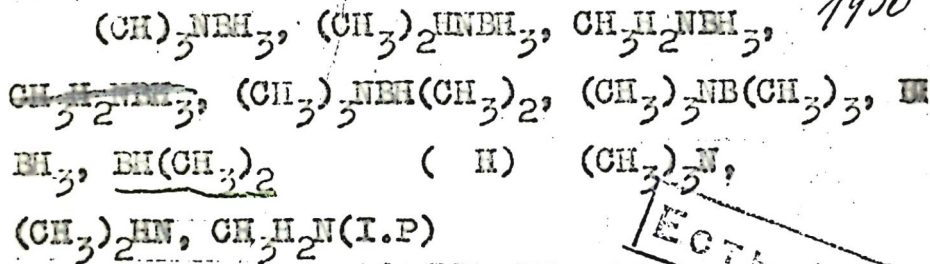
R. W. Low, J. L. Margrave,
J. Chem. Phys. 25, 1086

Масс-спектрометрические потенциалы
повышения потенциалов
для BF_3 , BCl_3 , $B(CH_3)_3$, $B(C_2H_5)_3$,
 $B(OCH_3)_3$ и $HB(OCH_3)_2$

8307

Bp-8307-IV 5

V 4297
1956



McGoy R.E., Bauer S.H.

J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, N 10,
2061-65

Энергетика боранов...

BC_2H_7

ЕСТЬ Ф.И.

1958

V 5060

$(C_2H_5)_3B$ (VI)

Lehmann W.J., Wilson C.O., Shapiro I.
J.Chem. Phys., 1958, 28, N 5, 781-84

Характеристические частоты триэтил-
бора

РЖХ., 1959, N 4, 10773

J



В-содержащий
Спектры

1958

Shapiro J., Wilson C. O., Lehmann W. J.,

J. Chem. Phys., 1958, 29, 237.

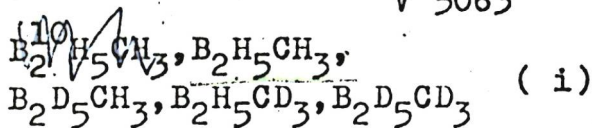
В-Н
характер.
газот

Характеристические В-Н ва-
лентные газоты в алкили-
соединениях.

6Б395. Инфракрасные спектры алкилдиборанов. II. Моноэтилдибораны. Lehmann Walter J., Wilson Charles O., Jr, Shapiro I. Infrared spectra of alkylidiboranes. II. Monoethyldiboranes. «J. Chem. Phys.», 1960, 32, № 6, 1786—1790 (англ.).—Исследованы спектры поглощения 5 изотопич. производных моноэтилдиборана $C_2H_5B_2^{10}H_5$, $C_2H_5B_2H_5$, $C_2H_5B_2D_5$, $C_2D_5B_2H_5$ и $C_2D_5B_2D_5$ в газообразном состоянии в области $650-5000\text{ см}^{-1}$ и дано отнесение наблюдавшихся полос. Выполнено измерение давления паров $C_2H_5B_2H_5$ и найдено, что в интервале от -110 до -58° оно описывается уравнением $\lg p (\text{мм рт. ст.}) = -883,25/T + 0,011376 \cdot T + 3,2343$, где T выражено в $^\circ K$. Сообщение I см. реф. 6Б126. В. Юнгман

V 5063

1960



Lehmann W., Wilson C.O., Shapiro I.

J.Chem. Phys., 1960, 32, N 4, 1088-93

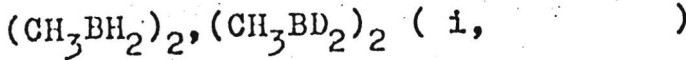
Инфракрасные спектры алкилдиборанов
I. Монометилдибораны.

PJX., 1961, 6B126

J

V 5065 - ВФ.

1960



Lehmann W.J., Wilson C.O., Shapiro I.

J.Chem. Phys., 1960, 33, N 2, 590-597

Инфракрасные спектры алкилдиборанов.

III. 1,2-диметил- и 1,2-диэтилдибораны.

PJX., 1961, 16B92
J

есть. Ф. И. F

V4350

1960

I. (B_2H_6 , B_5H_8I , B_5H_9 , $B_{10}H_{14}$, $B_{10}H_{13}C_2H_5$)

Margrave J.L.

J.Chem. Phys., 1960, 32, N 6, 1889

Потенциалы ионизации B_5H_9 , B_5H_8I , $B_{10}H_{14}$, $B_{10}H_{13}C_2H_5$
полученные методом электронного удара.

РЖХ., 1961, 3Б125

J

F

Соединения
В

W. J. Lehmann, J. Shapiro

V-5062 1961

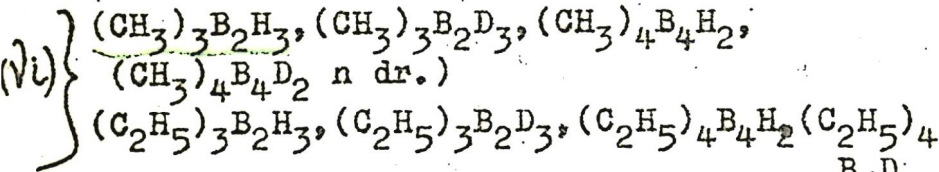
Spectrochim Acta, 1961, 17, N 4, 396-411

Характеристические спектры алкилборанов.

Изучены инфракрасные спектры различных метил и ~~этил~~ этил-
боранов. Особое внимание уделено характеристическим
спектрам, которые представляют аналитический интерес.

BP-7017-V; V 5069

1961



Lehmann W.J., Wilson C.O., Jr, Shapiro I.

J.Chem. Phys., 1961, 34, N 3, 783-92

Infrared spectra of alkyldisoranes. V. Tri- and tetramethyl and ethyldiboranes.

PJX., 1962, 14B94
J.

V4357

1963

$B(C_2H_5)_3$ (Hf); B_2H_6 (Hf); $BH(C_2H_5)_2$; $BH_2(C_2H_5)$
Pope A.E., Skinner H.A.

J.Chem. Soc., 1963, July, 3704-3712

Thermochemistry of organoboron compounds. Part
VIII The heats of reaction of diboran with
ethylene, isobutene, butadiene, and isoprene.

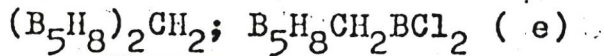
PJX, 1964, 18B37

F

G1.

ecmb cp-12

BP-V 5077 ; BP-7034-V 1964



Altwick E.R., Ryschkewitsch G.E., Garrett
Sisler H.H.;

Inorgan. Chem., 1964, 3, N 3, 454-55

The compounds $(B_5H_8)_2CH_2$ and $B_5H_8CH_2BCl_2$

PJX., 1965, 5B22

J

F

V 5074

1964

$C_2B_5H_7$ (Σ_{x-y} , вращающ. ност.)

Beaudet R.A., Poynter R.L.

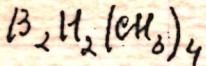
J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, N 6, 1258-59

The structure of $C_2B_5H_7$.

PJX., 1965, 7B213

J

1964



Caroll B. L.
Diss. Abstr. 24, 10, 4003

Изучение электронной дифракции
на диборане и алкилборанах

III B_2H_6

$C_2B_5H_7$
cphksgg

1964

The structure of $C_2B_5H_7$. Robert E. Braudet and Robert L. Poynter (California Inst. of Technol., Pasadena). *J. Am.*

Chem. Soc. 86(6), 1258-9(1964). A pure rotational spectrum analysis of the 5 isotopic carboranes of $C_2B_5H_7$ shows that the mol. has 2 nonadjacent C atoms in the pentagonal base of a pentagonal bipyramid. BDJN

C. A. 1964 61 NC 6533 h.

B-C
Vibration
(v.)

1964

5899

THE VIBRATIONAL SPECTRA OF n-PROPYL
DERIVATIVES OF BORINE. I. THE INFRA-RED AND
RAMAN SPECTRA OF TRI-n-PROPYL BORINE. M. G. H.
Wallbridge (Univ. of Sheffield, Eng.). Spectrochim. Acta,
20: 1829-33(Dec. 1964).

The infrared and Raman spectra of isotopically normal tri-n-propyl borine were recorded over the ranges 4000 to 400 and 4000 to 200 cm^{-1} respectively. The infrared spectrum of the compound enriched in the ^{10}B isotope was also recorded. Various assignments of bands were made, and in particular the B-C asymmetric stretching frequency was corrected and re-assigned. (auth)

NSA. 1965.19.4

V-5278

1965

C₂B₅H₇

м. - в.
спектр

3 Д362. Микроволновый спектр, структура и дипольный момент 2,4-дикарбогептаборана(7). Beaude R. A., Poynter R. L. Microwave spectrum, structure, and dipole moment of 2,4-dicarbheptaborane(7). «J. Chem. Phys.», 1965, 43, № 7, 2166—2170 (англ.)

С помощью спектрографа со штарковской модуляцией исследованы микроволн. спектры изотопич. комбинаций молекулы C₂B₅H₇ (содержащих B¹⁰, B¹¹, C¹³), в диапазоне 8—40 ГГц при т-ре сухого льда и давлении 10—30 μ. Молекула представлена сплюснутым ротатором с правилами отбора α-типа. Координаты атомов В и С, определенные из вращательных констант, показывают, что молекула представляет собой пятиугольную бипирамиду. Дипольный момент, определенный по нескольким J = 3 ← 2 переходам, направлен вдоль оси А и равен 1,33 ± ± 0,03 ед. Дебая. Библ. 11 назв. Б. Неуймин

ф. 1966. 3л

B(CH₃)₂

1965
i Д184. Метод наименьших квадратов для определения структуры молекул газа непосредственно по интенсивностям дифрагирующих электронов. Bartell L. S., Kohl D. A., Carroll B. L., Gavin R. M., Jr. Least-squares determination of structures of gas molecules directly from electron-diffraction intensities. «J. Chem. Phys.», 1965, 42, № 9, 3079—3084 (англ.)

Для интерпретации данных по дифракции электронов разработан новый метод наименьших квадратов, основанный на сравнении полных эксперим. интенсивностей (И) с вычисленными И. Он отличается от всех опубликованных ранее тем, что в нем прямо используются измеренные величины вместо обычных «приведенных И», получаемых субъективно из сглаживаемых от руки данных. Обсуждаются возможности нового метода. Представлены результаты по определению структуры B(CH₃)₂

1605-1-5041
399-1-168

ф. 1966. 18

цис $\text{CH}_3\text{BH}_2\text{BH}_2\text{CH}_3$

В90-5225-V

1965

цис-

$\text{CH}_3\text{DBD}_2\text{BDCH}_3$

6 Д149. Расчет и интерпретация колебательных спектров диборановых соединений. II. Цис- и транс-1,2-диметилзамещенные диборана и их дейтерозамещенные. Капшталъ В. Н., Свердлов Л. М. «Ж. физ. химии», 1965, 39, № 9, 2193—2197

ИК-спектр

У:

Произведен расчет частот и форм норм. колебаний и дана интерпретация ИК-спектров молекул цис- и транс-1,2-диметилзамещенных диборана и их дейтерозамещенных. Установлены характеристич. частоты цис-1,2-диметилдиборана и цис- $\text{CH}_3\text{DBD}_2\text{BDCH}_3$. Ч. I см. РЖФиз, 1964, 2Д73.

ф. 1966. 60

Физ. 1

539.12.01

Suzuki M.

Corrections to the octuplet spurion in the nonleptonic decays of the hyperons.

Phys. Rev., 1965, 137, N 6B, 1602—1604.

Поправки к октуплетному шпурionу в нелептонных распадах гиперонов. Библиогр. 14 назв.

1965
V-5518.

CB₅H₇ (stryktyra, i)

Ohak T., Drake R., Dunks G.,

J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, N11, 2505.

Unocarbahexaborane (7).

RX., 1966, 10536.

J.

A-825

1965

Vi, ze, снов. ност.

(Камменет тина
 $X_3 \underline{Z} - NR_3$, где
 $\underline{Z} = B, Al$
 $X = H, F, Cl, Br, \overset{CH_3}{\text{I}}$ и $R = H, \underline{CH_3}$)

Sawodny W., Goubeau F.,

Z. phys. Chem. (BRD), 1965, 44, 227-241

Proc. 1966, 28 161

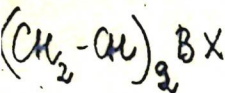
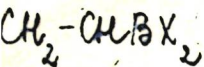
10

11 Б42. Электронографическое исследование строения молекулы карборана $B_{10}C_2H_{12}$ в парах. Вилков Л. В., Мاستрюков В. С., Акишин П. А., Жигач А. Ф. «Ж. структурн. химии», 1965, 6, № 3, 447—449.

Проведено электронографич. исследование карборана $B_{10}C_2H_{12}$ в газовой фазе. Расшифровка произведена методом радиального распределения. Основным структурным фрагментом молекулы выбраны пятиугольные пирамиды из атомов В, соединенные по ребру основания. Предположено, что водородные мостики отсутствуют и имеются только концевые связи В—Н. Найдено, что расстояние (В—В) (ср.) $1,76 \pm 0,01$ А, а поворот пирамид из атомов В до расстояния B_5-B_{10} $1,77 \pm 0,05$ А. Сделать выбор между 2 моделями карборана — икосаэдром и «корзинкой» — на основании имеющихся электронографич. данных трудно. Икосаэдрич. структура скелета с расстояниями В—С $1,75 \pm 0,05$ А и С—С $1,70 \pm 0,1$ А найдена для молекулы диметилкарборана $B_{10}H_{10}(CCH_3)_2$.
Е. Брюхова

В₁₀С₂Н₁₂
С. Г. Жигач

Х. 1966. 11



10 Д80. Расчет π -электронных структур винилборидов методом свободных электронов. Armstrong D. R., Perkins P. G. Calculation of the π -electronic structures of vinyl boron compounds by the free-electron method. «Theoret. chim. acta», 1966, 4, № 1, 69—84 (англ.; рез. нем., франц.)

В рамках простейшей модели свободных электронов произведен расчет спектральных характеристик двух соединений бора с замещенными углеводородами $\text{CH}_2-\text{CHBX}_2$, $(\text{CH}_2-\text{CH})_2\text{BX}$. Согласно с экспериментом может быть достигнуто только при учете взаимодействия электронов, которое было рассмотрено по методу Ольшевского (РЖФиз, 1956, № 7, 193031).

М. Местечкин

$(\text{CH}_3)_2\text{NB-BN}_3$ (I)

B9-V-5224

1966

$(\text{CH}_3)_2\text{NB} -$
 $- \text{BN} (\text{CH}_3)_2$ (II)

10 Д119. Расчет и интерпретация колебательных спектров диборановых соединений. III. 1,1-диметилдиборан и тетраметилдиборан. Капштадь В. Н. «Ж. физ. химии», 1966, 40, № 4, 945—949

Произведен расчет и дана интерпретация колебательных спектров 1,1-диметилдиборана и тетраметилдиборана. Установлены характеристич. частоты рассмотренных молекул. Использование единой системы силовых коэф. при расчетах дейтеро- и алкилзамещенных диборана и получение на их основе достаточно удовлетворительных результатов свидетельствует в пользу правильности выбора силовых коэффициентов. Ч. II см. РЖФиз, 1966, 6Д149.

колебатель.
спектры
 ν_i, τ_i

ф. 1966. 102

$\text{CH}_3\text{B}_2\text{H}_5$

V-M-1813

1966

ν_i

50525h Calculation and interpretation of vibrational spectra of diborane compounds. IV. Monomethyldiborane, its deuterio derivatives, and trimethyldiborane. V. N. Kapshtal and L. M. Sverdlov (Polytech. Inst., Saratov). *Zh. Fiz. Khim.* 40(11), 2818-22(1966)(Russ); cf. *CA* 65, 3703h. Vibrational spectra of MeB_2H_5 , $\text{CD}_3\text{B}_2\text{H}_5$, MeB_2D_5 , $\text{CD}_3\text{B}_2\text{D}_5$, and $(\text{CD}_3)_3\text{B}_2\text{H}_5$ were calcd. by the Mayan method. For the B-Me the following frequencies are characteristic: ~ 2950 , ~ 2850 , ~ 1435 , and ~ 1335 cm^{-1} for $[q^-(\text{C-H})]$, $[q^+(\text{C-H})]$, $[\alpha^-(\text{HCH})]$, and $[\alpha^+(\text{HCH})]$, resp. For the BH_2B ring: ~ 2050 , ~ 1920 , ~ 1600 cm^{-1} (valence vibration frequencies of the B-H bridge bond); ~ 340 cm^{-1} (frequency corresponding to the bend in the ring); the ~ 1530 , ~ 1435 , and ~ 1190 - cm^{-1} frequencies (valence vibration frequencies of the B-D bond); and ~ 260 cm^{-1} (corresponding to the bend in the BD_2B ring) are characteristic for the BD_2B ring.
GPJR

+4

C.A. 1967. 66. 12

2

$\text{CH}_3\text{B}_2\text{H}_5$

V-M-1873

1966

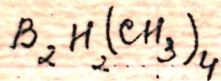
8 Б137. Расчет и интерпретация колебательных спектров диборановых соединений. IV. Монометилдиборан, его дейтерозамещенные и триметилдиборан. Кап-шталъ В. Н., Свердлов Л. М. «Ж. физ. химии», 1966, 40, № 11, 2818—2822

На основе использования единой системы силовых коэф. диборана и алкилзамещенных диборана произведен расчет и дана интерпретация колебательных спектров молекул $\text{CH}_3\text{B}_2\text{H}_5$, $\text{CD}_3\text{B}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{B}_2\text{D}_5$, $\text{CD}_3\text{B}_2\text{D}_5$ и $(\text{CH}_3)_3\text{B}_2\text{H}_3$. Установлены характеристич. частоты этих молекул. Сообщ. III см. РЖХим, 1966, 17Б114.

Реферат авторов

X. 1967. 8

77



Kato Hiroshi et al.

1966

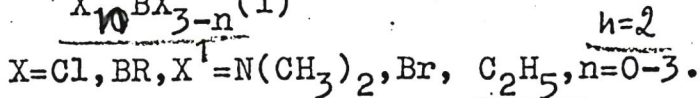
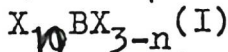
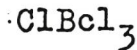
Bull. Chem. Soc. Japan 39, 27,
1377.

Электронное строение иридов,
гадолиний и анион бор-а
и анионин. II Размеры.

III B₂H₆

A-823

1966



$n=2$

Lappert M.F., Pedlez J.B., Riley R.N.K,
Tweedale A.,

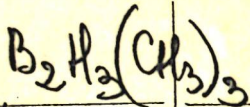
Chem. Commun., 1966, (21), 788-9.

Innization potentials and electronic spectra
of halo and aminoboranes, and a study of
some redistribution reactions.

J, F

CA, 1967, 66, N8, 33263d.

1966



(Curep)

33271e The ultraviolet spectrum of trimethylborane and the ethylene problem. B. G. Ramsey (Univ. of Akron, Akron, Ohio). *J. Phys. Chem.* 70(12)k 4097-8(1966)(Eng). In the uv spectrum of trimethylborane between 4000 and 1770 Å. there were 2 band systems at energies lower than the Rydberg transitions observed for CH_4 . At 1770 Å. the hyperconjugative $n_B \leftarrow \pi_{CH}$ transition occurred in which an electron was promoted from a C-H bond to the empty p_z orbital of B. The transition energy was ~ 7 ev. Between 2250 and 1950 Å. the weak bands can be assigned probably to $N_B \leftarrow \sigma_{B-C}$ transitions. A consequence of this result is the possible assignment of the weak transitions at 2140 and 2160 Å. in the methyl radical spectrum to an $N_C \leftarrow \sigma_{CH}$ transition and the expectation of such a transition with iso-electronic carbonium ions.

DWJN

C.A. 1967. 66. 8

Триметил
боран

УФ-спектр

1966

12 Б130. Ультрафиолетовый спектр триметилборана и проблема этилена. Ramsey B. G. The ultraviolet spectrum of trimethylborane and the ethylene problem. «J. Phys. Chem.», 1966, 70, № 12, 4097—4098 (англ.)

Исследован спектр поглощения триметилборана в области 400—1700 Å, где обнаружены 2 различные системы полос, которые не могут быть интерпретированы как аналоги ридберговских серий для метана. Начало коротковолнового поглощения [$\lambda_{\text{макс.}} \approx 1750 \text{ Å}$] приписано переходу $n_B \leftarrow \pi_{CH}$, при котором электрон перемещается с σ -связи C-H на заполненную p_c -орбиту бора. Расчеты на основе модели с переносом заряда и модели гетероатома для метильной группы, как донора пары электронов, дают одинаковые значения энергии соответствующего перехода $\sim 7 \text{ эв}$. Слабые полосы поглощения в области 2250—1950 Å, видимо, могут быть отнесены $n_B \rightarrow \sigma_{B-C}$ -переходам в триметилборане.

В. Дианов-Клоков

Х. 1967. 12.

$B_{10}C_2H_{12}$

V-5414

1966

Сирятская

50011n Electron diffraction study of the neocarborane molecule. L. V. Vilkov, V. S. Mastryukov, A. F. Zhigach, and V. N. Siryatskaya (M. V. Lomonosov State Univ., Moscow). *Zh. Strukt. Khim.* 7(6), 883-5(1966)(Russ); cf. CA 59, 8218b. The structure of $B_{10}C_2H_{12}$ in the vapor state was detd. by the electron diffraction method (*loc. cit.*). The exptl. data satisfied a regular icosahedron model in which the C atoms are in the meta position. GBJR

C.A. 1967. 66.12

$B_{10}C_2H_{12}$

V-5414

1966

1) 19 Б84. Электронографическое исследование молекулы неокарборана. Вилков Л. В., Мاستрюков В. С., Жигач А. Ф., Сиряцкая В. Н. «Ж. структурн. химии», 1966, 7, № 6, 883—885

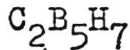
структура

Проведено электронографич. исследование молекулы неокарборана $B_{10}C_2H_{12}$ (I) в парах. I приготовлен путем термич. изомеризации орто-карборана (II). Приведен вид экспериментальных кривых интенсивности и радиального распределения $sM(s)$ и $f(r)$, а также указано положение пиков на экспериментальной кривой $f(r)$. Проведен расчет теоретич. кривых $sM(s)$ и $f(r)$, в котором I рассматривался как правильный икосаэдр. Получено хорошее согласие экспериментальных и теоретич. кривых при следующих значениях геометрич. параметров $r(BB) = r(BC) = 1,775 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $r(BH) = 1,21 \pm 0,03 \text{ \AA}$ и $r(CH) = 1,10 \text{ \AA}$. Проведено сопоставление полученных данных для молекулы I с результатами исследования молекул декарборана $B_{10}H_{14}$ и II. А. Александров

x. 1967. 19

A-1253

обзор (молек. спект, симп-ра (?) 1967



Rudolph H. D.,

Z. angen. Phys, 1967, 23, N 1, 49-57 (review;)

Rotationsspektroskopie an freien Molekülen
im Mikrowellengebiet.

РХХ, 1968, 11B217

10

$B_{10}H_{10}(CH_3)_2$

V-5573

1967

Структура

—15839n Electron diffraction study of C,C'-dimethylcarborane in vapors. L. V. Vilkov, V. S. Mastryukov, A. F. Zhigach, and V. N. Siryatskaya (Gos. Univ., Moscow). *Zh. Strukt. Khim.* 8(1), 3-7(1967)(Russ). The mol. structure of $B_{10}H_{10}(Me)_2$ is studied by electron diffraction in the vapor phase. The diffraction diagrams are obtained by the sector-microphotometric method (CA 59: 8218b). Comparison of the exptl. results with the theoretical distribution curves ($f(r)$ curves) permits a choice between the "basket" model and the regular icosahedron in favor of the latter model (CA 63: 14891d). The geometrical properties of the $B_{10}C_2$ structures of the mol. are: B-B = 1.77 ± 0.05 A., B-C = 1.75 ± 0.05 A., and C-C = 1.7 ± 0.1 A.

S. I. Spassov

C.A. 1967. 67. 4

$B_{10}H_{10}(CCH_3)_2$

1967

15 Б93. Электронографическое исследование молекулы C,C' -диметилкарборана в парах. Вилков Л. В., Мострюков В. С., Жигач А. Ф., Сиряцкая В. Н. «Ж. структурн. химии», 1967, 8, № 1, 3—7

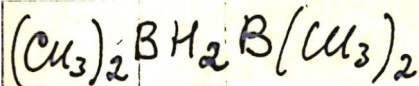
структура

Электронографическим сектор-микрофотометрич. исследованием строения молекулы C,C' -диметилкарборана $B_{10}H_{10}(CCH_3)_2$ в парах найдено, что геометрия остова $B_{10}C_2$ этой молекулы близка к правильному икосаэдру с $r(BB)_{cp} = 1,77 \pm 0,01$, $r(BC) = 1,75 \pm 0,05$ и $r(CC) = 1,70 \pm 0,1$ А.

Резюме

С/А-55-1

Х. 1967: 15



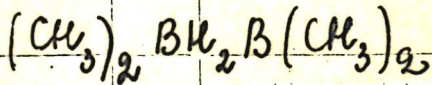
|BQ-5853-V| 1968

54365v Molecular structure and internal rotation in tetramethyldiborane. An electron diffraction study. B. L. Carroll and L. S. Bartell (Iowa State Univ., Ames). *Inorg. Chem.* 7(2), 219-22(1968)(Eng). The structure of gaseous $(Me_3)_2BH_2B(Me_3)_2$ was reinvestigated by electron diffraction. Mean (r_0) internuclear distances and approx. standard errors detd. from the radial distribution function are B-C = 1.590 ± 0.003 , B-B = 1.840 ± 0.010 , C-H = 1.119 ± 0.004 , and B-H_b = 1.364 ± 0.045 A. The derived BBC and BCH angles, uncorrected for "shrinkage effects," are $120.0 \pm 1.3^\circ$ and $112 \pm 2^\circ$, resp. Root-mean-sq. amplitudes of vibration are also reported. Me groups are staggered with respect to the bonds radiating from B atoms, and the barrier to rotation is approx. 1 kcal./mole. A brief comparison of structural parameters is made with corresponding boranes and hydrocarbons, and alternative interpretations of trends are discussed. 17 references. RCHH

отпущена

C.A. 1968. 68. 12

[ВФ - 5853-V] 1968



110

структура

16 Б103. Молекулярная структура и внутреннее вращение в $(\text{CH}_3)_2\text{BH}_2\text{B}(\text{CH}_3)_2$. Исследование методом дифракции электронов. Carroll B. L., Bartell L. S. Molecular structure and internal rotation in tetramethyldiborane. An electron diffraction study. «Inorgan. Chem.», 1968, 7, № 2, 219—222 (англ.)

Исследовано строение $(\text{CH}_3)_2\text{BH}_2\text{B}(\text{CH}_3)_2$ методом дифракции электронов. Найдены значения средних межатомных расстояний: В—С $1,590 \pm 0,003$, В—В $1,840 \pm 0,010$, С—Н $1,119 \pm 0,004$ и В—Н $1,364 \pm 0,045$ А. Углы ВВС и ВСН равны $120,0 \pm 1,3^\circ$ и $112 \pm 2^\circ$, соотв. Барьер вращения для CH_3 -групп равен ~ 1 ккал/моль.
Ю. В. Караван

х. 1968. 16

$(\text{CH}_3)_2\text{BH}_2\text{B}(\text{CH}_3)_2$

1968

8 Д151. Молекулярная структура и внутреннее вращение в тетраметилдиборане. Исследование методом дифракции электронов. Carroll B. L., Bartell L. S. Molecular structure and internal rotation in tetramethyldiborane. An electron diffraction study. «Inorgan. Chem.», 1968, 7, № 2, 219—222 (англ.)

Методом дифракции электронов определена структура молекулы тетраметилдиборана (ТМДБ) $(\text{CH}_3)_2\text{BH}_2\text{B}(\text{CH}_3)_2$. Для средних длин связей и валентных углов (без учета эффекта сокращения) найдены значения $r(\text{B}-\text{C}) = 1,590 \pm 0,003$, $r(\text{B}-\text{B}) = 1,840 \pm 0,010$, $r(\text{C}-\text{H}) = 1,119 \pm 0,004$ Å, $r(\text{B}-\text{H}_\text{с}) = 1,364 \pm 0,045$ Å, $\angle \text{B}-\text{B}-\text{C} = 120,0 \pm 1,3^\circ$ и $\angle \text{B}-\text{C}-\text{H} = 112^\circ \pm 2^\circ$. Определены также среднеквадратичные амплитуды

ВФ-5853-V

ф. 1968. 8Д

колебаний (СКА) связей В—С ($0,057 \pm 0,004$), В—В ($0,067 \pm 0,012$), С—Н ($0,086 \pm 0,006$) и В—Н ($0,086$ А) и сопоставлены со СКА этих связей в B_2H_6 и $B(CH_3)_3$. Показано, что шахматная конформация метильных групп относительно связей В—С и В—Н наиболее вероятна. Для барьера внутреннего вращения метильных групп найдена величина ≈ 1 ккал/моль. Отличия геометрич. параметров ТМДБ от соответствующих параметров углеводородов и других боранов интерпретированы при помощи представлений о сверхсопряжении и делокализации π -электронов.

М. Р. Алиев

CH₃B¹¹₅H₈

(Исследование
структуры)

V-5923

1968

22 Б297. Микроволновый спектр, структура, дипольный момент молекулы 1-метилпентаборана и колебательно-вращательное взаимодействие. Cohen Edward A., Beaudet Robert A. Microwave spectrum, vibration-rotation interaction, molecular structure, and dipole moment of 1-methylpentaborane. «J. Chem. Phys.», 1968, 48, № 3, 1220—1225 (англ.)

Исследованы МВ-спектры молекулы 1-CH₃B¹¹₅H₈ и всех изотопич. моно- и дизамещенных с B¹⁰. Определены вращательные постоянные и геометрич. параметры $r(B_1-B_2)=1,687\pm0,005$ А, $r(B_2-B_3)=1,800\pm0,005$ и $r(B_1-C)=1,62\pm0,01$. По величине штарковского расщепления перехода $I=2\leftrightarrow1$ (M=0) найден дипольный момент $\mu=1,93\pm0,05$ D, сравнимый с дипольным моментом пентаборана (2,13 D). Развита теория внутреннего вра-

Х. 1968. 22

щения в молекулах с N-мерным потенциальным барьером. Выведены общие выражения для элементов матрицы вращательной энергии с учетом внутреннего вращения, взаимодействия колебаний с внутренним вращением и колебательно-вращательного взаимодействия. Методом возмущений во втором приближении выведены ф-лы для энергии вращательных уровней и для частоты перехода $I \rightarrow I+1$ в различных состояниях крутильного колебания. Результаты применены к анализу спектров возбужденных состояний крутильного колебания и показано, что величина 12-мерного барьера внутреннего вращения в $1\text{-CH}_3\text{V}_5\text{H}_8$ меньше 1 см^{-1} . Определены также значения ряда параметров колебательно-вращательного взаимодействия.

М. Р. Алиев

$(C_2H_5)_3B$

1968

Fallon P. J. et al.

(7)

"Int. J. Mass Spectrom.
and Ion Phys."

1968, 1, N2, 133-39

[*ac.* $(CH_3)_3B$; III]

B₅H₉CH₃

(M.B.)
(Culler)

1968

100370t Microwave spectrum, vibration-rotation interaction, molecular structure, and dipole moment of 1-methylpentaborane(9). Edward A. Cohen and Robert A. Beaudet (Univ. of Southern California, Los Angeles, Calif.). *J. Chem. Phys.* 48(3), 1220-5(1968)(Eng). The microwave spectra of a no. of isotopic species of 1-methylpentaborane(9) have been analyzed. All spectra are consistent with a model having free internal rotation and vibration-internal-rotation interactions. Lack of barrier perturbations leads to an upper limit of 1 cm.⁻¹ for the 12-fold barrier. The theory for the vibration-internal-rotation interaction is extended to low-barrier mols. having an *N*-fold barrier. The B framework was detd. to be identical with that in pentaborane(9). The dipole moment is 1.93 ± 0.05 D. RCJQ

C.A. 1968. 68. 22

B-C-H

1968

Дибораны
(метилзамещенные)v_i

52630v Sum rules for the vibration frequencies and squares of vibration frequencies for methyl-substituted diboranes. Kapshtal, V. N.; Sverdlov, L. M. (Saratov, Politekh. Inst., Saratov, USSR). *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Fiz.* 1968, 11(11), 136-8 (Russ); cf. CA 66: 50525h. Calcn. shows that, for methyl-substituted diboranes, $\sum_i (\nu_i^I)^2 \approx \sum_i (\nu_i^{II})^2$ and $\sum_i \nu_i^I \approx \sum_i \nu_i^{II}$,

where i denotes the various frequencies of a given symmetry class and I and II denote sets of mols. so chosen that the total nos. of Me, CD₃, BH₂B, BHDB, BD₂B, BH, and BD groups in the mols. of set I are, resp., equal to the nos. of these groups in the mols. of set II . Several examples are given.

Gordon G. Evans

C.A. 1969. 70.12

В-С-И

1968

23 Б75. Правила сумм для частот и квадратов частот колебаний метилзамещенных диборана. Кап-
шталь В. Н., Свердлов Л. М. «Изв. высш. учебн.
заведений. Физика», 1968, № II, 136—138

Установлены правила сумм для метилзамещ. дибо-
рана и их дейтерозамещенных $\sum_i \nu_{II}^2 \approx \sum_i \nu_{III}^2$,

$\sum_i \nu_{II} \approx \sum_i \nu_{III}$, где I и II — совокупности молекул,
в к-рых содержится по одинаковому числу групп CH_3 ,
СД₃, ВН₂В, ВНДВ, ВД₂В, ВН и ВД. Автореферат

Х. 1969. 23

В - отамека

V-5988

1968

1 Б243. Характеристические частоты в инфракрасных спектрах метилдиборанов. Low M. J. D., Epstein R., Bond A. C. Characteristic infrared frequencies of methyl-diboranes. «J. Chem. Phys.», 1968, 48, № 5, 2386—2387 (англ.)

Сообщается об ИК-спектрах моноэтил-, 1,2-диметил-, транс-1,2-диметил-, цис-1,2-диметил-, триметил- и тетраметилдиборанов в области $1000-2000\text{ см}^{-1}$. Кратко обсуждены особенности спектрального проявления указанных метилдиборанов. Б. В. Рассадни

ж. 1969. 1

В - органические
соединения

V-5988

1968

11 Д297. Характеристические ИК-частоты метилдиборанов. Low M. J. D., Epstein R., Bond A. C. Characteristic infrared frequencies of methylidiboranes. «J. Chem. Phys.», 1968, 48, № 5, 2386—2387 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения (2600—300 см^{-1}) шести метилдиборанов. Обнаружено хорошее соответствие между полученными и опубликованными ранее спектрами моно- и 1,1-диметильных соединений, это соответствие ухудшается по мере увеличения числа заместителей CH_3 . Отсутствие в спектрах поглощения триметил- и тетраметилдиборана полосы поглощения колебания B—H около 1600 см^{-1} объяснено увеличением влияния метильных групп. Отмечено, что отнесение некоторых полос алкилдиборанов, основанное на анализе спектров, требует пересмотра. Библ. 7. А. Белозеров

Vi
09.1968. 119

B-C-H

Чаркев О.П.,
Деткева М.Е.

1968

м. структ. хлелл,
1968, 9, 4, 675.

Рассеиваемая структура
ее келерных понов
иена $MX'X^+$, где $X = F, Cl, Br,$
 I, Cl_3 .



(Сел. В-Нал) III

B-C-H

(7)

1968

Чаркин О.П.
Деткина Л.Е.

М. Структ. Химии,
1968, 9, ~5,864

(См. Li Y,
обр. смор.) III

1969

$HBCl_2$

Steck S. J., u gr.

мас-
спектр;

D (H-BCl₂)

J. Phys. Chem., 1969,
73, 24, 1000

(Coll. B.) I

$C_2B_4H_6$

1980

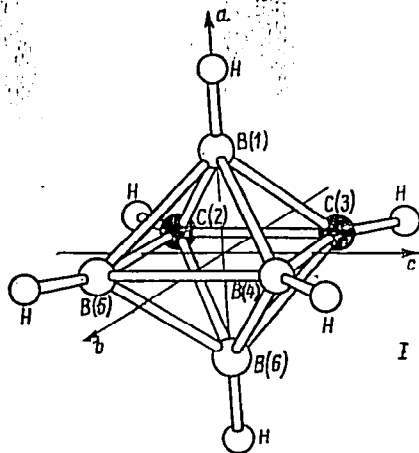
4 Б283. Скелетная молекулярная структура клозо-2,3-дикарбагексаборана (6), определенная из микроволновых спектральных исследований. Beaudet Robert A., Poynter Robert L. Skeletal molecular structure of closo-2,3-dicarbahexaborane (6) from microwave spectral studies. «J. Chem. Phys.», 1970, 53, № 5, 1899—1905 (англ.)

В области 12 000—38 100 Мгц исследованы МВ-вращательные спектры 13 изотопич. разновидностей молекулы клозо-2,3-дикарбагексаборана (6) (I) (нормальный $C_2B_4^{11}H_6$; 1- B^{10} .; 4- B^{10} .; 1,4- B^{10} .; 1,6- B^{10} .; 4,5- B^{10} .; 2- C^{13} .; 2,3- C^{13} .; 2- C^{13} .; 1- B^{10} .; 2- C^{13} .; 4- B^{10} .; 2- C^{13} .; 5- B^{10} .; 2,3- C^{13} .; 4- B^{10} .; 2,3- C^{13} .; 1- B^{10} -производные) в основном колебательном состоянии ($0 \leq J \leq 3$). Приведены определенные из МВ-спектров вращательные постоянные

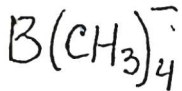
номер
стр.-ра

X. 1981.

4



нормального I $A=6162,32$, $B=5930,00$, $C=5929,41$ Мгц
и остальных 12 молекул. С использованием ур-ний
Крейчмена и Костейна определены длины связей I
 $r(B_{(1)}-B_{(6)})=2,434\pm 0,005$, $r(C_{(2)}-B_{(4)})=2,297\pm 0,005$,
 $r(B_{(1)}-B_{(4)})=1,721\pm 0,015$, $r(B_{(4)}-B_{(5)})=1,752\pm 0,005$,
 $r(B_{(4)}-C_{(3)})=1,605\pm 0,005$, $r(C_{(2)}-C_{(3)})=1,540\pm 0,005$,
 $r(B_{(1)}-C_{(2)})=1,627\pm 0,015$ А. Определен дипольный мо-
мент I $\mu=1,50\pm 0,03$ D. А. П. Александров



1970

Becker H. J.

(C. n.)

"Collog. Int. Cent. Nat. Rech. Sci",
1970, N 191, 187-94.

(see. $\text{H}_3\text{BN}/\text{H}_3$, III)

$B_2(CH_3)_4 H_2$

$B_2(CH_3)_2 H_4$

(жидк.)

спектр

КР

B-C-H

1970

24 Б185. Спектры комбинационного рассеяния метилдидиборанов. I. 1,1-Диметилдидиборан и тетраметилдидиборан. Carpenter J. H., Jones W. J., Jotham R. W., Long L. H. The Raman spectra of the methylidiboranes. I. 1,1-dimethyldiborane and tetramethyldiborane. «Spectrochim. acta», 1970, A 26, № 6, 1199—1214 (англ.)

Исследованы спектры КР молекул тетраметилдидиборана и 1,1-диметилдидиборана в жидк. фазе с использованием Ag^+ -лазера в кач-ве источника возбуждения. Дано отнесение наблюдаемых полос к основным колебаниям, обертонам и комбинац. тонам. Обсуждены также лит. ИК-спектры этих молекул и предложено отнесение частот по форме колебаний. Отмечен сильный резонанс Ферми в полосах вблизи 2000 см^{-1} . М. Р. Алиев

X. 1970. 24

$C_2B_3H_5$

1970

1 Б40. Расчеты некоторых карборанов методом ПДП/2. Cheung Chun-Chung S. Beaudet Robert A., Segal Gerald A. CNDO/2 calculations of some carboranes. «J. Amer. Chem. Soc.», 1970, 92, № 14, 4158—4164 (англ.)

Вычисления методом ПДП/2 выполнены для изомеров след. карборанов: $C_2B_3H_5$, $C_2B_4H_6$ (I), $C_2B_5H_7$, $C_2B_{10}H_{12}$ (II). Результаты расчета геометрии: относит. ~~длины~~ связей соотв. эксперименту (там, где он имеется), но связи В—В короче опытных. Относит. стабильность изомеров вычислялась как для рассчитанной геометрии, так и для геометрии со стандартными длинами связей. Результат для группы изомеров состава II соответствует опыту, а для I — нет. Вычисленные дипольные моменты больше опытных. Картина зарядового распределения указывает на значит. перемещение заряда с атомов С на группу атомов В, причем, чем больше координац. число С, тем больше он электропо-

расчет

и;

всич. стр-ра

Х. 1974. 1

ложителен. Рассмотрены два механизма перегруппировки изомеров I—«*dsd*»-механизм и через пятигранную пирамиду, но энергии активации таких переходов оказались слишком велики: 300 и 350 ккал/моль соотв. На примере 1,6- $C_2V_4H_6$ рассмотрено влияние заместителя на смещение зарядовой плотности. Результаты обсуждаются.

В. А. Тихомиров

1970

 $1,2-B_4C_2H_6$ B-C-H
 $1,6-B_4C_2H_6$

5 Д106. Волновые функции самосогласованного поля для $1,2-B_4C_2H_6$ и $1,6-B_4C_2H_6$. Epstein Irving R., Koetzle Thomas F., Stevens Richard M., Lipscomb William N. Self-consistent-field wave functions for $1,2-B_4C_2H_6$ and $1,6-B_4C_2H_6$. «J. Amer. Chem. Soc.», 1970, 92, № 24, 7019—7024 (англ.)

Методом МО ССП в миним. базисе слэтеровских АО с оптимизированными экспонентами, рассчитаны молекулы двух изомерных карборанов $1,2-B_4C_2H_6$ и $1,6-B_4C_2H_6$, обладающих искаженной октаэдрич. структурой с симметрией C_{2v} и D_{4h} соответственно. Вычислены энергии МО и их коэф., энергии атомизации, потенциалы ионизации, заряды на атомах, заселенности связей, дипольные моменты и индексы реакционной способности. Сделан вывод, что 1,6-изомер устойчивее 1,2-изомера примерно на 15 ккал/моль. Ю. Удачин

(У)
энергии
атомиз.

ф. 1971. 5Д

$B_4C_2H_6$

1970

7 Б49. Самосогласованные волновые функции 1,2- $B_4C_2H_6$ и 1,6- $B_4C_2H_6$. Epstein Irving R., Koetzle Thomas F., Stevens Richard M., Lipscomb William N. Self-consistent-field wave functions for 1,2- $B_4C_2H_6$ and 1,6- $B_4C_2H_6$. «J. Amer. Chem. Soc.», 1970, 92, № 24, 7019—7024 (англ.)

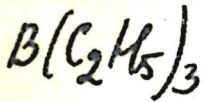
2 изомерных карборана, 1,2- $B_4C_2H_6$ (I) и 1,6- $B_4C_2H_6$ (II), рассчитаны неэмпирич. методом ССП МО ЛКАО в миним. базисе слейтеровских АО, экспоненты к-рых оптимизированы в расчетах C_2H_6 и B_2H_6 . Для обеих молекул была принята геометрия искаженного октаэдра симметрии C_{2v} (I) и D_{4h} (II), причем для I использованы результаты микроволновых спектров, а для II геометрия принята по аналогии с I с усредненными длинами связей. Рассчитаны потенциалы ионизации по тео-

(у
д
расчет)

X. 1971. 7

реме Купмэнса и энергии атомизации, оценена относит. стабильность изомеров и найдено, что II на 15 ккал/моль стабильнее чем I. Анализ заселенностей указывает на большую электроотрицательность С, чем В и малые заряды остова в хорошем согласии с оригинальными расчетами боро- и углеводородов. Заселенности перекрываний плохо коррелируют с длинами связей, особенно для связей В—В. Обсуждены данные по реакц. способности I и II в свете произведенных расчетов. Приведены коэф. занятых и 3 низших вакантных МО, карты электронной плотности, рассчитанные дипольные моменты и составляющие дипольного момента по атомам и связям.

А. Багатурьянц



B-C-H,

1970

(M)
оценка

IX-101-XV
Bp-101-dp

Zappert M. F. и др.

J. Chem. Soc.,

A, ~13, 2320.

(Cu. BeL₃)III

1980

 $\text{BMe}_2\text{SiMe}_3$ $\text{BH}(\text{SiMe}_3)_2$ электр.
структура

10 Д142. Метилалюминиевые соединения. I. Электронная структура некоторых гидридов метилалюминия и метилбора. Levison K. A., Perkins P. G. Methylaluminium compounds. I. The electronic structure of some methylaluminium and methylboron hydrides. «Theor. chim. acta», 1970, 17, № 1, 1—14; (англ.; рез. нем., франц.)

Методом самосогласованных МО ЛКАО в приближении полного пренебрежения диффер. перекрыванием исследована электронная структура изомеров гидридов метилбора и метилалюминия. Для атома Al использован

09.1980

102

См. Также
Al-C-H

базис из $3p$ -, $3s$ - и $3d$ -орбиталей. При выборе параметров считалось, что все типы орбиталей (s , p , d) имеют различные одноцентровые интегралы. Одноцентровые кулоновские интегралы, включающие $2s$ -, $2p$ -, $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -орбитали, вычислялись неэмпирически. Двухцентровые интегралы оценивались по ф-ле Очо. Для аппроксимации $3d$ -орбиталей использовались две модели: 1) ядро алюминия экранируется 13 электронами, $Z_{эф}=1$; 2) ядро экранируется 12 электронами, $Z_{эф}=1,5$. Авторы считают, что первая модель более подходит к рассматриваемому случаю, но с целью выяснения влияния размеров $3d$ -орбиталей на электронные свойства рассматриваемых соединений был проведен расчет в двух вариантах. Выяснено влияние размеров $3d$ -орбиталей на энергию стабилизации димеров. Электронное распределение для изомеров соединений Al обладает следующими особенностями: 1) атом Al заряжен сильно отрицательно; 2) общее электронное распределение на атомах стабильно к вариации d -экспоненты; 3) изменение размеров $3d$ -орбиталей сказывается только на заселенности $3d$ -орбиталей; 4) в димерах заселенность $3d$ -орбиталей много больше по сравнению с мономерами с той же самой орбитальной экспонентой. Для обоих классов рассматриваемых соединений энергетически более и менее выгодными являются конфигурации, в которых в качестве связывающего мостика выступают соответственно H и CN_3 . В соединениях, содержащих Al, отмечается значительный вклад $3d$ -орбиталей в усиление связи металл—металл. Л. Орловская

1970

B-C-H

B₅H₈ CH₃

B₅H₈ C₂ H₅

γ

Murphy C. B.,
Enclone R. E.

Int. J. Mass Spectrom
and Ion Phys., 1970,
5, ~ 1, -2, 157.

(C₂ B₅ H₉) 14

1971

CB₅H₉орукт.
парац.
из. сущ.

27891b Microwave spectrum, structure, and dipole moment of 2-carbahexaborane(9), CB₅H₉. Beaudet, Robert A.; Cheung, Chun-Chung S. (Univ. South. California, Los Angeles, Calif.). *Inorg. Chem.* 1971, 10(6), 1144-8 (Eng). The microwave spectrum of 2-carbahexaborane(9) has been studied in the region of 8-37 GHz. The rotational spectra of the normal species (all ¹¹B isotope) and 7 ¹⁰B-substituted species were assigned. The principal axis coordinates of the B atoms were calcd. from the moments of inertia of the normal species and of the 3 singly substituted ¹⁰B species. The results show that the main framework is a pentagonal pyramid. The following bond lengths were accurately detd.: $r_{B(3)-B(4)} = 1.75_9 \text{ \AA}$, $r_{B(4)-B(5)} = 1.83_0 \text{ \AA}$, $r_{B(1)-B(3)} = 1.78_2 \text{ \AA}$, and $r_{B(1)-B(4)} = 1.78_1 \text{ \AA}$. The Stark effect of the normal species and of 2 singly-substituted B(10) species was measured. The mol. dipole moment was $1.53 \pm 0.03 \text{ D}$.

C.D. 1971. 454.

CH₂B₂

1971

(1 Д5103) Микроволновый спектр дибромметана. Ч. I. Молекулярная структура. Chadwick D., Millen D. J. Microwave spectrum of dibromomethane. Part I.— Molecular structure. «Trans. Faraday. Soc.», 1971, 67, № 6, 1539—1550 (англ.)

В области 15—36 ГГц исследованы микроволн. спектры четырех изотопич. образцов молекулы CH₂B₂. Дана интерпретация частот. Найдены вращательные постоянные. Приведены значения структурных параметров молекул, рассчитанные двумя методами. Структурные данные обсуждаются в сравнении со структурными параметрами других галогенозамещенных метанов. Г. П.

пол.

стр.

м. н.

7

9, 1972, 12

B-C-H

1971

B₂H₅CH₃

(CH₃)₂B₂H₅

Di

2 Д574. Спектры комбинационного рассеяния метилдиборанов. II. Монометилдиборан и триметилдиборан и характеристические частоты метилдиборанов. Carpenter J. H., Jones W. J., Jotham R. W., Long L. H. The Raman spectra of the methyldiboranes. II. Monomethyldiborane and trimethyldiborane, and characteristic frequencies of the methyldiboranes. «Spectrochim. acta», 1971, A27, № 9, 1721—1734 (англ.)

З. 1972. 2D

Получены спектры комб. рас. моно- и триметилдиборанов при комнатной т-ре и при -70°C . Дано отнесение полос, базирующееся на данных об ИК-спектрах исследуемых молекул и спектрах комб. рас. других метилдиборанов (см. ч. I. см. РЖФиз, 1970, 12Д349). Установлено, что характеристич. частотами в спектрах метилдиборанов являются частоты вал. кол. концевых групп В—Н и групп В—Н, участвующих в мостиковой связи, вал. кол. В—В и колебаний метильной группы. Различия в числе и положении максимумов полос в областях характеристич. частот позволяют проводить идентификацию различных метилдиборанов по их спектрам комб. рас. Частоты скелетных колебаний метилдиборанов обнаруживают тенденцию к понижению по мере увеличения числа метильных групп-заместителей.

Библ. 13. В. М. Шрайбер

1971

B-C-H-
соед.фотоэл.
спектр

11 Б142. Фотоэлектронный спектр тривинилбора.
Holliday A. K., Reade W., Johnstone R. A. W.,
Neville A. F. Photo-electron spectrum of trivinylboron.
«Chem. Commun», 1971, № 1, 51—52 (англ.)

Получены фотоэлектронные спектры тривинилбора (I), триэтилбора и пропена. Показано, что из сопоставления полученных для основных адиабатич. потенциалов ионизации значений, а также фотоэлектронных данных для этана и этилена, следует, что бор обладает малой величиной сопряжения в молекуле I как для случая sp^2 -гибридизации, так и для промежуточной sp^2-sp^3 гибридизации атома бора. Полученный вывод соответствует данным других спектроскопич. и хим. исследований.

О. Г. Гаркуша

X. 1971.

11

C-H-B

1971

J

(69683v) Photoelectron spectrum of trivinylboron. Johnstone, Robert A. W.; Holliday, Arthur K.; Reade, W.; Neville, A. F. (Donnan Lab., Univ. Liverpool, Liverpool, Engl.). *J. Chem. Soc. D* 1971, (1), 51-2 (Eng). Similarities in the photoelectron spectra of trivinylboron and Et_3B suggest that there is only limited conjugation in the former. The 1st ionization bands of the compds. are similar in position and shape (a broad band at 9.7 eV with max. at 10.0 and 10.2 eV for the former; a broad band at 9.6 eV with max. at 10.2 and 10.6 eV for the latter). The 2nd ionization bands and vibrational structure in the remaining part of the spectra are similar to those of ethylene and ethane, resp. The first band represents ionization from essentially a B-C σ -bond. Either B in trivinylboron is sp^2 -hybridized and the vinyl groups were twisted out of the plane or there is incomplete sp^2 -hybridization. FBJN

C.A. 1971. 74. 74.

1941

 $C_2B_3H_5$ $C_2B_4H_6$ $C_2B_5H_7$

Vi

Раман спектр.

8450m Vibrational spectra of the carboranes. I. Small closo-carboranes $C_2B_3H_5$, 1,6- $C_2B_4H_6$, and $C_2B_5H_7$. Jotham, R. W.; Reynolds, D. J. (Dep. Chem., Univ. Sheffield, Sheffield, Engl.). *J. Chem. Soc. A* 1971, (20), 3181-91 (Eng). The Raman spectra of $C_2B_3H_5$, 1,6- $C_2B_4H_6$, and $C_2B_5H_7$ are presented, together with qual. intensities and states of polarization. Vibrational assignments are given, using both Raman and remeasured ir data. The vibrational frequencies are partially correlated with the bonding in the polyhedral frameworks.

C.A. 1972. 46. 2

$(CH_3)_2Te \cdot BF_3$

1971

Labarbe P.

(cuv. norm.
vi)

Thèse doct sci phys Fac
sci Univ Bordeaux 1971,
118p, ill (9p)

(cuv. $(CH_3)_2O$; III)

B₅H₉ CH₃
B₅H₉ C₂H₅
B₅H₉ C₃H₇

Int.
exp - ne

(B₉ - 499 - XV)

1971

Murphy C.B.,
Enclione R.E.

Int. J. Mass Spectrom.
and Ion Phys, 1971,
4, 24, 324

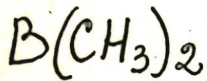
(C₁₀B₅H₉)^{III}

$C_2B_3H_5$

1972

-) 158279x Microwave spectroscopy of boron compounds related to high temperature polymers and rubber catalysts. Beaudet, Robert A. (Dep. Chem., Univ. South. California, Los Angeles, Calif.). *U.S. Nat. Tech. Inform. Serv., AD Rep.* 1972, No. 744112, 58 pp. (Eng). Avail. NTIS. From *Govt. Rep. Announce.* (U.S.) 1972, 72(16), 69. This report summarizes the investigations of the mol. structure studies on B and carborane compds. The structures of $C_2B_3H_5$, *sym*- $C_2B_4H_6$, *asym*- $C_2B_4H_6$, $C_2B_5H_7$, CB_3H_9 , MeB_3H_8 , $(CD_2)_2BF$, $(CH_2)_2PH$ [sic], $Me(CH_2)_2PH$ [sic], $C_4B_2H_6$, CB_3H_7 , and $C_2B_3H_2$ were detd. Efficient techniques to analyze the microwave spectra were developed.

C.A. 1972. 77. N 24.



1972

Guest M.F.,
Hillier J.H., Saunders V.R

(Ei)

"J. Organomet. Chem."

1972, 44, N1, 59-68.

(cr. LiCH_3 , III)

1,6-C₂B₄H₆

※ 4-618

1973

Геометр.

18 Б70. Электронографическое определение молекулярной структуры 1,6-дикарба-клозо-гексаборана (6). Mastryukov Vladimir S., Dorofeeva Olga V., Vilkov Lev V., Zhigach Alekset F., Laptev Vladimir T., Petrunin Andrei B. Electron diffraction determination of the molecular structure of 1,6-dicarba-closo-hexaborane(6). «J. Chem. Soc. Chem. Commun», 1973, № 8, 276—277 (англ.)

Методом газовой электронографии изучена структура молекулы 1,6-дикарба-клозо-гексаборана (6), 1,6-C₂B₄H₆. В предположении, что молекула имеет симметрию D_{4h}, найдены след. значения межъядерных расстояний (А): В—Н 1,15 (3), В—В 1,725 (12), В—С 1,635 (4), С—Н 1,11 (принято). Полученные данные сопоставлены с результатами исследований аналогичных соединений.

В. Спиридонов

Х. 1973 № 18

31231.1912

Ch, TE

$C_2H_5-B_{10}H_{13}$
41197

1973

1576

McLaughlin E., Hall L.H., Rozett R.W.

Monoisotopic mass spectra of some boranes
and borane derivatives.

"J. Phys. Chem.", 1973, 77, N 25,

2984-2988 (англ.)

0013 инк

1018 1021

006

ВИНИТИ

41120.1801

TC, Ch

CB₅H₇

29857

02

1974

* 4-7361

McKown Gary L., Don Betsey P., Beaudet
Robert A., Vergamini Phillip J., Jones
Llewellyn H. Skeletal molecular structure
of monocarbahexaborane from microwave
spectral studies.

"J. Chem. Soc. Chem. Commun", 1974,

N 19, 765-766 (англ.)

227

0235 ПИРВИНИТИ

сентябрь 2033 . 1974

B(CHCH₂)₃

17 B229. Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния тривинилбора: данные в пользу π -взаимодействия B—C. Holliday A. K., Reade W., Seddon K. R., Steer I. A. The infrared and Raman spectra of trivinylborane: evidence for B—C π -bonding. «J. Organometal. Chem.», 1974, 67, № 1, 1—6 (англ.)

и.к. спектры

Измерены ИК-спектры (жидкость, газ) и спектры КР (жидкость, возбуждение — Ar⁺-ионный и He—Ne-лазеры) тривинилбора B(CHCH₂)₃ (I). Проведено отнесение колебаний плоского скелета BC₃ (симметрия D_{3h}) и винильной группы (симметрия C_s). Молек. симметрия по данным электронографии C_{3h}. Рост частот симм. и асимм. вал. кол. B—C по сравнению с триэтилбором и снижение частот вал. кол. C=C по сравнению с аддуктами, где молекула I перестает быть плоской, рассматривается как довод в пользу наличия π -взаимодействия B—C в I. А. П. Курбакова

х. 1974 № 17

1974

 $(C_2H_3)_3B$

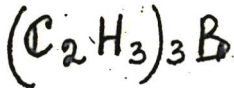
18 Б218. Колебательные спектры и структура тривинилборана. Odom J. D., Hall L. W., Riethmiller S., Durig J. R. Vibrational spectra and structure of trivinylborane. «Inorg. Chem.», 1974, 13, № 1, 170—174 (англ.)

Измерены ИК-спектры ($40-4000\text{ см}^{-1}$) газ. и тв. (-196°) тривинилборана $(C_2H_3)_3B$ (I) и спектры КР ($50-3200\text{ см}^{-1}$) газ., жидк. и тв. I. Спектры интерпретированы в предположении существования двух конформеров в жидк. состоянии: плоского (C_{2h}) и неплюского (предположительно C_3 ; винильные группы повернуты вне плоскости); в тв. состоянии существует только плоская форма. Из т-рных измерений следует, что плоская форма примерно на $0,73\text{ ккал/моль}$ более устойчива по сравнению с неплюской. Предложено полное отнесение частот в спектрах тв. I. В низкочастотной области КР-спектра тв. I наблюдается по меньшей мере 10 резких линий, относящихся к межмолек. модам, что указывает на то, что примитивная ячейка содержит более чем две молекулы.

Б. В. Рассадин

м.п.; V:

X. 1974
N. 18



1974

8 Д504. Колебательные спектры и структура тривинилборана. Odom J. D., Hall L. W., Riethmiller S., Durig J. R. Vibrational spectra and structure of trivinylborane. «Inorg. Chem.», 1974, 13, № 1, 170—174 (англ.)

В.и.; м.и.; ир

Изучены ИК-спектры поглощения ($40-4000\text{ см}^{-1}$) газообразного и твердого (при -196°C) $(C_2H_3)_3B$, а также его спектры комб. рас. в газовой, жидкой и твердой фазах. Рассмотрены изменения спектральных параметров при фазовых переходах. Выполнено отнесение наблюдавшихся полос. В жидком состоянии доказано существование двух конформаций с плоской (C_{3h}) и неплоской (C_3 , с выходом винильной группы из молекулярной плоскости) структурой; для твердого тривинилборана обнаружена только плоская конформация. Величина энергетич. барьера между вращательными изомерами оценена в $0,73\text{ ккал/моль}$. Библ. 18.

С. Ф. Б.

ф. 1974. №8

40329.3360
Ch, Ph, TC

40892 12
 $C_4B_2H_6$

1974
2342

Pasinski John P., Beaudet Robert A.

Microwave spectrum, structure, and dipole moment of 2,3,4,5-tetracarbahehexaborane(6).

"J. Chem. Phys.", 1974, 61, N 2, 683-691

(англ.)

0179

162 165

0.171

ВИНИТИ



X 4-4599

1974

15 Б69. Неэмпирические расчеты барьера вращения и длины связей винилборана. Seip Hans M., Jensen Harald H. Rotational barrier and bond lengths for vinylborane determined by ab initio calculations. «Chem. Phys. Lett.», 1974, 25, № 2, 209—211 (англ.)

Диэлектр
строение

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО исследовано электронное строение винилборана, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{BH}_2$. Использован базис гауссовых функций (C, B; 7s3p H; 4s), сгруппированный в (4s2p2s), а отдельные расчеты проведены в базисе (C, B; 9s5p H; 4s), сгруппированном в (4s3p2s). Проводилась частичная оптимизация геометрии. Барьер вращения вокруг связи B—C оценен в ~7,6 ккал/моль. Оптимизированные длины связей C=C и B—C найдены равными 1,327 и 1,554 Å для плоской формы и 1,321 и 1,574 для формы с перпендикулярными группами CH_2 и BH_2 . Сравнение с лит. данными показало, что барьеры вращения для замещенных боранов убывают в ряду $\text{H}_2\text{BNH}_2 > \text{H}_2\text{BSH} > \text{H}_2\text{BOH} > \text{H}_2\text{BCH}=\text{CH}_2$.

В. Л. Лебедев

X 1974 N15

C-B

(винилборан)

4-4599

1974



8 Д199. Неэмпирические расчеты вращательного барьера и длин связей в винилборане. Seip Hans M., Jensen Harald H. Rotational barrier and bond lengths for vinylborane determined by ab initio calculations. «Chem. Phys. Lett.», 1974, 25, № 2, 209—211 (англ.)

С базисными ф-циями (7s3p/4s) и (9s5p/4s) неэмпирич. методом вычислена полная энергия молекулы винилборана. Длины связей CH и BH и углы CCH и CBH приняты равными 1,08 Å; 1,19 Å и 120°. Расчеты выполнены при значениях угла вращения вокруг связи BC 0° и 90° и при трех наборах длин связей C=C и C-B и угла CCB. Их оптимальные значения равны 1,327 Å и 1,554 Å для плоской и 1,321 Å и 1,574 Å для перпендикулярной конформаций. Углы CCB соответственно равны 120,6° и 125,2°. Барьер внутреннего вращения равен 7,6 ккал/моль. При оптимальных геометрич. параметрах вычислены орбитальные энергии обеих конформаций.

М. А. Ковнер

E; Uo

Ф. 1974. № 8

~~X-459483~~ [13-9483] 1975

BCH

Lill J. H. et al

J. Am. Chem. Soc., 1975,

Кб. Mex.
научн

94(12), 3402-9.

C. A. 1975, 83. N8

Рн BCH, III

50723.1821

Ph, TC, Ch

BCH, BCH₃
40771
BCH₅;

1975

X-4-9483

Dill J. D., Schleyer H. V. R., Pople J. A. Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. XXIV. - Geometries and energies of small boron compounds. Comparisons with carbocations. "J. Amer. Chem. Soc.", 1975, 97, N 12,

3402-3409

(англ.) 05 стр.

391 392

897

ВИНИТИ

*45-9483

1975

H₂BClH₃

Gill J.D. et al

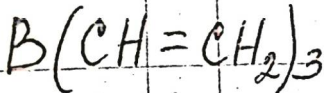
J. Am. Chem. Soc., 1975,

Kb. Mex.
pacificum

97(12), 3402-9

C.A. 1975, 83, 148

CU BH; III



ЖУ-8043

1975

10 Б69. Электронографическое исследование тривинилборана в парах. Foord A., Beagley B., Roade W., Steer I. A. A gas-phase electron-diffraction study of trivinylborane. «J. Mol. Struct.», 1975, 24, № 1, 131—137 (англ.)

геометр.
структ.

Тривинилборан, $\text{B}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$, исследован методом газовой электронографии при T -ре сопла 40° . Рассматривались две модели: плоская динамич. (I) и неплоская статическая. С экспериментом лучше согласуется I, в которой стерич. затруднения внутри молекулы уменьшаются искажением винильных групп, а введение поправок на шринк-эффект компенсирует значительные торзионные колебания вокруг связей В—С. Основные межъядерные расстояния и углы: С—Н 1,092(3), С—С 1,370(4), В—С 1,558(3) Å; $\angle \text{BCH}$ 116,5(0,9)°, $\angle \text{BCC}$ 122,4(0,9)°, $\angle \text{CCH}_{(\text{транс})}$ 124,0(1,6)°, $\angle \text{CCH}_{(\text{цис})}$ 132,2(2,3)°.

И. РONOBA

XV-2244

X. 1975 N 10

B (~~CH~~=CH₂)₃

* U-8043

1975

✓37594r Gas-phase electron-diffraction study of trivinylborane. Foord, A.; Beagley, B.; Reade, W.; Steer, I. A. (Dep. Chem., Univ. Manchester Inst. Sci. Technol., Manchester, Engl.). *J. Mol. Struct.* 1975, 24(1), 131-7 (Eng). Trivinylborane was studied by std. electron-diffraction techniques. The best agreement with expt. is obtained with a planar dynamic model in which steric strain within the mol. is reduced by distortion of the vinyl groups, and shrinkages simulate considerable torsional motion about the B-C bonds. The following parameters (r_a basis) and estd. std. deviations were obtained: C-H = 1.092 ± 0.003 ; C-C = 1.370 ± 0.006 ; B-C = 1.558 ± 0.003 Å; $\angle$ BCH = $116.5 \pm 0.9^\circ$; $\angle$ BCC = $122.4 \pm 0.9^\circ$; $\angle$ CCH (trans to B) = $124.0 \pm 1.6^\circ$; $\angle$ CCH (cis to B) = $132.2 \pm 2.3^\circ$. A static nonplanar model was also considered. The probable planarity of the mol. and the length of the C:C bond are interpreted as evidence for π -electron delocalization from C to B.

Copy

XV-2274

C.A. 1975. 82 N6

природа связи B-C

50909.7513

40771

1975

Ch, Ph, Ex-C

B(C₂H₃)₃

* 4-9732

Hall Laurence W., Odom Jerome D., Ellis Paul D. A nuclear magnetic resonance investigation of the nature of the boron-carbon bond in some vinylboranes. "J. Amer. Chem. Soc.", 1975, 97, N 16, 4527-4531 (англ.)

426 427

420

6358

ВИНИТИ

50610.1980

Ph, Tc, Ch

$B(C_2H_5)_3$ и др.

1975

40534
B-C-H coupling. 4 4-8969

Hall L.W., Lowman D.W., Ellis P.D., Odom J.D. Boron-carbon coupling constants. III. Determination and calculation of J_{bc} in some simple organoboranes.

"Inorg. Chem.", 1975, 14, N 3, 580-583

(англ.)

0382 пик

353 355 13 14

ВИНИТИ

$\text{CH}_2\text{B}(\text{CH}_3)_2$

*B-10045

1975

Hudson Andrews.

раствор
раствор
раствор

"Ther. chim acta"
1975, 38, N4, 355-58
(англ.)

(en B0; III)

51222.7271

Ch, Ph, TC

41197

CH_3BH_2

1975

* 4-10639

Trindle Carl, Weiss Lucy Cline.

Lewis orbital models of B_2H_6 , CH_3BH_2 ,
and CH_3CH_2^+ .

"J. Phys. Chem.", 1975, 79, N 22, 2435-2439

(англ.)

CH_3BH_2 (III)

490 494 5 0 6

0512 1975

ВИНИТИ

$C_2B_7H_9$

ХУ - 14120

1976

12 Д387. Микроволновый спектр, структура и дипольный момент 1,6-декарбонаборана(9). Lau K a r - K u e n, Beaudet Robert A. Microwave spectrum, structure, and dipole moment of 1,6-dicarbaborane (9). «Inorg. Chem.», 1976, 15, № 5, 1059—1062 (англ.)

Отождествлены микроволн. спектры шести изотопич. образцов молекулы 1,6- $C_2B_7H_9$. Найдены элементы структуры, длины связей: $r(B_8-B_9)=1,712$; $r(B_5-B_9)=1,995$; $r(B_3-B_4)=1,976$; $r(B_7-B_9)=1,784$ и $r(B_2-B_3)$. Из измерений эффекта Штарка определен дипольный момент, равный $2,14 \pm 0,17$ ед. Дебая. Библ. 16.

структ.
молекул

Ф 1976 N 12

$C_2B_8H_{10}$ (скрещенные молекулы) 1976

13 Б151. Электронографическое исследование 1,10-дикарбаклозодекаборана(10). Мастрюков В. С., Кочергина В. А., Голубинский А. В., Вилков Л. В., Захаркин Л. И., Калинин В. Н.,

Рыс Е. Г. «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1976, № 2, 438—440

Электронографически определено строение молекулы 1,10- $C_2B_8H_{10}$. Показано, что эксперим. данные хорошо согласуются с моделью молекулы симметрии D_{4d} , предложенной ранее на основе спектров ЯМР. Геометрич. параметры исследуемой молекулы равны: $B-C=1,60$ (1) А; $B-B$ (базальная) $=1,87$ (1) А; $B-B$ (экваториальная) $=1,80$ (1) А; $B-H=1,17$ (3) А и $\angle C-B-H=135$ (5,7)°. Полученные результаты сравниваются с данными для др. клозокарборанов и структурно сходных молекул.

Автореферат

X 1976 N13

СВ₅-Н₇

XV-3344

1976

6 Б258. Определение молекулярной структуры осто-
ва монокарбагексаборана из микроволнового спектра.
McKown Gary L., Don Betsey P., Beaudet
Robert A., Vergamini Phillip J., Jones Lle-
wellyn H. Skeletal molecular structure of monocarba-
hexaborane from microwave spectral studies. «J. Amer.
Chem. Soc.», 1976, 98, № 22, 6909—6912 (англ.)

м.п.
геометрия

Измерены в области частот от 8 до 38 ГГц МВ-спект-
ры десяти изотопич. образцов монокарбагексаборана,
СВ₅Н₇ нормального (¹I), 2-¹⁰B, 4-¹⁰B, 6-¹⁰B, 2,6-¹⁰B, 4,6-
¹⁰B, ¹²C, ¹³C, 2-¹⁰B, ¹³C, 4-¹⁰B и ¹³C, 6-¹⁰B в основном ко-
лебательном состоянии. Для всех образцов определены
вращательные постоянные и главные моменты инерции.

Х. 1977/6.

Для I (в Мгц, с точностью $\pm 0,1$ Мгц) $A=5714,38$, $B=5642,20$, $C=5324,22$. По эффекту Штарка второго порядка для 4 переходов определены значения компонент дипольного момента $\mu_b=1,43\pm 0,04$, $\mu_c=0,06\pm 0,04$, и полного момента $\mu=1,43\pm 0,04$ D. Из полученных МВ-данных вычислены координаты всех атомов, кроме атомов водорода. Длины связей в А с точностью лучше 0,01 Å равны: $B(2)-B(3)=1,87$, $B(2)-B(6)=1,89$, $B(4)-B(5)=1,72$, $B(5)-B(6)=1,70$, $B(2)-B(5)=1,70$, $B(2)-C=1,60$, $B(4)-C=1,63$. Определены возможные значения координат атомов водорода $H(2)$, $H(4)$, $H(6)$, H_c и H_b . Результаты сопоставлены с известными данными для родственных молекул.

С. Н. Мурзин

60512.3794

Вх-С, Ch, TC

48536

Бор-органич.
соединения

1976

4310

(Хемикал, Д)

Haubold W., Weidlein J. Darstellung
und schwindungsspektroskopische Untersu-
chungen von Alkyl- und Arylborhalogeni-
den. "Z. anorg. und allg. Chem.",
1976, 420, N 3, 251-260 (не м., рез.англ.)

0612 ББК

598 599 604

ВИНИТИ

60923, 5707
CM, Ph, TC

40534

1976

C₂B₆H₈ (C₂)

5-14738

experiments

Rogers Harvey N., Lau C. Kar-Kuen,
Beaudet Robert A.

Microwave spectrum, structure, and dipole
moment of 1,7-dicarba-closo-octaborane(8),
C₂B₆H₈.

"Inorg. Chem.", 1976, 15, N 8, 1775-1778
(АНХМ.)

0714 нмк

638 695

706

БМНМТМ

1976

Trindle Carl, George John K.,

CH_3BH_3
(racem)
 ΔE)

Theor. chim. acta, 1975, 40,
N2, 119-127.

CH3 B5 M8

1976

(J)

Ueman J. A., et al
J. Amer. Chem. Soc., 1976,
98, N5, 1119-25.

(CH3 CB5 M8) III

70505.1201
Ch, Ph, TC

CH_2-X кв. мех. расч 1977
 $M_3C-CH-X$ 10-771
 M_2C-CX ($X=BM_2^+$) X 5-18347

Apeloig Yitzhak, Schleyer Paul v.R.,
Pople J.A. Molecular orbital theory of
the electronic structure of molecules. 33.
The effect of α -electropositive substi-
tuents on the stabilities of carbenium
ions. "J. Amer. Chem. Soc.", 1977, 99,
N 5, 1291-1296 (англ.)

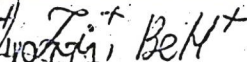
0864 пнк

837 839 855

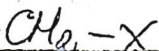
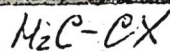
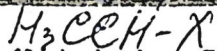
ВИНИТИ

70505.1201

Ch, Ph, TC



1977

BM₂⁺ CH₂⁺ 4-18347

Apeloig Yitzhak, Schleyer Paul v.R.,
 Pople J.A. Molecular orbital theory of
 the electronic structure of molecules. 33.
 The effect of α -electropositive substi-
 tuents on the stabilities of carbenium
 ions. "J. Amer. Chem. Soc.", 1977, 99,
 N 5, 1291-1296 (англ.)

0864 пик

837 839 855

ВИНИТИ

$C_2B_n-2H_n$

оттиски 5879

1974

3 Д94. Локализованные орбитали в многоатомных молекулах. 5. Гидриды бора $B_nH_n^{2-}$ и карбораны $C_2B_n-2H_n$ с замкнутой структурой. Dixon D. A., Kleier D. A., Halgren T. A., Hall J. H., Lips-

Электрон.
структ.

(см. $B_nH_n^{2-}$; 14)

ф. 1978 N3

$C_2 B_3 H_5^-$

$C_2 B_n H_{n+2}$

молекула.

кристал.

Ommech 5666 1977

Fitzpatrick N.Y.

Fanning M.D.

Street.

J. Mol. Spectros

1977, 40, 271-277

CH_3NH_2

Compound 5756

1947

Flood Ever, et al
J. Amer. Chem. Soc. 1947,
69, 117, 5540-5544 (am)

отмечен.
энергия и
редукция

см. CH_3NH_2 - II

$C_2B_{10}H_{12}$
и др.

Докл.
собр.

ж. 1948, IV

Роль вакантных орбиталей в соединениях бора. Lipscomb W. Pure and Appl. Chem. 1977, 49, № 6, 101—116 (англ.)

Обсуждено применение понятий о центральных и открытых трехцентровых связях (ТЦС), возможность существования дробных ТЦС, роль донирования электронов с обычных двухцентровых связей и сравнительное значение структур с вакантными орбиталями (СВО). Показано, что последнее определяется балансом между выигрышем энергии при заполнении ВО и напряжением при превращении конечного атома водорода в мостиковый. Обсуждение основано на рассмотрении электронного строения большого числа соединений бора (BH_3 ; BH_5 ; B_2H_4 ; B_3H_7 ; $B_3H_8^-$; B_4H_8 ; B_4H_{10} ; B_5H_9 ; B_5H_{11} ; 1,2- $C_2B_4H_6$; 4,5- $C_2B_4H_6$; $B_8H_{13}^-$; B_8H_{14} ; $B_{10}H_{10}^{2-}$; $B_{10}H_{13}^-$; $B_{10}H_{14}$; $B_{10}H_{14}^{2-}$; 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$; 1,2- $C_2B_{10}H_{12}$; $C_2B_{10}H_{13}^-$; $B_{16}H_{20}$; изо- $B_{18}H_{22}$; $B_{20}H_{16}$; $B_{20}H_{18}^{2-}$ с использованием локализации МО по Войсу и по Эдмистону—Рюденбергу. СВО использованы для предсказания ориентации присоединения к бороводородам H^- и BH_3 . Рассмотрен механизм отщепления H_2 от BH_5 в связи с пространственным строением последнего и механизм димеризации BH_3 .

Н. Гамбарян

5602
Гамбарян

B-c
(соедин)

3 Б238. Частоты валентных колебаний СН, силы связей и эффекты внутреннего вращения в некоторых соединениях со связью CH_3 —бор. McKean D. C., Vescher H. J., Bramsiera F. CH stretching frequencies, bond strengths and the effects of internal rotation in some CH_3 —boron compounds. «Spectrochim. acta», 1977, А 33, № 10, 951—963 (англ.)

1977

Si, CH

Изучены ИК-спектры и спектры КР в области частот вал. кол. СН и CD соединений MeBF_2 , MeBCl_2 , Me_3B и $(\text{MeBO})_3$, где $\text{Me}=\text{CH}_3$, CHD_2 и CD_3 . Дублетный характер полос вал. кол. СН для соединений с группами CHD_2 , а также расщепление частот в спектрах CH_3 - и CD_3 -пр-ных связан с изменением силы связи СН в зависимости от угла внутреннего вращения. ИК-спектры газ. CHD_2BF_2 , CHD_2BCl_2 и $(\text{CHD}_2\text{BO})_3$ показывают наличие двух полос СН: $\nu(\text{CH})_{\parallel}$ и $\nu(\text{CH})_{\perp}$, причем $\nu(\text{CH})_{\parallel} > \nu(\text{CH})_{\perp}$. В спектрах КР, однако, наблюдается одна поляризованная линия с частотой $\nu^{\text{CP}}(\text{CH}) = 1/2[\nu(\text{CH})_{\parallel} + \nu(\text{CH})_{\perp}]$. В крист. фазе MeBF_2 и, вероятно, MeBCl_2 существуют в виде смеси двух конформеров, в к-рых связь СН расположена либо вертикально (I), либо в плоскости скелета молекулы (II). В кристаллах $(\text{MeBO})_3$ и Me_3B существует, по-видимому, только конформер I. Проведен расчет колебаний в области частот СН, в к-ром

Х, 1948,
N3

величины диагональных силовых постоянных и коэф. взаимодействия зависят от величины $\cos 2\varphi$, где φ — угол внутреннего вращения. Отмечено, что расщепление полос групп CH_3 и CD_3 в газе носят аномальный характер. Вычисленные длины связей CH , их энергии диссоциации и величины углов HCH находятся в хорошем согласии с недавно полученными опытными величинами. Резюме
и результатами квантовохим. расчетов.

$\text{CH}_3\text{B}_2\text{H}_5$ -

ommuu 5502
XV-3607

1977

u. b.
creep

87: 108888f Microwave spectrum of methyldiborane. Penn, R. E.; Buxton, L. W. (Dep. Chem., Univ. Missouri, St. Louis, Mo.). *J. Chem. Phys.* 1977, 67(2), 831-5 (Eng). The microwave spectra of 8 isotopic modifications of methyldiborane (MeB_2H_5) are reported. A convenient and general computational scheme for the application of the method of L. Pierce(1959) of 2nd differences is described and used to det. the r_e B...B distance of 1.773(5) Å. Several exptl. results suggest a decrease in this distance of ~ 0.007 Å upon B_2H_5 -group perdeuteration. The dipole moment is 0.566(6) D with 0.562(5) D and 0.06(3) D a and b components, resp. The 3-fold Me group torsional barrier is 4.28(9) kcal/mole.

87: 108888f

C. A.

1977.


87

N14

$\text{CH}_3\text{B}_2\text{H}_5$

XV-3607
оттиски 5502

1977

12 Д448. Микроволновой спектр метилдиборана.
Penn R. E., Buxton L. W. Microwave spectrum
of methyldiborane. «J. Chem. Phys.»; 1977, 67, № 2,
831—835 (англ.)

В диапазоне 8—30 Гц исследованы микроволн. спектры восьми изотопич. модификаций молекулы $\text{CH}_3\text{B}_2\text{H}_5$ (I), измеренные на спектрометре со штарковской модуляцией. Описана общая вычислительная схема, позволяющая применять метод разностей 2-го порядка для определения структуры молекулы I. Приведены вращательные постоянные и r_s -координаты. Получено, что r_s (B...B) расстояние составляет 1,773 (5) Å и умень-

м. в.
Спектр

Р. 1977, №12

шается на $\sim 0,007$ А при дейтерировании B_2H_5 -группы. Дипольный момент равен 0,566 (6) ед. Дебая с a - и b -компонентами, соответственно равными 0,562 (5) и 0,06 (3) ед. Дебая. Указана наиболее вероятная ориентация вектора дипольного момента. Определен крутильный барьер метильной группы, составляющий 4,28 (9) ккал·моль⁻¹. Полученные результаты подтверждают, что В...В расстояние в полностью замещенных диборанах не очень чувствительно к природе замещения.

В. В. Строгонов.

Карбораны отдел 6434 1977

1,2 - $C_2B_4H_6$ Попков Н. Е., et al.
1,6 $C_2B_4H_6$

кв. усл.
факт Int. J. Quant. Chem.,
1977, 12, 937-61.

Molecular ● Calculations...

$\text{CH}_3\text{B}_2\text{H}_5$

оттиск 5502 1977

24 Б273. Микроволновый спектр метилдидборана.
Ренн R. E., Вукстон L. W. Microwave spectrum of
methyldiborane. «J. Chem. Phys.», 1977, 67, № 2,
831—835 (англ.)

Измерены в области частот от 8 до 30 ГГц МВ-спектры метилдидборана, $\text{CH}_3\text{B}_2\text{H}_5$ (I) и его различных ^{10}B -, ^{11}B - и D (в группе B_2H_5)-замещенных в основном колебательном состоянии и I в ряде возбужденных колебательных состояниях. Для всех образцов и состояний определены вращательные постоянные и значения дефекта инерции. Для I в основном состоянии вращательные постоянные равны (в МГц) $A=31781 \pm 100$, $B=6940,505 \pm 0,02$, $C=6194,995 \pm 0,02$. По эффекту Штарка для трех переходов I определены значения компонента дипольного момента: $|\mu_a|=0,562(5)$, $|\mu_b|=0,06(3)$, и полный дипольный момент $\mu=0,566(6)$ D. При нек-рых

м. в. сканер.

№ 1977
N24

предположениях о расположении атомов водорода относительно остова CB_2 определены структурные параметры 1: $r(\text{B}-\text{B}) = 1,773(5) \text{ \AA}$, $r(\text{B}-\text{C}) = 1,59 \text{ \AA}$, $\angle \text{BBC} = 122^\circ$. При *D*-замещении для образца $\text{CH}_3\text{B}_2\text{D}_5$ расстояние $r(\text{B}-\text{B})$ равно $1,766(5) \text{ \AA}$. Такое уменьшение длины связи $\text{B}-\text{B}$ при *D*-замещении в B_2H_5 -группе согласуется с данными по электронной дифракции и МВ-данными для диборана и μ -аминодиборана. Барьер внутреннего вращения метильной группы из эксперим. данных равен: $V_3 = 4,28(9) \text{ ккал/моль}$. С. Н. Мурзин

АНГЛ.
ОТ

HBCN⁻

Ommuck 10504

1977

Summers N. L. et al.

J. Amer. Chem. Soc. " 1977,
99, N12, 3960-65
(amr)

KB. mex.
naeret



(cm. CF⁺; III)

HBC²⁻

HCB²⁻

Lomnick 10504 1974

Summers N.L.; et al.

(min.)

rel. conc.
factor

J. Amer. Chem. Soc.,
1979, 99(12), 3960-65

HCB²⁻

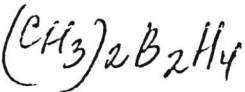
1977

nb. mex.
pavet

Summers N. L. et al,
J. Amer. Chem. Soc., " 1977,
99, N12, 3960-65
(anon)

(cm. CF⁺; III)

C-H-B



ИК. спектры

1978

5 Б187. Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния цис- и транс-1,2-диметилдиборана. Eggers D. F., Jr., Kohler D. A., Ritter D. M. The i.r. and Raman spectra of cis- and trans-1,2-dimethyldiborane. «Spectrochim. acta», 1978, A34, № 7—8, 731—748 (англ.)

Исследованы спектры КР в жидк. и тв. состояниях и ИК-спектры в области $4000\text{—}30\text{ см}^{-1}$ газ. и тв. транс- (I) и цис-1,2-диметилдиборана (II). Используя данные по степеням деполяризации линий в спектрах КР и анализ контуров полос в ИК-спектрах газообразных I и II, предложено отнесение наблюдавшихся частот в спектрах по симметрии (молекула I относится к точечной группе C_{2h} , II — к C_{2v}) и форме колебаний. Линия 225 см^{-1} в КР-спектре тв. I отнесена к крутильному колебанию метильных групп класса B_g . Рассчитанный барьер внутреннего вращения М. групп составляет $2,61\text{ ккал/моль}$. Частота крутильного колебания для

Х. 1979, №5

цис-изомера II однозначно не определена. Частоты колебаний I и II и их отнесение удовлетворительно согласуются с рассчитанными ранее значениями. Показано, что опубликованные ранее спектры 1,2-диметилдиборана и интерпретированные как спектры цис-изомера, представляли собой спектры равновесной смеси I и II. Отмечено, что частота вал. кол. ВВ-связи в различных диметил-про-ных диборана существенно зависит от относит. положения метильных групп. Е. Б. Назарова

C B₅-H₉

геометр.
структ.
ссыл. ност.

12 Б59. Таутомерия в монокарбагексаборане (7).
Lambiris S. K., Margynick D. S., Lipscomb W. N. Tautomerism in monocarbahexaborane (7).
«Inorg. Chem.», 1978, 17, № 12, 3706—3707 (англ.)

На основании расчета монокарбогексаборана (7) (I) методом МО ЛКАО ССП в приближении частичного сохранения двухатомного дифференциального перекрытия (ЧСДДП) с оптимизацией геометрии скелета сделан вывод, что мостиковый атом Н_b в I участвует в основном в трехцентровой связи с В₂ и В₃, а не в 4-х центровой, как предполагалось ранее, и очень слабо взаимодействует с В₆. Однако это взаимодействие может облегчить таутомерное превращение, отвечающее перестановкам атомов В₂, В₃, В₄ и В₅, через промежуточное образование структуры с мостиковой связью В₂—Н_b—В₆, что приводит к усреднению соотв. сигнала. Вычисленный барьер превращения 19,6 ккал/моль (ЧСДДП) и 22,4 (в базисе 4—31 ГФ) находится в приемлемом согласии с эксперим. значением $14 \pm 0,5$. А. Клягина

x. 1979, № 12

C₂B₄H₆

1978

Olman J. A. et al.

J. Amer. Chem. Soc. 1978,
100, N2, 449-456 (am.)

сподоб.
сметр

с.д. B5 H11 - III

$C_4B_2H_6$

номер 8542

1979

Chester J. P., et al.

искомб.
смысл.

J. Mol. Struct., 1979,
56 117 23.

1979

$H_3B-CH_3^+$

Uemeyama H., et al.,

Uo;

Koen, Yoshishue - Buns-
hi Kozo Sogo Toron-
kai 1979, 280-1.

kb. mex.
pacem

(Cell. $H_3N BH_3$; III)

1980

1,5- $C_2B_3H_5$

18 Б69. Эффекты замещения в кластерных соединениях. 3. Структурные последствия внутримолекулярного π -взаимодействия в димере и тримере 1,5- $C_2B_3H_5$. Andersen E. L., DeKock R. L., Fehlner T. P. Substituent effects in cluster species. 3. Structural consequences of intercage π interactions in the dimer and trimer of 1,5- $C_2B_3H_5$. «J. Amer. Chem. Soc.», 1980, 102, № 8, 2644—2650 (англ.)

Представлены результаты совместного эксперим. и

факт
димер.
тример.
структур

серп
что

ж 1980 N 18

теор. исследования димера $2,2'-[1,5-C_2V_3N_4]_2$ и тримера $2,2'-3,2-[1,5-C_2V_3N_4]_2-1,5-C_2V_3N_3$, синтезированных авторами путем пиролиза мономера $1,5-C_2V_3N_5$. Для обоих соединений сняты спектры ЯМР, ИК, фотоэлектронные спектры, а также масс-спектры, а для димера, кроме того, и спектры КР. Расчеты электронного и геометрич. строения проведены в рамках метода МНДО. Как эксперим., так и теор. данные показали, что димер и тример состоят из фрагментов $1,5-C_2V_3N_5$, связанных друг с другом одной или двумя экзополнэдрич. связями В—В, образованными в основном только за счет σ -взаимодействия. Найдено, что вокруг этих связей может происходить вращение фрагментов, причем в тримере оно почти свободное, а в димере найдена устойчивая конфигурация с симметрией D_{2d} . Согласно результатам анализа заселенности оптим. геометрия этой структуры обусловлена взаимодействием π -типа в направлениях под различными углами к связям В—В. Этой затменной конформации соответствует наиболее короткое расстояние В—В, миним. значение ΔH_f^0 и самый низкий ПИ с ВЗМО. Найденное межмолек. взаимодействие оказалось по характеру точно таким же, как и в изученных ранее родственных системах со связью между верхн. орбиталями клеточной структуры и π -заместите-

С. Долли

1980

1,10-C₂B₈H₁₀

2 Б81. Молекулярная структура 1,10-дикарба-клозо-декаборана (10), 1,10-C₂B₈H₁₀, определенная методом газовой электронографии. Atavin E. G., Mastryukov V. S., Golubinskii A. V., Vilkov L. V. Molecular structure of 1,10-dicarba-closo-decaborane(10), 1,10-C₂B₈H₁₀, by gas-phase electron diffraction. «J. Mol. Struct.», 1980, 65, 259—269 (англ.)

молекулярная
структура

Методом газовой электронографии изучена структура молекулы 1,10-дикарба-клозо-декаборана (10). В структурном анализе использовались амплитуды колебаний и поправки на эффект сокращения, рассчитанные при помощи силового поля, перенесенного в основном из молекулы 1,6-C₂B₄H₆. В предположении, что фрагмент C₂B₈ молекулы имеет форму двухшапочной квадратной антипризмы (симметрия D_{4d}), найдены след. значения основных межъядерных расстояний (r_g, Å) и углов (∠_α): B—C 1,602 (2), B₂—B₃ 1,850 (5), B₂—B₆ 1,829 (4), B—H 1,164 (14), C—H 1,14 (2), ∠ C—B—H 117,5 (1,8°). Полученные данные сопоставлены с результатами исследований др. карборанов в газовой фазе. В. Спиридонов

X. 1981 N2

10 Д400. Микроволновый спектр и дипольный момент норборана. Microwave spectrum and dipole moment of norbornane. Choplin A. «Chem. Phys. Lett.», 1980, 71, № 3, 503—506 (англ.)

1980

Исследован микроволн. спектр (область — 26—40 ГГц) норборана (I). Произведено отнесение линий в спектре к различным типам переходов в предположении, что симметрия молекулы C_{2v} . Оценены значения вращательных постоянных (в МГц): $A=3694,246$; $B=3212,566$ и $C=2774,813$. Изучен эффект Штарка на полосах $5_{23}-4_{13}$ ($M=2, 3, 4$), $5_{33}-4_{23}$ ($M=1, 2, 3$) и $5_{24}-4_{14}$ ($M=2, 1$) и рассчитано значение дипольного момента I, равное $0,091 \pm 0,008$ ед. Дебая. Сопоставление вращательных постоянных с результатами теоретич. расчетов, проведенных на основании электронографич. данных, подтверждает симметрию C_{2v} молекулы I, при этом длины связей C—C в I можно расположить в следующем порядке: $C_1-C_2 < C_2-C_3$, C_1-C_7 . Величина дипольного момента также находится в согласии с теоретич. оценками. Прослежено за изменением дипольного момента родственных I молекул. В. В. Белякова

м. в. спектр

9 1980 № 10

оттиски 10210

1980

$C_2B_4H_6$

$2,4-C_2B_5H_7$

сродство
к протону

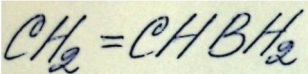
X. 1984 N 1

1 Б794. Относительное протонное сродство $1,6-C_2B_4H_6$ и $2,4-C_2B_5H_7$. Dixon David A. Relative proton affinities of $1,6-C_2B_4H_6$ and $2,4-C_2B_5H_7$. «Inorg. Chem.», 1980, 19, № 3, 593—594 (англ.)

Методом импульсного ионного циклотронного резонанса исследованы ионно-молек. р-ции клозо-карборанов $1,6-C_2B_4H_6$ (I) и $2,4-C_2B_5H_7$ (II). Наблюдались р-ции конденсации молек. ионов I и II с исходными молекулами с отщеплением H_2 . Конденсация I с протонированным ацетоном также протекает с потерей H_2 . Изучены р-ции переноса протона между карборанами и соединениями различной основности. Для сродства к протону (СП) относительно СП (NH_3) = 203,6 ккал/моль получены значения: I 208 ± 4 , II 173 ± 1 . Большая разница в СП I и II связана с тем, что ион $C_2B_4H_7^+$ изоэлектронен с нейтр. молекулой CB_5H_7 (III), в то время как для $C_2B_5H_8^+$ устойчивый нейтр. изоэлектронный аналог CB_6H_8 неизвестен. Т. о., карборан меньшего размера

легче присоединяет протон, давая более устойчивый ион, и соотв. имеет более высокое значение СП. Предполагается, что протон в I располагается в мостиковой позиции между экваториальными атомами В, как это имеет место в III.

Р. Г. Сагитов



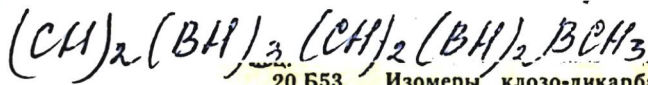
1980

Devor M. J. S., et al.

J. Mol. Struct., 1980, 68,
105-18.

(Vi)

cel. B₂N₂H₈-III



1980

20 Б53. Изомеры клозо-дикарбапентаборана (5) и его метил- и фторопроизводных. Теоретическое исследование. Graham G. D., Marynick D. S., Lipscomb W. N. Isomers of closo-dicarbapentaborane(5) and their methyl and fluoro derivatives. A theoretical study. «J. Amer. Chem. Soc.», 1980, 102, № 9, 2939—2945 (англ.)

кв. мех.
расчет

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в рамках приближения ЧСДДП в базисах ОСТ-3ГФ и 4-31ГФ рассчитаны относит. энергии различных изомерных геометрич. структур молекул $(CH)_2(BH)_3(CH)_2(BH)_2BCH_3$ и $(CH)_2(BF)_3$: 1,5-тригональная бипирамиды (I), 1,2-плоского кольца (II), 1,2-тригональной бипирамиды (III), 2,3-плоского квадрата, 1,3-плоского кольца и 2,3-тригональной бипирамиды. Для всех структур проведена предв. полная оптимизация всех геометрич. параметров. Показано, что для первых двух соединений наиболее устойчивым изомером является изомеры со

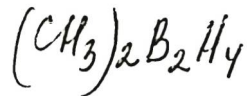
Рак Н20

структурой I, тогда как для третьего соединения изомеры со структурами II и I обладают почти одинаковыми энергиями. Отмечено, что плоские «классические» структуры сравнимы по энергиям со структурой III и всеми др. неклассич. структурами изомеров $(\text{CH})_2(\text{BH})_3$ и $(\text{CH})_2(\text{BH})_2\text{BCH}_3$. В терминах локализованных по Бойзу МО рассмотрены нек-рые механизмы изомеризации.

С. Долин



1980



18 Б107. Электронографическое исследование молекулярных структур цис- и транс-1,2-диметилдиборана. Hedberg Lise, Hedberg Kenneth, Kohler David A., Ritter David M., Schomaker Verner. Electron-diffraction investigations of the molecular structures of cis- and trans-1,2-dimethyldiborane.

молекул.
транс

РЯЧ.
ЛЯМ

Х 1980 № 18

«J. Amer. Chem. Soc.», 1980, 102, № 10, 3430—3434
(англ.)

Методом газовой электронографии при комн. т-ре изучена структура молекул цис- и транс-1,2-диметилдиборана (I и II соотв.). Найдены след. значения наиболее важных межъядерных расстояний (r_a , Å), углов и амплитуд колебаний (l , Å): I, $r(B-B) = 1,798(7)$, $r(B-C) = 1,579(2)$, $r(B-H_{\text{мост}}) = 1,358(6)$, $r(B-H_{\text{внешн}}) = 1,239(8)$, $r(C-H) = 1,108(2)$, $\angle BVC = 122,6(5)^\circ$, $\angle BBH_{\text{внешн}} = 117^\circ$ (пр), $\angle BHC = 113,3(2,1)^\circ$, $l(B-B) = l(B-C) + 0,0100 = 0,0726(32)$, $l(B-H_{\text{мост}}) = l(B-H_{\text{внешн}}) + 0,0140 = l(C-H) + 0,0600 = 0,0865(40)$; II $r(B-B) = 1,799(8)$, $r(B-C) = 1,581(3)$, $r(B-H_{\text{мост}}) = 1,365(8)$, $r(B-H_{\text{внешн}}) = 1,241(10)$, $r(C-H) = 1,110(3)$, $\angle BVC = 121,8(6)^\circ$, $\angle BBH_{\text{внешн}} = 118,5(27)^\circ$, $\angle BHC = 112,5(2,6)$, $l(B-B) = l(B-C) + 0,0100 = 0,0721(33)$, $l(B-H_{\text{мост}}) = l(B-H_{\text{внешн}}) + 0,0140 = l(C-H) + 0,0600 = 0,0891(44)$. Определены также след. константы торсионного потенциала метильных групп: I $V_3 = 1,5$ ккал/моль, $V_6 = -0,5$ ккал/моль; II $V_3 = 2,0$ ккал/моль.

В. Спиридонов

$C(BH_2)_2$

Laurence 10169

1980

Pauling L.

manuscript.
etc. etc.

J. Chem. Soc. Chem. Commun
1980, 688-89.

$BH_2CH_2CH_2$ - [Dummaru 10634] 1980.

Gross et al.

151, 151,

151, 151,

151

Aust. J. Chem., 1980,
33, 241-8.

1980

$\text{BH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$

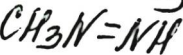
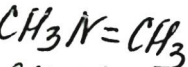
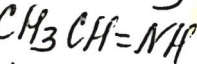
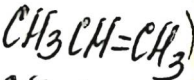
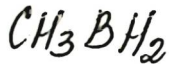
Pross A., et al

E; кв. цех,
рацем

Tetrahedron, 1980, 36,
N 13, 1999-2003.

(сн $\text{HCH}_2\text{CH}_2\cdot$) III

1980



16 Б67. Теоретический подход к эффектам замещения метильной группы. Структурные следствия сверхсопряжения метильной группы. Углы наклона метильной группы и длины связей C—H. Pross Addy, Radom Leo, Riggs Noel V. A theoretical approach to substituent effects. Structural consequences of methyl hyperconjugation. Methyl tilt angles and C—H bond lengths. «J. Amer. Chem. Soc.», 1980, 102, № 7, 2253—2259 (англ.)

Выполнены неэмпирич. расчеты с оптимизацией геометрии в базе ОСТ-3ГФ след. молекул, содержащих метильную группу: CH_3BH_2 (I), CH_3NH_2 (II), $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (III), $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}$ (IV), $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ (V), $\text{CH}_3\text{N}=\text{CH}_2$ (VI), $\text{CH}_3\text{N}=\text{NH}$ (VII) и $\text{CH}_3\text{N}=\text{O}$ (VIII). Исследован наклон метильной группы, т. е. отклонения эффективной оси симметрии этой группы от линии связи C—X (X=B, N, C). Молекулы I и II исследованы в 2 конформациях, характеризующихся планарным расположением связей B (соот. N). Найдено, что результат можно объяснить с помощью качеств. сообра-

кв. мех.

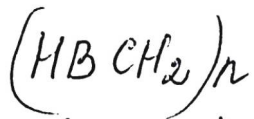
расчет, структура.

X 1980 N 16

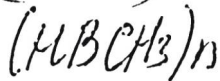
(+6) X

жений, рассматривая взаимодействие граничных орбиталей; при этом для I решающую роль играет взаимодействие $\pi(\text{CH}_3)-p(\text{B})$, а для II— $\pi^*(\text{CH}_3)-p(\text{N})$. В молекулах III—VIII, для к-рых исследовались также 2 конформации, важнейшим является взаимодействие сверхсопряжения $\pi(\text{CH}_3)-\pi^*(\text{X=Y})$, $\text{V}=\text{C}, \text{N}, \text{O}$; при $\text{X}=\text{N}$ на него дополнительно накладывается взаимодействие $\pi^*(\text{CH}_3)$ — непод. пара N. Последнее является причиной значит. роста абс. величины угла наклона в VI и VII по сравнению, соотв. с III и IV. Анализ оптимизированных длин связей подтверждает сделанные выводы — наблюдается удлинение связей C—H, участвующих в гиперконъюгации. Определены барьеры внутр. вращения CH_3 -группы в III—VIII посредством расчетов в базисах ОСТ-3ГФ и 4—31ГФ; результаты хорошо согласуются с экспериментом. Проинтерпретированы имеющиеся в лит. результаты расчета углов наклона в молекулах CH_3CH_2^+ , CH_3CH_2^- , CH_3NH_2 и CH_3OH .

В. Я. Беспалов



Lammuck 12894 / 1981.



Armstrong & R.

кв. сет.,
факт.
структур.
связи

Theor. chim. сет.,
1981, 60, 159 - 172.

$B(CH_3)_3$

1981

Balazs, Bramanian K.

свето
расчёта

J. Chem. Phys., 1981,
75, 19, 4572-4585.

(сери. N_2M_4 ; III)

4- CB_8H_{14}

1981

Спектр

6 Б75. Электронное строение и спектры ЯМР ^{11}B девятивершинных гетероборанов: $4\text{-CB}_8\text{H}_{14}$, $4\text{-NB}_8\text{H}_{13}$, $4\text{-SB}_8\text{H}_{12}$ и $4,6\text{-C}_2\text{B}_7\text{H}_{13}$. Dolanský J., Heřmánek S., Zahradník R. Electronic structure and ^{11}B -NMR spectra of nine-vertex heteroboranes: $4\text{-CB}_8\text{H}_{14}$, $4\text{-NB}_8\text{H}_{13}$, $4\text{-SB}_8\text{H}_{12}$ and $4,6\text{-C}_2\text{B}_7\text{H}_{13}$. «Collect. Czech. Chem. Commun.», 1981, 46, № 10, 2479—2493 (англ.)

Измерены и отнесены спектры ЯМР ^{11}B девятивершинных гетероборанов $4\text{-CB}_8\text{H}_{14}$, $4\text{-NB}_8\text{H}_{13}$, $4\text{-SB}_8\text{H}_{12}$ и $4,6\text{-C}_2\text{B}_7\text{H}_{13}$. Проведены расчеты этих молекул неэмпирич. методом ССП МО в базисе ОСТ-3 ГФ и полуэмпирич. методом ППДП/2. Приведены разные характеристики зарядов на атомах и связей между атомами. Гетероатомы азот и углерод являются акцепторами электронов, ближайшие к ним и антиподный атомы бора несут положительный, а атомы в мета-положении отриц. заряды. С увеличением координац. числа электронная плотность на атомах бора падает. Между хим.

43

Х. 1982, 19, № 6.

сдвигами на атомах бора и различными характеристиками их зарядов наблюдается корреляция. Теснее всего корреляция между хим. сдвигами и заселенностью $2p$ -АО бора в методе ППДП/2. Введение гетероатомов приводит к увеличению локализации связей с соседними краевыми атомами бора. Этот эффект заметнее всего в случае азота, слабее для углерода и меньше всего для серы. Отмечается заметное участие неподеленных пар гетероатомов в скелетном связывании. Н. Гамбарян

4,6-C₂B₇H₁₃

1981

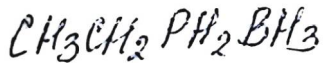
Dolanský J., et al.

Collect. Czech. Chem.

срещу

Commun., 1981, 46, N10,
2479-2493.

(сер. 4-CB₈H₁₄ ; III)



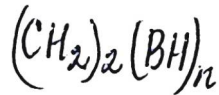
М. В. Снежко
молек. спектр.
М. П.

Received 12 24 77 / 1981

Durig J. R., et al.

J. Chem. Phys., 1981,
75 (4), 1644-49.

1981


 $n=1, 2$

Кв. мет.
расчет.
молекула.
Структура

X.20.1981

20 Б32. Аromaticность малых циклов, содержащих атомы бора и углерода $[(\text{CH}_2)_2(\text{BH})_n, n=1, 2]$. Сопоставление с изоэлектронными карбокатионами. Определяющая роль смешивания орбиталей и невалентных 1,3-взаимодействий в (определении) структур четырехчленных циклов. Krogh-Jespersen K., Cremer D., Dill J. D., Pople J. A., Schleyer P. v. R. Aromaticity in small rings containing boron and carbon $((\text{CH}_2)_2(\text{BH})_n, n=1, 2)$. Comparisons with isoelectronic carbocations. The decisive roles of orbital mixing and nonbonded 1,3-interactions in the structures of four-membered rings. «J. Amer. Chem. Soc.», 1981, 103, № 10, 2589—2594 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах ОСТ-3ГФ (А), ОСТ 4-31ГФ (В) и ОСТ 6-31ГФ* (С) рассчитаны борирен (I), бориран (II), 1,3-диборетен (III), 1,2-диборетен (IV), 1,3-диборетан (V), 1,2-диборетан (VI), циклобутадие́н дикатион (VII) и 1,3-циклобутанили́ден дикатион (VIII). Структуры I—VIII определены оптимизацией геометрии в базисе А, а для I—V. VII и VIII — также в базисе В. Энергии получен-

ных структур рассчитывались в базисе C и в базисе B с учетом электронной корреляции во 2-м порядке теории возмущений. Проанализированы заряды на атомах и орбитальные заселенности I—VIII. Наиболее стабильным изомером формулы $(CH_2)_2(BH)_2$ найдена неплоская структура III (симметрия C_{2v}), к-рая в зависимости от метода расчета на 6,9—16,1 ккал/моль стабильнее IV и на 12,1—15,8 ккал/моль стабильнее плоской структуры III симметрии D_{2h} . Изоэлектронный с III дикатион VII также имеет неплоскую структуру. Барьер инверсии в VII равен (ккал/моль): 6,1 (базис C), 5,8 (базис B с учетом электронной корреляции). В обоих случаях сморщивание четырехчленного цикла объясняется невалентными 1,3-взаимодействиями дестабилизирующими плоскую структуру. На основе полученных данных вычислены энергии гидрогенизации I, III, IV и VII, к-рые оказались равны (ккал/моль, расчет в базисе C): I — 21,3, III — 30,6, IV — 17,7, VII — 25,7. Сопоставление с лит. данными показывает, что резонансные энергии I и III составляют почти 70% от резонансных энергий соотв-щих изоэлектронных систем: циклопропенового катиона и VII.

В. Фаустов

$(CH_3)_3B$

[Ommek 15341]

1982

Ацети-
монексн-
структ.
неорем.
рацем

Bews J. R., Glidewell C.,
J. Mol. Struct., 1982,
90, N 1-2, suppl.: Theo
Chem.", J, N 1-2,
151-163

$B_2H_5CH_3$

1982

17 Б258. Определение молекулярной структуры метилдиборана. Chiu C. W., Burg A. B., Beaude R. A. Molecular structure determination of methyl-diborane. «Inorg. Chem.», 1982, 21, № 3, 1204—1208 (англ.)

Измерены в области частот 18,5—40,0 ГГц МВ-спектры метилдиборана $B_2H_5CH_3$ (I) и (9) его ^{10}B -D-изотопозамещенных, в основном колебательном состоянии. Анализ спектров выполнен в приближении модели жесткого асимм. волчка с учетом внутреннего вращения метильной группы. Вращательные постоянные I равны (в МГц) $A=31\,992(109)$, $B=6940,74(12)$, $C=6194,85(10)$. При заданной структуре метильной группы определены структурные параметры I. По A—E расщеплению линий оценена величина барьера внутреннего вращения $V_3=2,5(5)$ ккал/моль. С. Н. Мурзин

кометрии,

структура,

№

Х. 1982, 19, № 17.

$BH_2CH_2CH_2BH_2$

1982

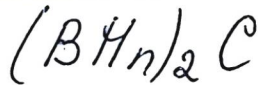
5 Б59. Теоретическое исследование путей реакций. Диборирование этилена. Theoretical study of reaction paths. Diboration of ethylene. Chadha Rita, Ray N. K. «J. Phys. Chem.», 1982, 86, № 17, 3293—3294 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО в приближении МПДП рассчитаны реагенты, интермедиа, переходные состояния (ПС) и продукт р-ции $C_2H_4 + B_2H_4 \rightarrow BH_2CH_2CH_2BH_2$ (I). Варьировали все независимые степени свободы. При расчетах ПС в кач-ве координаты р-ции использовались расстояние C^1-B^1 . Расчеты свидетельствуют о двухстадийном механизме присоединения. На первой, лимитирующей стадии образуется трехцентровый π -комплекс I, В интермедиате I расстояния B^1C^1 и B^1C^2 составляют 1,704 и, соотв., 1,713 А. На второй стадии I переходит в продукт р-ции I. Расстояние B^1C^1 составляет в первом ПС 2,100 А, во втором ПС — 1,692 А. Первой стадии отвечает энергия активации E_a 16,7 ккал/моль, второй стадии E_a — 1,4 ккал/моль. Вычисленная энтальпия р-ции I равна —31,5 ккал/моль. Приведены заряды на атомах в найденных стационарных точках.

В. Фаустов

расчет
геометр.,
структ.,
ДН

Х. 1983, 19, №5



$$n = 1, 2, 3$$

расшир.,
номер.,
структ.,
ссыл. номер.,
 ΔH_f .

1982

Cuthbertson A.F.,
et al.

J. Mol. Struct., 1982,
87, N1, (Theorchem, 1982,
4, N1) ● 41-44.
(см. $[Be^{2-}H_n]_2 C$; III)

$(BH_3)_2 C$

1982

Cuthbertson A. F.,
Glidewell Ch.

водород,
соединения,
 ΔE

J. Mol. Struct., 1982,
87, N1, Theochem, 1982,
4, N1, 71-79.

(cell. $(BeH_3)C$; III)

HCB

1982

Dev M. B., Mahajan
Geeta D.

интер.
расшир.
структур.
и след.

Indian J. Pure Appl.
Phys. 1982, 20(5), 360-
-371

(сер. HCB Li ; III)

Me_2B^+

1982

7 Б144. Химия положительных ионов триметилбора и триметилалюминия в газовой фазе. Gas-phase positive-ion chemistry of trimethylboron and trimethylaluminum. Kappes Manfred M., Uppal Jack S., Staley Ralph H. «Organometallics», 1982, 1, № 10, 1303—1307 (англ.)

Методом ионного циклотронного резонанса изучены ион-молек. р-ции и с участием ионов $\text{Me}_2\text{Э}^+$, где $\text{Э} = \text{B}$ или Al . Взаимодействие этих ионов с алкилгалогенидами (RX) проходит по нескольким направлениям, что определяется природой RX . Для EtCl и PrCl взаимодействие с Me_2Al^+ приводит к ионам $\text{Me}_2\text{Al}(\text{R}-\text{H})^+$ и $\text{Me}_2\text{Al}(\text{HX})^+$. В тех случаях, когда величина сродства к галогену для R^+ ниже, чем для катионов $\text{Me}_2\text{Э}^+$, происходит образование ионов Me_2AlX и R^+ . Получены величины сродства Me_2B^+ и Me_2Al^+ к Cl^- , равные $192,5 \pm 3$ и 185 ± 5 ккал/моль, и к F^- , составляющие $238,5 \pm 3$ и 228 ± 8 ккал/моль соотв. Нейтр. молекулы Me_3B способны переносить анион Me^- к CF_3^+ и CF_2Cl^+ .

Ace^- ; Ar^- ;

⊗
(H)

X. 1983, 19, № 7

Me_2Al^+ (Ace^- , Ar^-)

что дает величину $D(\text{Me}_2\text{B}^+ - \text{Me}^-) = 250 \pm 15$ ккал/моль.
 На основании изучения переноса H^- от Me_3B к различным катионам определена величина сродства $\text{Me}_2\text{B} = \text{CH}_2^+$ к гидриданиону ($260,5 \pm 5$ ккал/моль). Из данных по замещению лиганда установлена способность различных соединений к образованию комплексов с Me_2B^+ и Me_2Al^+ . Для Me_2B^+ увеличение прочности связи происходит в ряду $\text{L-Me}_2\text{S} < \text{MeCN} < \text{PhOMe} < \text{Me}_2\text{O} < \text{PhCN} < \text{Py}$, а для Me_2Al^+ — в ряду $\text{L-Me}_3\text{Al} < \text{Me}_2\text{S} < \text{PhOMe} < \text{Me}_2\text{O} < \text{MeCN} < \text{Et}_2\text{O} \approx (\text{изо-Pr})_2\text{O} < \text{PhCN} < \text{Me}_3\text{N} < \text{Py}$. В случае Me_2Al^+ наряду с ионами Me_2AlL^+ происходит образование ионов $\text{Me}_2\text{Al}(\text{L})_2^+$.
 Д. В. Загоревский

HCB

(DANIEL 15370)

1982

смыкнута,
теорет.
рацем.

Mahajan G. A., Deb B. M.,
Indian J. Pure and
Appl. Phys., 1982, 20,
N7, 527-537.

1,12- $C_2(CH_3)_2B_{10}H_{10}$

1982

16 Б92. Электроннографическое исследование строения молекулы 1,12-диметил-1,12-дикарба-клозо-додекаборана (12) $1,12-C_2(CH_3)_2B_{10}H_{10}$ в газовой фазе: Мазюков В. С., Атавин Е. Г., Голубинский А. В., Вилков Л. В., Станко В. И., Гольяпин Ю. В. «Ж. структур. химии», 1982, 23, № 1, 51—55

геометрия,
структура

Строение молекулы $1,12-C_2(CH_3)_2B_{10}H_{10}$ определено методом газовой электронографии. Амплитуды колебаний и поправки на эффект сокращения рассчитаны из спектроскопич. данных. Геометрич. параметры молекулы равны $(r_g, \Phi\alpha)$: B—C 1,716 (13), $B_{(2)}-B_{(3)}$ 1,777(7), $B_{(2)}-B_{(7)}$ 1,766(20), C—C 1,533(19), B—H 1,216(19), C—H 1,088(33) Å, углы BBH 129(4), CCH 108(9)°.

Резюме

Х. 1982, 19, № 16.

$C_2 B_4 H_6$

1982

Pelin W. Kevin., Spal-
ding Trevor R., et al.

соединения,

структура

J. Chem. Res. Synop.,

1982, N5, 120. J. Chem. Res.
Microfiche, 1982, N13-N14,

1335-1356.

(см. $B_6 H_6^{2-}$; III)

$C_2 B_4 M_6$

1982

Perkins P. G., et al.

механизм
локализации
орбиталей

J. Chem. Soc. Faraday
Trans., 1982, Part 2,
78, N2, 285-296.

(см. CO_2 ; I)

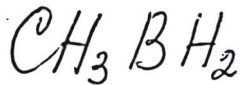
BH_2CH_2^-

1982

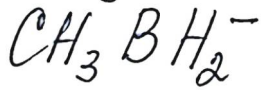
Spitznagel G.W.,
Clark T., et al.

расчёт
геометр., J. Comput. Chem.
структ., 1982, 3, 13, 363-371.
ΔH.

(см. HCH_2^- ; III)



1982



Spitznagel G.W.,
Clark T., et al.

расчёт
момент.
структ.,
ΔH.

J. Comput. Chem.
1982, 3, N3, 363-371.

(см. HCH_2^- ; III)

BCl_6^+

1982

Von Rague Schleyer
Paul, Kos A. J., et al.

поверхн.
пот.
энергии

J. Amer. Chem. Soc.,
1982, 104, N 13, 3771-
●-3773.

(см. $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$; I)

1983

1,1-(CH₃)₂B₂H₄

18 Б245. Микроволновый спектр, дипольный момент и барьер внутреннего вращения 1,1-диметилборана. Microwave spectrum, dipole moment, barrier to internal rotation of 1,1-dimethyldiborane. Chiu C. W., Burg A. B., Beaudet R. A. «J. Chem. Phys.», 1983, 78, № 6, Pt 2, 3562—3566 (англ.)

Измерены в области частот 18,0—40,0 ГГц МВ-спектры четырех изотопич. образцов 1,1-диметилборана, нормального образца 1,1-(CH₃)₂B₂H₄ (I) и ¹⁰B₁-, ¹⁰B₂-, D-изотопозамещенных образцов, в основном колебательном состоянии. Анализ спектров выполнен в приближении модели жесткого сплюснутого асимм. волчка с учетом внутреннего вращения двух волчков. Для I вращательные постоянные равны в МГц $A=7070,68(7)$, $B=6606,57(3)$, $C=3660,33(1)$. На основе полученных данных для четырех изотопич. образцов вычислена длина связи $r(B-B)=1,76(2) \text{ \AA}$ и оценены структурные параметры $r(B_1-C)=1,59 \text{ \AA}$, $\angle CBC=121,2^\circ$. По эффекту Штарка второго порядка для двух переходов опре-

м.п., геометр.,
структура

X. 1983, 19, N 18

делен дипольный момент $\mu = 0,87(3) D$. Из анализа расщепления МВ-переходов из-за внутреннего вращения в предположении, что нет взаимодействия между внутренними волчками, оценены параметры волчков и определена величина барьера внутреннего вращения $V = 1,39(16)$ ккал/моль. Полученные результаты согласуются с известными данными для родственных молекул. С. Н. Мурзин

$(H_3B)_3C^{+}$ / omnivick 16400 / 1983

снрук-
тура

Certhbertson A.F.,
Clidewell Ch.,
J. Mol. Struct., 1983, 92,
N3-4, Suppl. "Theochem",
9, N3-4, 353-359.

$C_2B_nH_{n+2}$
($n=3,4,5,10$)

Ap, meopem.
paciem

Om. 19082

1983

Dekock R. L., Jasperse
C. P.,

Inorg. Chem., 1983,
22, N 26, 3843-3848

$C_2 B_7 H_9$

1983

O'Neill M.E., Wade K.

Ze;

Polyhedron, 1983, 2,
N9, 963-966.

($\bullet$ Cr. Bg Clg; III)

B.(CH₂)₂

1984

Abramowitz, S.

Thermochem. and Appl. Chem.
and Biochem. Syst. Proc. NATO
Adv. Study Inst. Thermochem
Today and Role Immediate
Future, Viana do Castelo, July
5-15, 1982. ● Dordrecht, e. d.
1984, 789-802. (see Bll₂SH(D); III)

Vi, llo,
Δ S;

$B_2H_5CH_3$

1984

5 Б1067. Неэмпирический расчет квадратичного силового поля метилдиборана. An ab initio quadratic force field for methyldiborane. Keeperts David D., Eggers David F. «Inorg. Chem.», 1984, 23, № 116, 2505—2509 (англ.)

Рассчитанное методом ССП с базисом 4—21 ГФ силовое поле молекулы $B_2H_5CH_3$ (I) модифицировано с помощью масштабирующих множителей, перенесенных из молекул диборана и этана, и затем уточнено МНК по эксперим. частотам колебаний I и $B_2D_5CH_3$. Обсуждено отнесение эксперим. частот. Вычисл. интенсивности колебаний в ИК-спектре по порядку величин согласуются с наблюдаемыми. Определен барьер вращения метильной группы: 7,37 кДж/моль. В. Г. Соломоник

$\nu_i, \nu_o;$

х. 1985, 19, 45

[Om. 20 469]

1984

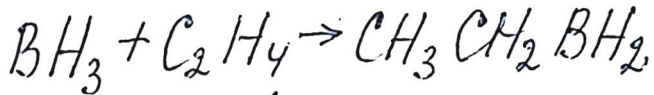
$B_2H_5CH_3$

$B_2D_5CH_3$

Keeperts D.D., Eggers
D.F.,

and none,
ab initio
problem

Inorg. Chem., 1984, 23,
N16, 2505-2509.



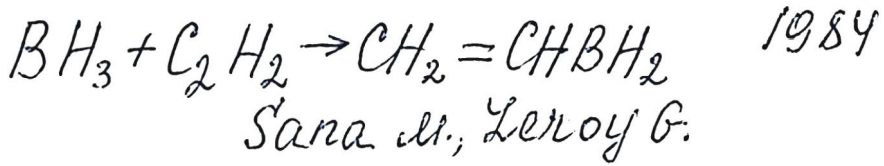
1984

Sana M., Leroy G.

Рисует
геометрию,
струк-
туры

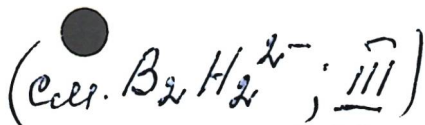
J. Mol. Struct., 1984,
109, N 3-4; Suppl.: Theo-
chem, 18, N 3-4, 251-269.

(см. $\text{B}_2\text{H}_2^{2-}$; III)



Рисунки
геометрии,
струк-
туры

J. Mol. Struct., 1984,
109, n 3-4, Suppl.: Theo-
chem, 18, n 3-4, 251-269.



$C_2B_2H_4$

DM 21730

1985

1 Б1084. Необычные структуры изомеров $C_2B_2H_4$. Remarkable Structures of $C_2B_2H_4$ isomers. Budzelaar P. H. M., Krogh-Jespersen K., Clark T., Schleyer P. von R. «J. Amer. Chem. Soc.», 1985, 107, № 9, 2773—2779 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах 3-21ГФ, 6-31ГФ, 6-31ГФ*, 6-31ГФ** с учетом электронной корреляции в рамках теории возмущений Меллера—Плессета 2- и 3-го порядков, при полной оптимизации геометрич. параметров проведены расчеты 21 возможного изомера $C_2B_2H_4$. Наиболее устойчивым найден четырехчленный циклич. изомер типа CH_2BSHBN с внутримолекулярно координированными атомами B и формально двойной связью BC. Аналогичный циклич. изомер типа $CHNHCNHN$ имеет на 5 ккал/моль более высокую энергию и неплоскую структуру четырехчленного кольца. Открытые структуры с тройными связями, а также структуры с трехчленными циклами на 15—65 ккал/моль менее стабильны указанных выше. Устойчивость рассмотренных систем сравнивается с относит. устойчивостью соотв. изомеров C_4H_4 . Основное отличие в факторах, влияющих на относит. стабильность этих

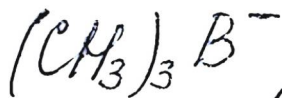
геометрии,
структура

X. 1986, 19, N1

систем, объяснено возможностью внутримолек. координации типа В.:.В в первых.

И. Абронин



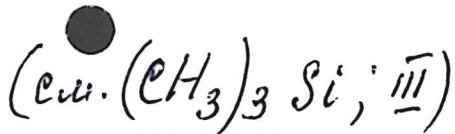


1985

Carmichael Ian,

poterues. J. Phys. Chem. 1985,
поверхн., 89, N 22, 4727-4732.

Кв. мех-
растит.



НСВ
НВС

1985

4 Д65. Теоретическое сопоставление низколежащих синглетных и триплетных состояний молекул НСВ и НВС. A theoretical comparison of the lowest-lying singlet and triplet states of HCB and HBC. Luke Brian T., Pople John A., Schleyer Paul von Ragué. «Chem. Phys. Lett.», 1985, 122, № 1—2, 19—22 (англ.)

В приближении ССП с использованием базиса сгруппированных гауссиан 6—31 ГФ* найдены стационарные точки поверхностей потенц. энергии (ПЭ) низколежащих электронных состояний молекулы НСВ, вторые производные ПЭ по смещениям ядер в этих точках, гармонич. частоты колебаний молекулы и энергии нулевых колебательных уровней. Корреляционные поправки к значениям ПЭ в стационарных точках оценены в 4-м порядке теории возмущений Меллера — Плессетта. Показано, что глобальный минимум ПЭ молекулы соответствует линейной конфигурации Н—В—С

М.П.

ф. 1986, 18, № 4

и электронному состоянию $^3\Pi$. Минимум ПЭ изомера НСВ также достигается при линейном расположении ядер (электронное состояние $^3\Sigma^-$); этот минимум лежит на 3,9 ккал/моль выше глобального. Высота барьера изомеризации составляет 23,7 ккал/моль, поэтому оба изомера должны наблюдаться экспериментально. Состояния $^1\Sigma$, соответствующие классич. структурам с тройной связью В—С, характеризуются относительно высокой энергией.

А. В. Зайцевский

HCB
HBC

(Am. 22951)

1985

4 Б1030. Теоретическое сравнение низколежащих синглетных и триплетных состояний HCB и HBC. A theoretical comparison of the lowest-lying singlet and triplet states of HCB and HBC. Luke Brian T., Popple John A., Schleyer Paul von Ragué. «Chem. Phys. Lett.», 1985, 122, № 1—2, 19—22 (англ.)

Рассчитаны энергии ряда низколежащих синглетных и триплетных состояний HCB и HBC. Геометрия оптимизирована спин-ограниченным (для синглетных состояний) и спин-неограниченным (для триплетных состояний) методом ССП в базисе 6-31 ГФ*. Для всех изу-

расчет 2.

⊕ HBC

X. 1986, 19, № 7.

ченных состояний НСВ и НВС равновесными являются линейные конфигурации; для них приведены равновесные расстояния и колебат. частоты. Энергии при равновесной геометрии рассчитаны с учетом корреляции по теории возмущений Меллера—Плессета 4-го порядка в базисе 6—311 ГФ**. Разность энергий НВС и НСВ ($^3\Sigma^-$ и $^3\Pi$ соотв.) 3,9 ккал/моль (энергия НСВ ниже). Для НСВ энергия состояния $^3\Sigma^-$ на 12,7 ккал/моль выше энергии $^3\Pi$, а для НВС энергия $^3\Pi$ на 9,4 ккал/моль выше энергии $^3\Sigma^-$. А. А. Сафонов

CH_3BH_2

1985

Reed Alan E.,
Weinstock Robert B.,
et al.

ab initio
pacem

J. Chem. Phys. 1985,
83 (2), 735-46.

(Cor. CH_3F ; III)

$B(CH_3)_3$

1985

Schilder Helmut,
Schleker W.

u. n.

Z. Naturforsch., 1985,
A 40, N 12, 1265-1270.

(ver. $Al(CH_3)_3$; III)

1,6 - C₂B₄H₆

и др.

1985

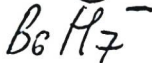
10 Д150. Связь в кластерах. Ч. 7. Протонирование шестивершинных кллозо-боранов и кллозо-карборанов: исследование с помощью неэмпирических расчетов. Bonding in clusters. Part 7. Protonation of six-apex closoboranes and closocarboranes: an ab initio calculational study. Whelan Tom, Brint Paul. «J. Chem. Soc. Faraday Trans.», 1985, Pt 2, 81, № 2, 267—276 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе ОСТ-3ГФ с оптимизацией геометрии исследовано электронное строение 1,6-C₂B₄H₆ (I), 1,6-C₂B₄H₇⁺ (II), C₂B₆H₇ (III), B₆H₇⁻ (IV) и 1,2-C₂B₄H₇⁺ (V). Рассчитанное сродство к протону и равновесная геометрия 1 согласуются с эксперим. данными. Показано, что энергетич. эффект при протонировании на ~80% обусловлен подходом протона и лишь на ~20% — перестройкой системы, хотя конечная геометрия протонированной системы может сильно отличаться от исходной геометрии непротонированной системы. Положение протонирования

геометр.

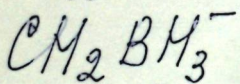
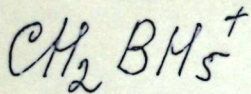
структура

фр. 1985, 18, NTO



определяется структурой высшей занятой МО (ВЗМО). Различия в геометрии II—V объяснены различным строением ВЗМО. Подчеркнуто, что ВЗМО обладает лишь слабосвязывающим характером. На этой основе проведена экстраполяция на случай более крупных боранов и карборанов и обсуждена их реакционная способность. Ч. 6 см. Brint P. et al. «J. Chem. Soc. Dalton. Trans.», 1983, 975. В. Л. Лебедев





1986

Armstrong D. R.

Walker G. T.

M. P.

J. Mol. Struct. Theo-
chem., 1986, 139, N1-2,
47-62.

(cc. CH_2NBH_2 ; III)

$(CH_3)_3B^-$

1986

10 Д80. Неэмпирические МО расчеты «изолированных» колебательных частот в радикалах AMe_3 и ион-радикалах ($A=B^-$, C , N^+ , Al^- , Si , P^+). Ab-initio molecular orbital calculations on «isolated» vibrational frequencies in AMe_3 radicals and radical ions ($A=B^-$, C , N^+ , Al^- , Si , P^+). Carmichael I. a n. «J. Phys. Chem.», 1986, 90, № 10, 2057—2060 (англ.)

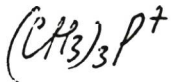
Обнаружена линейная корреляция между неэмпирич. оценками длин связи $C-H$ в радикалах и ион-радикалах, указанных в заголовке, и теоретически определенными гармонич. частотами для изолированных колебаний $C-H$. Расчеты ССП МО в приближении неограниченного метода Хартри—Фока в сочетании с аналитич. процедурой для силовых постоянных использованы для получения указанных частот. Рассчитанные данные приведены к эксперим. значениям путем сопоставления с хорошо изученными изолированными колебаниями в молекулах триметиламина, триметилфосфина и триметил-

(75)

ср. 1986, 18, N 10

$(CH_3)_3C$, $(CH_3)_3N^+$,
 $(CH_3)_3Al^-$, $(CH_3)_3Si$,

борана. Получены относительно точные оценки для до
сих пор не наблюдавшихся изолированных колебаний
 $^{13}\text{C}-\text{H}$ в указанных системах AME_3 . Показано, что мож-
но получить также частоты колебаний $\text{C}-\text{D}$ и $\text{C}-\text{Mu}$
в дейтерий- и мюнийсодержащих радикалах. Н.В.В.



CHBH₂

C(BH₂)₂

теор.
расчет
нужные
электрон.
состоян.,
 $\Delta_f H$.

[om. 26557]

1986

Farrás J., Olivella S.,
Sole' A., et al.,

J. Comput. Chem., 1986,
7, NY, 428-442.

$C_2B_3H_5$

1986

Д 17 Б1066. Изомеры $C_2B_3H_5$ и механизм псевдовращательной перегруппировки. Isomers of $C_2B_3H_5$ and the diamond-square-diamond rearrangement mechanism. Gimarc B. M., Ott J. J. «Inorg. Chem.», 1986, 25, № 1, 83—85 (англ.)

Расчет по РМХ начальной, конечной и промежуточных стадий гипотетич. перегруппировки тригонально-бипирамидальных карборанов $C_2B_3H_5$, протекающей через тетрагонально-пирамидальные структуры (типа псевдовращения по Берри) показал, что взаимные переходы изомеров с аксиальным, аксиально-экваториальным и экваториальным расположением атомов С запрещен по симметрии. В соответствии с данными структурных исследований, указанные изомерные карбораны являются стереохимически жесткими. Ю. Л. Словохотов

(м.п.)

Х. 1986, 19, № 17

CH_3BH_2

1986

CH_3OBH_2

Hayes Roger, N.,
Sheldon John C.,
et al.

Organometallics,
1986, 5, N1, 162-167.

(cm. CH_3O^- ; IV)

CH_3OBH_2
и др.

D_2 , геометр.,
структура,
М.П.

Х. 1986, 19, № 19

1986

19 Б1360. Микроволновый спектр, структура, дипольный момент, постоянные квадрупольного взаимодействия и барьер внутреннего вращения метоксиборана, CH_3OBH_2 . Microwave spectrum, structure, dipole moment, quadrupole coupling constants, and barrier to internal rotation of methoxyborane, CH_3OBH_2 . Kawashima Y., Takeo H., Matsumura C. «J. Mol. Spectrosc.», 1986, 116, № 1, 23—32 (англ.)

На штарковском микроволновом МВ-спектрометре в обл. частот 19—58 ГГц измерены вращат. спектры пяти изотопич. образцов метоксиборана, $\text{CH}_3\text{O}^{11}\text{BH}_2$ (I), $\text{CH}_3\text{O}^{10}\text{BH}_2$, $^{13}\text{CH}_3\text{O}^{11}\text{BH}_2$, $\text{CH}_3\text{O}^{11}\text{BD}_2$ и $\text{CD}_3\text{O}^{11}\text{BH}_2$ в основном колебат. состоянии. Нестабильные образцы метоксиборана получены в результате хим. р-ции между дибораном и метанолом или дибораном и формальдегидом. В приближении жесткого асимм. волчка с учетом внутр. вращения по методу главных осей определены вращат. постоянные, барьеры внутр. вращения и постоянные ^{11}B -ядерного квадрупольного взаимодействия. Полный дипольный момент I равен $\mu = 1,61 \cdot (10) \text{ Д}$. На основе МО-расчета определена r_0 -структура I. С. Н. Мурзин

$(CH_3)_3N^+BH_3^-$

1986

19 Б1361. Сверхтонкая структура в микроволновом спектре молекулы триметил—амин—бора, обусловленная ядрами азота и бора. Boron and nitrogen hyperfine structure in the microwave spectrum of trimethylamine-borane. Kaisten W., Dreizler H., Kuczkowski R. L. «Z. Naturforsch.», 1985, A40, № 12, 1262—1264 (англ.)

На МВ-фурье-спектрометре в сверхзвуковой молекулярной струе исследован спектр $(CH_3)_3N^{11}BH_3$. Идентифицированы СТС линий вращат. переходов с $J=1-0$ и $2-1$ в основном колебат. состоянии и перехода с $J=1-0$ в двух возбужденных колебат. состояниях. Определены значения вращат. и центробежных постоянных и постоянных квадрупольной связи ядер бора и азота. Для основного состояния получено: $B=4516,3558$ МГц; $D_J=1,5$, $D_{JK}=-24,7$ кГц; $eqQ(^{11}B)=2,064$, $eqQ(^{14}N)=-2,832$ МГц.

Е. В. Алиева

Vi, M. N.

X. 1986, 19, N 19

$\text{C}_5\text{H}_3\text{B}_5\text{N}_{10}$

1986

14 Б1372. Метилпентаборан(11); смесь изомеров. Methylpentaborane(11): a mixture of isomers. Osborne J. H., Hill R. C. P., Ritter D. M. «Inorg. Chem.», 1986, 25, № 3, 372—376 (англ.)

Изучены спектры ЯМР ^1H (500 МГц) и ^{11}B (160,4 МГц) метилпентаборана (11) (I) при $t = -35^\circ\text{C}$. На основе спектров ЯМР ^{11}B с развязкой и без развязки от протонов сделан вывод, что в р-ре I находится в виде смеси 2 изомеров: $2\text{-CH}_3\text{B}_5\text{H}_{10}$ и $3\text{-CH}_3\text{B}_5\text{H}_{10}$. Отнесение сигналов в спектре ЯМР ^1H проведено по КССВ $J(\text{BH})$ и аддитивным инкрементам влияния CH_3 -группы на хим. сдвиги протонов борана C_5H_{11} . Приведены хим. сдвиги $\delta(^1\text{H})$ и $\delta(^{11}\text{B})$ для указанных изомеров I. Обнаружено, что метильная группа дезэкранирует атом бора в α -положении. Из анализа т-рных спектров ЯМР ^{11}B определены термодинамич. параметры динамич. равновесия $3\text{-CH}_3\text{B}_5\text{H}_{10} \rightleftharpoons 2\text{-CH}_3\text{B}_5\text{H}_{10}$. В. Н. Солкан.

Спектры

(4)

X. 1986, 19, N 14

$3\text{-CH}_3\text{B}_5\text{H}_{10} \rightleftharpoons 2\text{-CH}_3\text{B}_5\text{H}_{10}$
равновесия термод. параметры

CB₂H₃⁻

1986

Spitznagel Gunter W.,
Diss Doktorgrad. Natur-
wiss. Fak. Friedrich-Alex-
ander-Univ. Erlangen -
M. n. Nürnberg, 1986. 390 S., ill.

(see, CH₃⁻ ; III)

C_2H_5B

1986

№ 8 Б1094. Расчеты неэмпирическим методом электронной структуры и поверхности потенциальной энергии C_2H_5B . Стабильность борирана. Ab initio electronic structure calculations of the C_2H_5B potential energy surface: the stability of borirane. Taylor Charles A., Zerner Michael C., Ramsey Brian. «J. Organomet. Chem.», 1986, 317, № 1, 1—10 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП с использованием базисных наборов ОСТ-3 ГФ и 3-21 ГФ изучена Пв потенциальной энергии ППЭ системы C_2H_5B . Энергии стационарных точек, отвечающих 5 изомерам C_2H_5B , уточнены расчетами с учетом электронной корреляции по теории возмущений Мёллера — Плессета вплоть до 4-го порядка в базисе 6-31 ГФ**. В отличие от изоэлектронной системы циклопропильный катион — аллильный катион, в случае C_2H_5B аналог аллильного катиона — открытая плоская структура C_2H_5B с симметрией C_{2h} — на 102,4 кДж/моль лежит выше по энергии, чем

М.П.

X. 1987, 19, № 8

циклич. изомер бориран (аналог циклопропильного катиона), к-рый является стабильным минимумом на ППЭ. Изомеры $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBNH}_2$ (I) и $\text{H}_3\text{C}-\text{B}=\text{CH}_2$ (II) на 57,2 и 32,55 кДж/моль стабильнее борирана. Оценены энергии активации для перегруппировки борирана в I и II.

И. Н. Сенченя

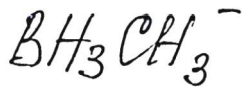


[Dm. 26802]

1987

$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{BH}_3)$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{BD}_3)$ Durig J.R., Hizer T.G.
et al.,

ИК, Раман-
спектры,
структура, J. Mol. Struct., 1987, 159,
нормальн. 85-105.
Координат
анализ



1987

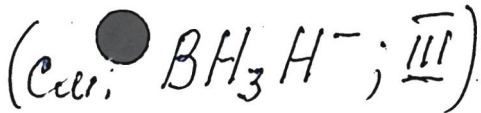
Quassas A.,

El Moutadi M., et al.

meop.

THEOCHEM 1987, 37

pacrim. (3-4), 255-60.



C₅H₅B (Om. 26735) 1987

[106: 204235x Borinine (borabenzene): Its structure and vibrational spectrum. A quantum chemical study. Raabe, Gerhard; Schleker, Wolfgang; Heyne, Eberhard; Fleischhauer, Joerg (Rheinisch-Westfaelischen, D-5100 Aachen, Fed. Rep. Ger.). Z. Naturforsch., A: Phys. Sci. 1987, 42(4), 352-60 (Eng). Recently results were reported of some semiempirical and ab initio studies in which the electronic structure was compared of the hitherto unknown borinine with those of benzene and pyridine. The results of the calcs. led to the conclusion that the elusive nature of borabenzene is caused by its high reactivity, which might at least in part be due to the pronounced σ acceptor properties of a low-lying σ^* MO. The results are given of further ab initio and semiempirical (MNDO) investigations in which full geometry optimizations were performed for the mol. using 2 different basis sets (STO-3G, 4-31G) and the vibrational spectra was also calcd. of the ¹⁰B and ¹¹B isotopomeric borabenzene mols. at the 4-31G level of ab initio theory and with the semiempirical MNDO method. The calcd. vibrational spectrum might be helpful to the experimentalist in identifying the mol., for example trapped in a rare gas matrix among the side products. The calcd. orbital energies can be useful in identifying the mol. by means of its photoelectron spectrum.

Di u cмyкн,
meopem. pacu

C.A. 1987, 106, N24

ВюлаНн (От. 30783) 1988

Дорогеева О.В., Мاستро-
струк- ков В.С. и др.,
тура

дл. структур. химии,
1988, 29, №, 137-139.

Электроннографические иссл. и
структур. молекулы,
1, 1'-дис(А - карбопана), 1-(1'-1', 12'-

B₁₀ C₂ H₁₁) - 1, 12 - B₁₀ C₂ H₁₁

C. BM3

[om. 29836]

1988

Forcada M. L., Moscardo F.
et al.,

теор. ислед.
столбцы.

J. Mol. Struct. Theochem,
1988, 166, 293-299.

$CB_{11}H_{12}^-$

(om. 31750)

1988

Green T.A., Switendick A.C.
et al,

ab initio
poczem
Di, cmyk.
napowiem.

J. Chem. Phys., 1988, 89,
1111, 6815-6822.

C₂B₁₀H₁₂

[Om. 31750]

1988

ab initio
pacem
vi, crys.
naphenp.

Green T.A., Switendick A.C.
et al.,

J. Chem. Phys., 1988, 89,
N 11, 6815-6822.

HBC⁺

(DM-29210)

1988

Maier J.P.

Phil. Trans. Roy. Soc.
London, 1988, A324
N1578, 209-221.

(A²⁵-X²⁷)

конфам-
анализ

$C_2B_3H_5$

(DM-30219)

1988

McKee M.L.,

ab initio
pacem.

J. Mol. Struct. Theochem.,

1988, 168, 191-203.

A Preliminary ● ab initio
study of rearrangements in $C_2B_3H_5$

$C_2B_3H_5$ и др.

1988

Mckee Michael L.

теорет.
расчет

Inorg. Chem. 1988, 27
(23), 4241-5.

(ср. $NH_3 \cdot BH_3$ и др., III)

$C_2 B_4 H_6$

Om. 30 182

. 1988

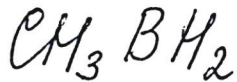
$C_2 B_5 H_7$

McKee M. L.,

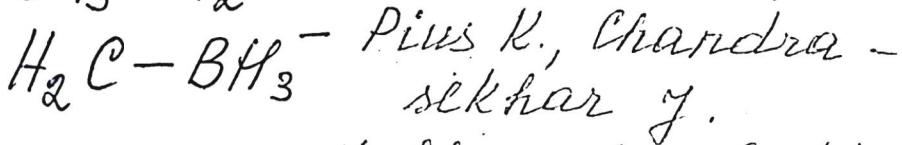
ab initio
pacem.

J. Amer. Chem. Soc.,
1988, 110, N 16,

5317-21.



1988



J. Chem. Soc. Perkin

Структура Trans, Pt. 2. 1988,
N7. C. 1291-1295.

(см. CH_3Li ; Li-орган.; III)

B - 1988

1988

B-C-H

109: 118529b The vibrational spectra (100-1600 cm^{-1}) and scaled ab initio STO-3G and 3-21G harmonic force fields for norbornane, norbornene, and norbornadiene. Shaw, R. A.; Castro, C.; Dutler, R.; Rauk, A.; Wieser, H. (Dep. Chem., Univ. Calgary, Calgary, AB Can. T2N 1N4). *J. Chem. Phys.* 1988, 89(2), 716-31 (Eng). The vibrational spectra in the region of 100-1600 cm^{-1} of norbornane and norbornadiene are reinvestigated, and those of norbornene are reported for the first time. On the basis of 3-21G ab initio force fields, evaluated for each mol. and scaled using overlay refinements of 12 scaling factors, the spectra are assigned and the obsd. transition frequencies reproduced with an overall av. error of 6.2 cm^{-1} . STO-3G force consts., modified to correct for deficiencies in the stretch-bend interaction force consts. but otherwise scaled analogously to 3-21G, reproduce the final set of assignments to within 10.1 cm^{-1} on av. The STO-3G basis is suitable as a less costly alternative to split-valence basis sets, particularly for describing the vibrational dynamics of low frequency ring bending and torsional modes.

(UK)

C.A. 1988, 109, N14

$[B(CH_2)_2]^-$ (Om. 30911)

1988

$[B(CH_2)_3]$

Sheldon J.C., Currie G.J.
et al.,

propem.
pacem
cmym.

J. Amer. Chem. Soc.
1988, 110, N 24,

8266 - ● 8267.

$H_2C=BNn$

OT 29187

1988

10 Д148.

Сравнение энергий двойных связей элементов второго периода с углеродом и кремнием. A comparison of the energies of double bonds of second-row elements with carbon and silicon. Von Ragué Schleyer Paul, Kost Daniel. «J. Amer. Chem. Soc.», 1988, 110, № 7, 2105—2109 (англ.)

С использованием метода многочастичной теории возмущений (МЧТВ) четвертого порядка в варианте Мёллера — Плессета выполнены расчеты энергетических и структурных характеристик систем с двойными связями вида $H_2Y=XH_n$ ($Y=C, Si$; $X=B, C, N, O, Al, Si, P, S$). В МЧТВ учитывались все одно-, двух-, трех- и четырехкратные возбуждения по отношению к волн. ф-ции нулевого приближения. Найдено, что π -связи $C=X$ являются значительно более сильными по сравнению с π -связями $Si=X$. При этом энергии π -связей как для C , так и для Si практически линейно зависят от электроотрицательности X . Также обнаружена линейная зависимость энергий π -связей от длины связи $Y=X$.

А. И. К.

М.П.

115

Ф. 1988, 18, N 10.

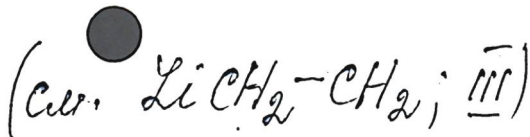


1989

Bernardi F., Bottoni A.
et al.

J. Mol. Struct. Theochem.

et. n. 1989, 183, n3-4, c. 301-309.



$C_2B_4H_8$

1989

110: 102115y Theoretical study of the classical and nonclassical forms of $C_2B_4H_8$ (cyclic hexacarborane). McKee, Michael L. (Dep. Chem., Auburn Univ., Auburn, AL 36849 USA). *J. Phys. Chem.* 1989, 93(4), 1265-6 (Eng). Ab initio calcns. have been carried out on the nonclassical and classical forms of $C_2B_4H_8$. At the MP2/6h31G* + ZPC//3-21G (zero-point corrections using the 3-21G basis) level, the classical form, which is a six-membered ring in a chair conformation, is 56.5 kcal/mol higher in energy than *nido*-2,3- $C_2B_4H_8$. Calcns. using the 3-21G basis indicate the chair form to be 7.8 kcal/mol lower in energy than the *nido* form. Despite the obvious shortcomings of the double- ζ basis, geometries and vibrational frequencies are reasonably reproduced.

теорет.
расчет
структур,
стабильн., Vi

с.А.1989, 110, N12

НВСН
НВСВН₂

От 33/09/990

7 Д114. Тройная связь бор — углерод ($-\bar{B} \equiv C-$): несколько теоретических предсказаний. The boron—carbon triple bond ($-\bar{B} \equiv C-$): Some theoretical predictions / Alberts Ian L., Schaefer Henry F. (III) // Chem. Phys. Lett.— 1990.— 165, № 2—3.— С. 250—256.— Англ.

Методом ССП и конфигурац. взаимодействия с учетом одно- и двухкратных возбуждений однопредетерминантной волн. ф-ции рассчитаны равновесные геометрич. параметры, частоты колебаний и дипольные моменты молекул НВСН и НВСВН₂. В расчете использован базисный набор ф-ций гауссова типа $[4s2p/2s]$, дополненный набором поляризационных d -ф-ций на атомах В и С и

М-А

ср. 1990, № 7

p-орбиталей на атомах Н, а также трехэкспонентный базис $[5s3p/3s]$, дополненный двумя наборами поляризационных ф-ций. Изучена зависимость результатов расчетов от расширения базиса АО диффузными ф-циями; величина дипольного момента в ряде случаев изменяет знак. Отмечено, что связи В—С в молекуле HBCBN_2 существенно неэквивалентны и имеют разную длину. Связь В—С имеет формальный порядок 3, причем на атоме В локализован отрицат. заряд. Отмечено, что строение дибораниона может быть объяснено в терминах резонанса структур и взаимодействий, связанных с перекрыванием орбиталей.

А. Ю. Ермилов.

$C_5H_5BH_2$ 1990
Глуховцев М. М.,
Симкин Б. Я. и др.

М. орган. химии.
М. П.
1990. 36, № 1. С. 210-212.

(сир. $M_2B Li_2$; III)

1990

U.N.

Неэмпирическим методом ССП МО в базе ОСТ-ЗГФ оптимизированы геометрии и рассчитаны распределения заряда восьми борсодержащих 3- и 4-членных гетероциклов — семи изомеров $C_2B_2H_4$ (I) и 1,2-дигидроборета $CH_2CHBNCH_2$ (II). Среди изомеров I наиболее стабилен $CH_2C=BNBH$ с планарным 4-членным циклом. Неплоский конформер II стабильнее планарного. В. Я. Беспалов

X. 1992, N20.

$\text{CH}_2\text{CHBHCH}_2$

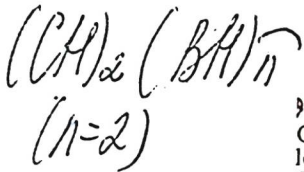
1990

Ka'lová Olga

SB. VŠCHT Praha. P. 1990,

М.П. II, с. 39 - 49.

(All. CaBaH₄ ; III)



1990

9 Д102. Изомерные молекулы типов $\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_4$ и C_3BH_5 . Izomerické molekuly typu $\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_4$ a C_3BH_5 / Hálová Olga // Sb. VŠCHT Praze. P.— 1990.— 11.— С. 39—49.— Чеш.; рез. англ.

Неэмпирическим методом в базисе ОСТ-3ГФ исследована серия молекул типа $(\text{CH})_2(\text{BH})_n$ ($n=2$) в различных геометр. конфигурациях. Рассчитаны полные энергии и зарядовые распределения. Исследована также ароматич. молекула с одним атомом В в четырехчленном кольце: $(\text{CH})_2\text{BHCH}_2$.

М.А.

Ф. 1992, № 9.

СВ5-Н6 -

(от. 33196)

1990

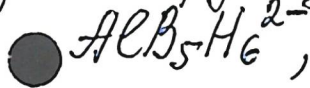
СВ5 Н7

Лебелю А.И., Чаркин О.Б.,

структура,
теорет.
расчет.

Же. неорган. химия,
1990, 35, № 2, 312-319.

Теорет. исследов. структур
алюминия



CB_5H_6^- , SiB_5H_6 и их прото-
нированными производными
 AlB_5H_7^- , CB_5H_7 и SiB_5H_7 .

BCM (DM-33709) ' 1990

Sana M., Leroy G., Henriët Ch.,

M.N. J. Chim. Phys. Et Chim.
Biol. 1990, 87, N1, 1-11.

BH₂CH₃

(OM 33709)

1990

BHCH₂

Sana M., Leroy G., Merriet Ch.,

g. Chim. Phys. Et Chim.

M.N.

Biol. 1990, 87, n1, 1-11.

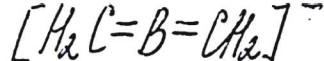


1991

Cao Yang,

Wang You-Liang.

Струк-
тура,
расчет.Гаоган сюэсяо хуа-
сое. Chem. у Чин.
Univ. 1991. 12, N 3. С.
353-355. (сое. B_2H_6 ; I)



1991

Д 20 Б 1029. Неэмпирический расчет энергетических и структурных параметров анионов, содержащих атомы бора и метиленовые группы. Neempirický výpočet energetických a strukturálních hodnot aniontů obsahujících atomy bóru a methylenové skupiny /Hálová Olga //Sb. VŠCHT Praze. P. — 1991. — 12. — С. 27—34. — Чеш.; рез. англ.

Неэмпирическим методом ССП МО в базисе ОСТ-3ГФ оптимизированы геометрии и рассчитаны распределения заряда в анионах $[H_2C=B=CH_2]^-$ (I), $[H_2C=B=O]^-$ (II), двух конформерах $[B(CH_2)_3]^-$ (III) и двух конформерах $[OB(CH_2)_2]^-$ (IV). Найденная равновесная конфигурация II имеет симметрию C_{2v} , как и изоэлектронный кетен, а I, в отличие от аллена, — C_{2v} с неодинаковыми метиленовыми группами. Неплоские конформеры III и IV стабильнее планарных.

В. Я. Беспалов

М.П.



(+3)

X. 1992, N 20

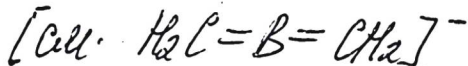


1991

Ka'lová Olga

žb. VŠCHT Praha. P. - 1991. - 12 -
C. 27-34.

u. n.



1-CH-1,2-C₂B₃H₄

1991

и др.

2 Б1130. Расчетное исследование карборанилкарбенов 1-CH-1,2-C₂B₃H₄ и 1-CH-1,2-C₂B₄H₅. Computational study of carboranylcarbenes 1-CH-1,2-C₂B₃H₄ and 1-CH-1,2-C₂B₄H₅ /McKee M. L. //J. Amer. Chem. Soc. —1991. —113, № 25. —С. 9448—9454. —Англ.

Неэмпирическим методом ССП в базисе 6—31 ГФ* оптимизированы геометрии двух первых членов в ряду карборанов 1,2-C₂B₃H₅ и 1,2-C₂B₄H₆ с карбеновым заместителем в положении 1. Для первого члена ряда 1-CH-1,2-C₂B₃H₄ присоединение карбенового заместителя приводит к полному разрушению каркасной структуры, а для 1-CH-1,2-C₂B₄H₅ каркасная структура отвечает минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Глобальным минимумом на обеих ППЭ является развернутая каркасная структура, изоэлектронная и изоструктурная следующему члену ряда карборанов. Результаты расчетов сопоставлены с данными по химии о-карборанилкарбена 1-CH-1,2-C₂B₁₀H₁₁.

В. И. Фаустов

Х. 1993, №2

BCH

1991

Sara Michel, Leroy G.

m.n.,

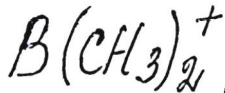
J. Mol. Struct. Theochem.

1991. 226, N3-4. C. 307-

$\Delta_f H$

325.

(Cor. $\bullet$ LiH; ~~III~~^I)



1991

Schneider William F.,
Narula Chaitanya K. et al

спрук-
тура,
расчет

Inorg. Chem. 1991. 30,
№ 20. с. 3919-3927.



BC_2H_2

1992

№ 9 Д101. Теоретическое исследование изомеров BC_2H_2 и AlC_2H_2 . Взаимодействия атомов В и Al с ацетиленом. Theoretical study of BC_2H_2 and AlC_2H_2 isomers. The interactions of B and Al atoms with acetylene / Flores J. R., Largo A. // J. Phys. Chem.— 1992.— 96, № 7.— С. 3015—3021.— Англ.

Неограниченным методом Хартри—Фока в различных базисах, от неполяризованного базиса 3-21ГФ до базиса 6-31ГФ**, включающего набор поляризац. p -ф-ций на водороде и набор d -ф-ций на более тяжелых атомах, проведено исследование изомеров системы BC_2H_2 . Учет корреляции в рамках метода Меллера—Плессера 3-го порядка показал, что основным состоянием системы является циклич. форма $HBC_2H(^2A'')$, однако изомеры циклич. формы $BC_2H_2(^2A_1)$ и $HBCCH(^2A')$ лежат близко по энергии. Выше по энергии лежат два изомера: $BCCN_2$ (В — винилиден) и H_2BCC , которые также связаны. Проведено сопоставление с системой AlC_2H_2 . В обеих системах исследовано взаимодействие атомов В или Al с π -связью и со связью C—H ацетилена.

М.А.

(4)

Ф. 1992, № 9.

$C_2B_3H_5$

1992

Jeyaraj E.D., Subramanian B.,

стабильность
цолмертв,
теор. расчет

Indian J. Chem., Sect. A:
Inorg., Bio-inorg., Phys.,
Theor. Anal. Chem. 1992, 31A (9),
645-6.

(all. $Si_3B_3H_5$; III)

$B(CH_2)_3$

1992

117: 198912z Boron versus carbon: conjugation, hyperconjugation and rotational barriers in the "neoclassical" boron hydride, triboryllborane [$B(BH_2)_3$] and its dianion. Skancke, Anne; Schuman, Joel F. (Dep. Chem., Univ. Tromsø, N-9000 Tromsø, Norway). *THEOCHEM* 1992, 91, 411-29 (Eng). The structure and energies of formally related boron- and carbon-contg. compds. is compared and the concept of "neoclassical" boranes (species with only a B and B-H 2-center bonds) is introduced. Hartree-Fock (6-31G* and 6-31 + G) and second order Moller-Plesset (MP2) ab initio quantum chem. calcs. are used to study the rotational barriers of such species: triboryllborane and its dianion. Neutral triboryllborane is most stable in its triply $-BH_2$ -rotated form, whereas the dianion is most stable when planar. The "classical" concepts of conjugation, hyperconjugation, and π -aromaticity are used to derive a qual. understanding of these findings.

(смыкнута,
 $\Delta f H$)

неоп. парем

C.A. 1992, 117, N 20.

HBC_2
 $BLaH_2$

[Om. 37 222]

1993

Andrews L., Hassanzadeh P.,
et al.,

uk,

список

J. Phys. Chem., 1993,
97, 5839 - 5847

H_2CBH_2

Om. 37324

1993

$HCBH$

Hassanzadeh P., Mannachi Y.,
et al.,

$HBCBH$

H_2CBH

J. Phys. Chem. 1993, 97,
6418 - 6424.

(D₁)

UK

BC_2H_2

1993

24 Б1045. Реакции атомов бора с ацетиленом. Рассчитанные неэмпирически и экспериментальные ИК-спектры радикала борирена BC_2H_2 . Идентификационное соответствие. Boron atom reactions with acetylene. Ab initio calculated and observed isotopic infrared spectra of the borirene radical BC_2H_2 . A fingerprint match /Martin Jan M. L., Taylor Peter R., Hassanzadeh Parviz, Andrews Lester //J. Amer. Chem. Soc. .—1993 .—115 ,№ 6 .—С. 2510—2511 .—Англ.

М.Л.

X. 1994, № 24

HCB
HCB-

1994

121: 94555b Theoretical studies of the spectra of excited states and state-to-state conversion barriers for HCB and HCB-. Cao, Zexing; Tian, Anmin; Yan, Guosen (Dep. Chem., Hunan Norm. Univ., Changsha, Peop. Rep. China 410081). *Wuli Huaxue Xuebao* 1994, 10(5), 387-90 (Ch). The low-lying singlet and triplet states of HCB (methylidyneborane) and HBC (methylen=eborylene), and the doublet states of HCB- and HBC- were examd. by using ab initio MO theory at the HF/TZP, FOCI/MC-SCF level. For the neutral mols., several new low-lying electronic states are found, and the linear triplet structures have the lowest energy. For the anions, the $^2\Sigma^+$ states are lower in energy than the $^2\Pi$ states. For HCB, the $^3\Pi$ state is 15.38 kcal/mol more stable than the $^3\Sigma^-$ state, and for HBC the $^3\Pi$ is 2.51 kcal/mol below the $^3\Sigma^-$ state at the 1st-order CI (FOCI) level. The barriers of the conversion of HBC($^3\Pi$) to HCB($^3\Pi$), HBC($^1\Delta(^1A_1)$) to HCB($^1A''C_s$) and HBC($^1\Delta(^1A_2)$) to HCB($^1A''C_s$) are 23.21, 12.97, and 21.09 kcal/mol, resp. The activation energies of the conversion of HBC-($^2\Sigma^+$) to HCB($^2\Sigma^+$) and HCB-($^2\Pi$) to HBC-($^2\Pi$) are 18.13 and 25.88 kcal/mol, resp. A symmetry breaking phenomenon is obsd. in several states. The harmonic vibrational frequencies of the neutral mols. and the anions also provide information for the possible exptl. observation of these species.

теорет.
расчет
результ.
Алгоритм. расчет

C. A. 1994, 121, N 8



1994

Demachy I., Volatron F.

J. Phys. Chem. 1994, 98,

N 42. C. 10728-10734.

u. n.

(see.  B_2H_4 ; III)

CH₃BH

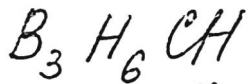
1994

5 Б1085. Неэмпирическое исследование продукта реакции внедрения атома бора в метан: CH₃BH. Ab initio study of the insertion product of the boron—methane reaction: CH₃BH /Hannachi Yacine, Hassanzadeh Parviz, Andrews Lester //J. Phys. Chem. .—1994 .—98 ,№ 28 .—С. 6950—6954 .—Англ.

Неэмпирическим методом ССП, а также с учетом электронной корреляции в рамках теории возмущений Меллера—Плессета второго порядка и метода связанных кластеров с учетом одно- и двукратных возбуждений проанализирована электронная и геометрич. структура пер-

X. 1995, №5

вичного продукта внедрения атома бора в молекулу метана — CH_3BH (I). Показано, что в противоположность CH_3AlH молекула I не имеет симметрии, C_s -изомер отвечает переходному состоянию для вращения вокруг связи В—С. Р-ция внедрения экзотермична на 50 ккал/моль. Проанализированы возможные маршруты диссоциации и перегруппировки I. В согласии с данными ИК-спектроскопии матричной изоляции найдено, что диссоциация с образованием $\text{CH}_2\text{BH} + \text{H}$ и перегруппировка в CH_2BH_2 энергетически благоприятны. Показано, что I м. б. идентифицирован экспериментально по интенсивной ИК-полосе в области 2680 см^{-1} , относящейся к вал. кол. связи В—Н. Библ. 32. И. Н. Сенченя

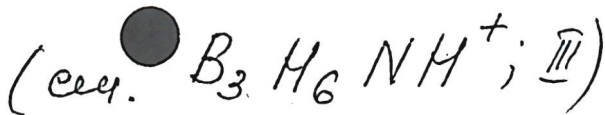


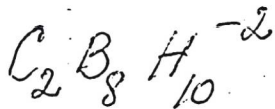
1994

Jemmis Eelavathingal D.,
Subramanian G. et al.

Inorg. Chem. 1994, 33
(11), 2317 - 19.

сверх-
мупа,
ab initio
расчет





1994

Rousseau Roger,
Lee Stephen.

J. Chem. Phys. 1994,
101 (12), 10453-65.

теор.
расчёты
потенц.
поверхн.,
структ.



1995

122: 301511x The low-lying electronic states and harmonic vibrational frequencies of HCB, HBC, HCB⁻ and HBC⁻. Cao, Zexing; Zhang, Jinglai; Tian, Anmin; Yan, Guosen (Department of Chemistry, Hunan Normal University, Changsha, Peop. Rep. China 410081). *THEOCHEM* 1995, 333(1-2), 191-7 (Eng). The low-lying singlet and triplet states of HCB and HBC, and doublet states of HCB⁻ and HBC⁻ were examd. using ab initio MO theory at the HF/TZPP, FOCI/MCSCF level. For the neutral mols., several new low-lying electronic states are found, and the linear triplet structures have the lowest energy. For the anions, the $^2\Sigma^+$ states are lower in energy than the $^2\Pi$ states. For HCB, the $^3\Pi$ state is 15.38 kcal mol⁻¹ more stable than the $^3\Sigma^-$ state, and for HBC the $^3\Pi$ is 2.51 kcal mol⁻¹ below the $^3\Sigma^-$ state at the 1st order CI (FCCI) level. The barriers to conversion of HBC($^3\Pi$) to HCB($^3\Pi$), HBC($^1\Delta(^1A_1)$) to HCB($^1A'$) and HBC($^1\Delta(^1A_2)$) to HCB($^1A''$) are 23.21, 12.97 and 21.09 kcal mol⁻¹, resp. The activation energies to conversion of HBC-($^2\Sigma^+$) to HCB-($^2\Sigma^+$) and HCB-($^2\Pi$) to HBC-($^2\Pi$) are 18.13 and 25.88 kcal mol., resp. The energies of fragmentation of HCB and HBC, and the harmonic vibrational frequencies of the neutral mols. and the anions are also reported to provide information for the possible exptl. observation of these species.

HCB
HBC
HCB⁻
HBC⁻

руководств.
заказчик.
составлен,
конфам.
заказчик

C.A. 1995, 122, N 24.

1995

F: B₂CH₄

P: 3

8Б149. Соединения бора с анти-геометрией вант Гоффа/Ле Беля.

Теоретическое исследование классических и неклассических изомеров

B[2]CH[4], B[2]NH[3] и B[2]OH[2]. Anti van't Hoff/Le Bel geometries of

boron compounds. A theoretical study of classical and nonclassical isomers

of B[2]CH[4], B[2]NH[3] and B[2]OH[2] / Fau Stefan, Frenking Gernot // J.

Mol. Struct. Theochem. - 1995. - 338. - С. 117-130. - Англ.

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах до 6-311ГФ(2df,

2pd) с учетом электронной корреляции в рамках МП4 исследована

поверхность потенциальной энергии B[2]CH[4], B[2]NH[3] и B[2]OH[2].

Найдено четыре, шесть и три равновесных изомера соответственно.

Электронное строение систем изучено с помощью топологич. анализа

распределения электронной плотности и соответствующих градиентов и

лапласиана.

Р. Ж. Х. №8, 1996

B_2CH_4

1995

123: 322454s Anti van't Hoff/Le Bel geometries of boron compounds. A theoretical study of classical and nonclassical isomers of B_2CH_4 , B_2NH_3 and B_2OH_2 . Fau, Stefan; Frenking, Gernot (Fachbereich Chemie, Philipps-Universitaet Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-35032 Marburg, Germany). *THEOCHEM* 1995, 338, 117-30 (Eng). The potential energy surfaces of B_2CH_4 , B_2NH_3 and B_2OH_2 have been studied using quantum chem. ab initio methods at the MP2/6-31G(d) level of theory. Improved energies are calcd. at MP4/6-311G(2df,2pd). Four energy min. forms are predicted for B_2CH_4 . Six isomers are calcd. as energy min. for B_2NH_3 , while three equil. structures are predicted for B_2OH_2 . The electronic structure of the mols. is investigated using the topol. anal. of the electron d. distribution and its assocd. gradients and Laplacian.

номенклатура,
номенклатура,
структура
мол. фрагм.

(+2) $\square$

B_2NH_3 , B_2OH_2



C.A. 1995, 123, N 24

B_2CH_4

1995

8 Б149. Соединения бора с анти-геометрией вант Гоффа/Ле Беля. Теоретическое исследование классических и неклассических изомеров B_2CH_4 , B_2NH_3 и B_2OH_2 . Anti van't Hoff/Le Bel geometries of boron compounds. A theoretical study of classical and nonclassical isomers of B_2CH_4 , B_2NH_3 and B_2OH_2 / Fau Stefan, Frenking Gernot // J. Mol. Struct. Theochem .— 1995 .— 338 .— С. 117—130 .— Англ.

М.А.

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах до 6-311ГФ(2df, 2pd) с учетом электронной корреляции в рамках МП4 исследована поверхность потенциальной энергии B_2CH_4 , B_2NH_3 и B_2OH_2 . Найдено четыре, шесть и три равновесных изомера соответственно. Электронное строение систем изучено с помощью топологич. анализа распределения электронной плотности и соответствующих градиентов и лапласиана. Н. Л.

12
X-1996, N 8

1995

F: B₂CH₄

P: 3

8Б149. Соединения бора с анти-геометрией вант Гоффа/Ле Беля. Теоретическое исследование классических и неклассических изомеров B[2]CH[4], B[2]NH[3] и B[2]OH[2]. Anti van't Hoff/Le Bel geometries of boron compounds. A theoretical study of classical and nonclassical isomers of B[2]CH[4], B[2]NH[3] and B[2]OH[2] / Fau Stefan, Frenking Gernot // J. Mol. Struct. Theochem. - 1995. - 338. - С. 117-130. Англ.

эмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах до 6-311ГФ(2df, 2pd) с учетом электронной корреляции в рамках МП4 исследована поверхность потенциальной энергии B[2]CH[4], B[2]NH[3] и B[2]OH[2]. найдено четыре, шесть и три равновесных изомера соответственно. Электронное строение систем изучено с помощью топологич. анализа распределения электронной плотности и соответствующих градиентов и лапласиана.

X. 1996, №8.

Memorandum - (011 38 628) 1996

Amrendra Vijay, D.N.

$B_2H_5-CD_3$ Sathyanarayana[†],

$B_2D_5-CH_3$ g. Mol. Struct., 1996,

$B_2D_5-CD_3$ 384, 203-204

Theoretical studies on
structure, ground state

Vibrations and force field
of methyl diborane.

В СпбУ

1996

19Б169. Реакция атомов бора с этиленом. Неэмпирическое изучение радикала бора. Reaction of boron atoms with ethylene: Ab initio study of the borirane radical / Hannachi Yacine, Hassanzadeh Parviz, Andrews Lester // Chem. Phys. Lett.— 1996.— 250, № 3-4.— С. 421-427.— Англ.

Неэмпирическими методами ССП, МП2, гибридным методом функционала плотности (B3LYP), методом связанных кластеров (с учетом одно-, двух- и частично трехкратных возбуждений) исследована структура, колебательные частоты и ИК-интенсивности циклического радикала BC_2H_4 , образующегося при взаимодействии $\text{B} + \text{C}_2\text{H}_4$. Исследованы также исходные молекулы и родственные радикалу структуры. Библ. 36. Н. С.

М.Н.

Х. 1997, N 19

$\text{CH}_3 - \text{BH}_2$

(cm. 38522)

1996

$\text{CH}_3 - \text{BH}_2^+$

$\text{CH}_3 - \text{BH}_2^-$

Harold Basch, Pinchas

Aped et al.,

De, Re,
ad initio
pares

Nat. Phys., 1996, 89, No. 2,
331-384.

$(CH)_2 B_6 H_6$

1996

/ 124: 271021j Ab Initio Study of the Eight-Vertex closo-Heteroboranes $X_2B_6H_6$ ($X = CH, SiH, GeH, SnH, \text{ and } PbH$). Is the Hexagonal Bipyramid a Viable Alternative? Jemmis, Eluvathingal D.; Subramanian, G.; McKee, Michael L. (School of Chemistry, University of Hyderabad, Hyderabad, 500 046 India). *J. Phys. Chem.* 1996, 100(17), 7014-17 (Eng). The hexagonal bipyramidal arrangement is calcd. to be much closer in energy to the bisdisphenoid skeleton for the

eight-vertex closo-heteroboranes with $SiH, GeH, SnH, \text{ and } PbH$ as the heteroatoms as compared with CH . The compatibility of the orbitals in overlap and the concept of the topol. charge stabilization is extended to explain the structure and stability of these mols. The qual. approach breaks down for the heavier congeners of the carbon family as revealed by quasi-relativistic pseudopotential calcns.

ab initio
paper

$(SiH)_2 B_6 H_6, (GeH)_2 B_6 H_6,$
 $(SnH)_2 B_6 H_6, (PbH)_2 B_6 H_6$

C.A. 1996, 124, N 20

F: BC₂H₄

P: 3

1996

7B167. Теоретическое изучение простых борорганических соединений. Структура и устойчивость изомеров BC[2]H[4]. Theoretical studies of simple organoboron compounds: Structures and stabilities of BC[2]H[4] isomers / Largo Antonio, Barrientos Carmen // Appl. Organometal. Chem. - 1996. - 10, N 3 - 4. - С. 283-295. - Англ.

Неэмпирическими методами исследованы возможные изомеры, образуемые при взаимодействии атомарного бора с этиленом. Геометрические параметры 10 изомеров BC[2]H[4] получены в приближении МП2, электронные энергии - на уровне МП4. Показано, что глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии отвечает структура H[2]BCCH[2] (электронное состояние {2}B[2]) с плоскостью HBN, перпендикулярной фрагменту CCH[2], и с энергией на 66 ккал/моль более низкой, чем энергия комплекса бор+этилен в основном состоянии. Другими наиболее низкоэнергетическими структурами являются изомеры HBCNCH[2] и H[2]BCNCH (оба в электронных состояниях {2}A{1}), лежащие выше глобального минимума на 8 и 13 ккал/моль соответственно. Библ. 62.

РШХ 1997

BC₂H₄

1996

7Б167. Теоретическое изучение простых борорганических соединений. Структура и устойчивость изомеров BC₂H₄. Theoretical studies of simple organoboron compounds: Structures and stabilities of BC₂H₄ isomers / Largo Antonio, Barrientos Carmen // Appl. Organometal. Chem.— 1996 .— 10, № 3-4 .— С. 283—295 .— Англ.

Неэмпирическими методами исследованы возможные изомеры, образуемые при взаимодействии атомарного бора с этиленом. Геометрические параметры 10 изомеров BC₂H₄ получены в приближении МП2, электронные энергии — на уровне МП4. Показано, что глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии отвечает структура H₂BCCH₂ (электронное состояние ²B₂) с плоскостью HBN, перпендикулярной фрагменту CCH₂, и с энергией на 66 ккал/моль более низкой, чем энергия комплекса бор+этилен в основном состоянии. Другими наиболее низкоэнергетическими структурами являются изомеры HBCCHCH₂ и H₂BCCHCH (оба в электронных состояниях ²A¹), лежащие выше глобального минимума на 8 и 13 ккал/моль соответственно. Библ. 62. Н. С.

м.н.

X. 1997, N 7

1996

F: B2(CH3)4

P: 3

13Б143. Теоретическое изучение сопряжения, сверхсопряжения и стерических эффектов в B[2]D[4] (D=H, F, OH, NH[2] и CH[3]). Theoretical study of conjugation, hyperconjugation, and steric effect in B[2]D[4] (D=H, F, OH, NH[2], and CH[3]) / Mo Y., Lin Z. // J. Chem. Phys. - 1996. - 105, N 3. - С. 1046-1051. - Англ.

Неэмпирическим методом ССП в базисе 6-31ГФ{*} исследовано электронное строение B[2]X[4], X=H, F, OH, NH[2], CH[3]. Обсуждены вклады эффектов сопряжения, сверхсопряжения и стерич. эффектов в барьеры вращения групп BX[2]. При этом проведены расчеты с включением в рассмотрение 'пи'-орбиталей атомов В и без их учета.

РМХ 1997

$B_2(CH_3)_4$

1996

Mo, Yirong;
Lin, Zhengyang,

Барта
Франциска,
стр-ра,
теорет-
ра.в.в.м

J. Chem. Phys., 1996,
105(3), 1046-51.

$(CH)_2BH$

Om. 39 148

1997

Dominick V. Lanzisera
et al., -

FTIR at
DFT calc-
ulation 5 combats
nos.

J. Am. Chem. Soc.,
1997, 119, 12402-403

By Hs C^{2+}

By Hs C

By Hs CH^+

emp-ra
смазельк,
теорет.
панем

Na, Hai-Sun;
et al.,

Huaxue Huebad,
1997, 55(2), 1185-90

(all By  Hs; III)

1997

ВСК_h^{k-}

($h=2-6$,
 $k=0, -1$)

Ом. 40579

2000

Мителъ Р.М.,

стр-ра, М. неоман. химии, 2000,
ав initio 45, N 7, 1182-1192.

исслед. Структура простейших
гетероциклов и карборанов в
ионах и молекулах лазах! в

initio и ссержване.

B Ca K5

M. 40257a

2000

emp-ra,
физика,
коробам.
сб-ба

Nicolas Fallard,
Yacine Hannachi et al.,
Chem. Phys., 2000, 255,
N2-3, 205-215.

HBCC

($X^1\Sigma$)

2001

135: 335325y Gas-phase detection of the HBCC ($X^1\Sigma$) molecule: a combined crossed beam and computational study of the $B(^2P) + C_2H_2(^1\Sigma_g^+)$ reaction. Balucani, N.; Asvany, O.; Lee, Y. T.; Kaiser, R. I.; Galland, N.; Rayez, M. T.; Hannachi, Y. (Institute of Atomic and Molecular Sciences, Taipei, Taiwan 107). *J. Comput. Chem.* 2001, 22(13), 1359-1365 (Eng), John Wiley & Sons, Inc. A novel supersonic beam of ground-state boron atoms [$B(^2P)$] was employed to investigate the reaction of $B(^2P)$ with acetylene [$C_2H_2(^1\Sigma_g^+)$] at an av. collision energy of 16.3 ± 0.4 kJ mol⁻¹ at the most fundamental microscopic level. The crossed mol. beam technique was used to record time of flight spectra at mass to charge ratios of 36 ($^{11}BC_2H^+$), 35 ($^{10}BC_2H^+ / ^{11}BC_2^+$), and 34 ($^{10}BC_2^+$) at different lab. angles. Forward-convolution fitting of the lab. data showed that only a product with the gross formula BC_2H was formed via a boron vs. hydrogen exchange. By combining exptl. results with electronic structure calcns., the conclusion was that the reaction proceeded via the initial addn. of $B(^2P)$ to the two carbon atoms of acetylene, leading to the formation of a first intermediate, the borirene radical ($c-BC_2H_2$). This intermediate underwent various isomerization processes on the BC_2H_2 potential energy surface before decomp. into the linear HBCC($X^1\Sigma$) isomer via a hydrogen atom elimination.

C. A. 2001, 135, 123

Om. 41573

2002

$D_{298}(C_{6H_5Br})$ Kent M. Ervin and
Vincent F. De Turi,

J. Phys. Chem. 2002,

A106, 9947-56.