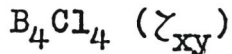


B4C4

B9-V 4871

1953



Atoji M. Lipscomb W.N.

Acta crystallogr., 1953, 6, N 6, 547-550

The crystal and molecular structure of
 B_4Cl_4

PJX., 1954, N17, 39181

J



V 4873

1953

B_4Cl_4 (copy type)

Duffey G.H.

J.Chem. Phys., 1953, 21, 761

The structure of B_4Cl_4

CA., 1953, 7281i

B_4Cl_4

Мензю-
ка
структура
и спектр

V-4868

1985

7 Д214. УФ-спектр и электронная структура B_4Cl_4 .
Massey A. G., Urch D. S. The ultraviolet spectrum
and electronic structure of tetraboron tetrachloride, B_4Cl_4 .
«J. Chem. Soc.», 1965, Nov., 6180—6186 (англ.)

Методом МО детально рассмотрена электронная структура молекулы B_4Cl_4 . Теоретич. данные, полученные на основе принятой модели, предлагающей высокую симметрию молекулы, находятся в количеств. согласии с данными, полученными из УФ-спектров поглощения. Интенсивный максимум $\lambda=245$ мμ ($\log \epsilon=4,25$) сопоставлен с разрешенным переходом, а максимум $\lambda=285$ мμ ($\log \epsilon=2,95$) — с запрещенным переходом. Дано объяснение низкой стабильности молекул B_4F_4 и $B_4O_4^{4-}$ и сделано предположение относительно механизма разрушения B_4Cl_4 под действием света $\lambda=245$ мμ.
В. Колобков

ф. 1966. 70

B₄Cl₄

V-4868

1965

The ultraviolet spectrum and electronic structure of tetraboron tetrachloride, B₄Cl₄. A. G. Massey and D. S. Urch (Queen Mary Coll., London). *J. Chem. Soc.* 1965(Nov.), 6180-6 (Eng). The electronic structure of B₄Cl₄ is discussed in detail. By use of the high symmetry of the mol. it is possible to simplify the calcs. considerably. Qual. agreement is found between the theoretical model and the nature of the observed uv spectrum. Both B₄F₄ and B₄O₄⁴⁻ might be unstable, and a reason for the decompn. of B₄Cl₄ by 245-mμ radiation is proposed. RCJR

CA 1966, 64, 2
1494C

1965

B₄Cl₄⁺ (A.P.)

V-5496

Massey A.C., Urch D.S.

Chem. and Ind., 1965, N14, 607.

Mass spectral studies on the boron
subchlorides.

RX., 1967, 5 62

J

$B_6H_6^{-2}$

расширять.
Ст-ры

4 Б26. Расчеты неорганических систем по методу свободных электронов. Часть 2. Осуществляемые свободными электронами системы связей для структур тетраэдра, квадрата, октаэдра, тригональной призмы, шестигульника, куба, архимедовой антипризмы и икосаэдра. Waddington T. C. Free—electron molecular—orbital calculations for inorganic systems. Part 2. Tetrahedral, square, octahedral, trigonal prismatic, hexagonal, cubic, archimedian anti—prismatic, and icosahedral free-electron networks. «Trans. Faraday Soc.», 1967, 63, № 6. 1313—1319 (англ.)

Электронные структуры ряда полиэдрических соединений бора и углерода исследованы с помощью метода свободных электронов. Обсуждается проблема разделения π - и σ -электронов в этой модели. Для ряда соединений (B_4Cl_4 , $B_6H_6^{-2}$, C_6H_6 , B_8Cl_8) предсказанные пространственные структуры согласуются с экспериментом. Сообщ. 1 см. РЖХим, 1963, 10Б42. Резюме

ж. 1968. 4

1967

Т-5985-У
ВФ-5883-У

⊗

ВуСсч

пропранит
струк-м

1 Д109. Расчет молекулярных орбиталей для неорганических систем в приближении свободных электронов. Ч. 2. Системы связей в форме тетраэдра, квадрата, октаэдра, тригональной призмы, шестиугольника, архимедовой антипризмы и икосаэдра, осуществляемых свободными электронами. Waddington T. C. Free-electron molecular-orbital calculations for inorganic systems. Part 2. Tetrahedral, square, octahedral, trigonal prismatic, hexagonal, cubic, archimedean anti-prismatic, and icosahedral free-electron networks. «Trans. Faraday Soc.», 1967, 63, № 6, 1313—1319 (англ.)

Электронные структуры ряда полиэдрич. соединений бора и углерода исследованы с помощью метода сво-

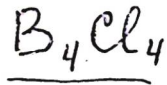
оп. 1968. 12

1967

ВФ-5863-V

☒

бодных электронов. Разность энергий уровней π - и σ -электронов выражается через параметр $W\pi$. Для ряда соединений (B_4Cl_4 , $B_6H_6^{-2}$, C_6H_6 , B_3Cl_3) предсказанные пространственные структуры согласуются с эксперим. данными. Ч. I. РЖФиз, 1963, 3Д64. В. И. Барановский



Armstrong D.R.,

1971

Perkins P.G.; Stewart J.J.

(u.n., J.) "J. Chem. Soc", 1971, A, v23,
3674-3679.

● (cu B₁₀ H₁₄, III)

B_4Cl_4

1971

7
I 22 B122. Фотоэлектронный спектр B_4Cl_4 . Lloyd D. R.,
Lynagh N. Photoelectron spectrum of B_4Cl_4 . «Chem.
Commun», 1971, № 12, 627—629 (англ.)

В фотоэлектронном спектре B_4Cl_4 наблюдаются 7 по-
лос с потенциалами ионизации 10,60; 12,44; 13,00; 13,57;
15,36; 15,96 и 19,51 эв. Первая полоса связана с уров-
нями, в к-рых велико содержание $B2p$ -орбиталей. След.
3 узкие полосы связаны с p_π -электронами хлора. После-
довательность уровней $t_1 > e > t_2$ свидетельствует о замет-
ной π -связи $B-Cl$. Уровни с энергиями 15,36 и 15,96 эв
относятся к σ -уровням связей $B-Cl$. Последний занятый
уровень — связывающий $B2s-B2s$. В. И. Нефедов

X. 1971.22

By Cl

1981

(55919k) Photoelectron spectrum of boron chloride, B_4Cl_4 .
Lloyd, D. R.; Lynaugh, N. (Chem. Dep., Univ. Birmingham,
Birmingham, Engl.). *J. Chem. Soc. D* 1971, (12), 627-9 (Eng).
A simple Mo interpretation of the He(I) photoelectron spectrum
of B_4Cl_4 indicates the presence of a B-Cl π -bond. The results
agree with the predictions of A. G. Massey and D. S. Urch (1965).

gonnon
clerip

C.A. 1981 45 8

XV-1359

1973

B₄Cl₄

4 Д151. Расчет электронного строения боранов методом самосогласованных молекулярных орбиталей. Ч. III. Возбужденные состояния систем с клеточной структурой. Armstrong David R., Perkins Peter G., Stewart James J. P. Calculation of the electronic structure of boranes by the self-consistent molecular orbital method. Part III. Excited states of cage species. «J. Chem. Soc. Dalton Trans.», 1973, № 21, 2277—2280 (англ.)

В рамках метода ССП МО ЛКАО в валентном приближении ППДП с учетом взаимодействия до 100 однократно возбужденных конфигураций (до 300 при наличии симметрии и использовании техники оператора проектирования) рассчитаны энергии и силы осцилляторов для синглетных и триплетных переходов B₄Cl₄ (I), B₆H₆²⁻, B₉H₉²⁻ (II), B₁₀H₁₀²⁻, B₁₂H₁₂²⁻ и B₁₂Cl₁₂²⁻. Рассчитанные энергии переходов боранов согласуются с

ε_i;
спектр

оттиски 1498

ф. 1974 № 4

(45) ☒

имеющимися опытными данными с точностью не менее 0,5 эв; для хлорпроизводных согласие хуже (не лучше 0,8 эв). Для I и II произведена интерпретация опытных спектров в согласии с данными других авторов. Остальные системы (в согласии с имеющимися опытными данными) не должны поглощать даже в ближней УФ-области, так как соответствующие чистые электронные состояния не могут заселяться по дипольному механизму. Также показана невозможность заселения указанных состояний при искажении систем (понижение симметрии) и при наличии колебательных взаимодействий. Отмечена возможность заселения ряда состояний под действием лазерного облучения (квадрупольные эффекты и двухфотонное поглощение). Ч. II см. РЖФиз, 1965, 9Д545.

В. Л. Лебедев

B_4Cl_4

$B_{12}Cl_{12}^{2-}$

расчет
электр.
структур

Х. 1974
N 9

ОЦ, 1498; XV-1359 1973

9 Б29. Расчеты электронного строения боранов методом самосогласованных молекулярных орбиталей. Часть III. Возбужденные состояния соединений со структурой правильных многогранников. Armstrong David R., Perkins Peter G., Stewart James J. P. Calculation of the electronic structure of boranes by the self-consistent molecular orbital method. Part III. Excited states of cage species. «J. Chem. Soc. Dalton Trans.», 1973, № 21, 2277—2280 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении типа ППДП с ограниченным учетом взаимодействия одновозбужденных конфигураций проведены расчеты энергий и сил осцилляторов низших возбужденных переходов ряда боранов $[B_4Cl_4(I), B_6H_6^{2-}(II), B_9H_9^{2-}(III), B_{10}H_{10}^{2-}(IV), B_{12}H_{12}^{2-}(V), B_{12}Cl_{12}^{2-}(VI)]$, имеющих структуру правильных многогранников. Результаты для I и III, для к-рых имеются разрешенные переходы в доступной области УФ-спектров, качественно согла-

(+1)

суются с эксперим. данными, что позволило дать отнесение полос и сделать оценку точности результатов для остальных молекул. Предсказано, что для II, IV, V низшие разрешенные переходы лежат в далекой УФ-области и недоступны эксперим. определению, что согласуется с опытом. В случае VI имеет место значит. сдвиг первого разрешенного перехода в длинноволновую область по сравнению с V, так что край полосы поглощения должен лежать в доступной для эксперимента области УФ-спектра. Обсуждается возможность переходов в низлежащие запрещенные состояния рассмотренных соединений за счет понижения симметрии при молек. колебаниях и за счет нелинейных оптич. эффектов. Сообщ. II см. РЖХим. 1973 17Б25

А. Багатурьянц

дер

B_4Cl_4

Теоретическое исследование - 1974.
ние электронной структуры
тетрагалогенидов диборана
и тетраборана.

Guest Marilyn F. et. al.

"J. Chem. Soc. Faraday. Trans"
1974, Part 2, 70, №2, 398-408(Eng)

Эл. стр.

№

(ср B_2F_4 !) III)

р. 1974. №9.

40522.1925

TE, Ch

By ce y

40534 02.
наземный комплекс

1974

*45022

*Hall John H. Jr., Lipscomb William N.
Ab initio self-consistent-field study of
boron halides: B_4F_4 and B_4Cl_4 .
"Inorg. Chem.", 1974, 13, N 3, 710-714

(англ.)

(см. By Fy; III)

0110 5:3

092 095

ВИНИТИ

60112.3410

Ph, Ch, TC, MGU

(структура)
38106
By Cl 4

1975

3702

Miller Foil A. Molecules we have recently
net. "Appl. Spectrosc.", 1975, 29, N 6, 461-469

(англ.)

(сч. $N(SiH_3)_3$; III) 0539 пжк

509 512 531

ВИНИТИ

Ву Слч

#У-11565

1976

(13 Б210). Колебательный спектр B_4Cl_4 . Brown Fred R., Miller Foil A., Sourisseau Claude. The vibrational spectrum of B_4Cl_4 . «Spectrochim. acta», 1976, A32, № 1, 125—136 (англ.)

Дл, см,

пост,

колеб.

спектр

Исследованы ИК-спектры ($4000—35\text{ см}^{-1}$) и спектры КР крист. B_4Cl_4 , а также КР-спектры р-ров и ИК-спектры газовой фазы. Табулированы данные по положению, интенсивности и отнесению всех полос в спектрах. Молекула B_4Cl_4 представляет собой тетраэдр из атомов В и четырех связей В—Cl, направленных по радиусам от центра тетраэдра. Симметрия изолированной молекулы T_d , в кристалле с пространственной группой сим-

ДИМ

X 1976 N13

☒ (tl) Envy!

метрии D_{4h} происходит искажение симметрии молекулы до D_{2d} , приводящее к расщеплению полос в спектрах КР. Частоты нормальных колебаний для молекулы следующие: $\nu_1(a_1)$ и $\nu_2(a_1)$ —, соотв., 1302 и 358 см^{-1} (синфазные и антифазные вал. кол. В—В и В—Cl, практически полностью смешанные; $\nu_3(e)$ — 358 см^{-1} ; $\nu_4(e)$ — 117 см^{-1} ; $\nu_5(f_1)$ — 343 см^{-1} (колебание неактивно в ИК- и КР-спектре, частота оценена из частоты составной полосы); $\nu_6(f_2)$ — 978 см^{-1} (вал. кол. В—В и В—Cl); $\nu_7(f_2)$ — 514 см^{-1} (преимущественно вал. кол. В—В); $\nu_8(f_2)$ — 110 см^{-1} (деф. кол. В—Cl). Проведен расчет частот и форм нормальных колебаний молекулы. Валентные силовые постоянные равны: для В—Cl 4,08 мдин/А, для В—В — 2,3 мдин/А. Низкое значение силовой постоянной В—В отражает электронно-дефицитную природу молекулы B_4Cl_4 (для «нормальной» связи В—В ожидаемая величина 3,7 мдин/А).

Ю. В. Киссин

Вуслу

*у-11565

1976

7 Д395. Колебательный спектр B_4Cl_4 . Brown Fred R., Miller Foil A., Sourisseau Claude. The vibrational spectrum of B_4Cl_4 . «Spectrochim. acta», 1976, A32, № 1, 125—136 (англ.)

Получены спектры ИК-поглощения ($35-3500\text{ см}^{-1}$) и комб. рас. твердого B_4Cl_4 при t -рах 300 и 100°K . Изучены также ИК-спектры газа и поляризационные спектры комб. рас. раствора B_4Cl_4 в CCl_4 . Выполнено отнесение наблюдаемых полос к колебаниям B_4Cl_4 в предположении симметрии молекулы T_d . Предполагается, что атомы бора расположены по вершинам тетраэдра, а связи $B-Cl$ направлены от центра тетраэдра. В кристалле молекула слегка деформируется, что при-

Колебат.
спектр

ф 1976 №7

водит к понижению ее симметрии до D_{2d} . Этот факт проявляется в расщеплении некоторых полос в спектре комб. рас. кристалла. Рассмотрена колебательная задача для V_4Cl_4 (симметрия T_d). Приведены координаты симметрии, силовые постоянные и формы колебаний. Полносимметричные вал. кол. связей $\text{V}-\text{V}$ и $\text{V}-\text{Cl}$ полностью смешаны. Силовые постоянные связей $\text{V}-\text{Cl}$ равны 4,08 мдин/А, постоянные связей $\text{V}-\text{V}$ равны 2,3 мдин/А и аномально низки по сравнению с силовыми константами в P_4 и As_4 . Библ. 28. М. В. Тонков

By Cly

1982

Bews James R.,
Glidewell Ch.

empyk-
myra,
E.

J. Mol. Struct., 1982,
89, N3-4, Suppl.:
Theochem., 6, N3-4, 333-
-347. (see BCl_3 ; I)

B_4Cl_4

1982

Perkins P. G., et al.

J. Chem. Soc. Faraday

Trans., 1982, Part 2

78, 42, 285-296.

метод
показатель-
зации
орбиталей

●
(см. CO_2 ; I)

B₄Cl₄

om. 31794

1989

110: 160776a The molecular structure of tetraboron tetrachloride in the gas phase, determined by electron diffraction. Brain, Paul T.; Downs, Anthony J.; Fanfarillo, Michael; Goode, Michael J.; Massey, Alan G.; Rankin, David W. H.; Robertson, Heather E. (Inorg. Chem. Lab., Univ. Oxford, Oxford, UK OX1 3QR). *J. Mol. Struct.* 1989, 192(1-2), 163-70 (Eng). The structure of tetraboron tetrachloride in gas phase was detd. by electron-diffraction measurements on ca. 20 mg sample. The mean B-B distance (r_s) is 170.3(1.1) pm and the mean B-Cl distance 169.3(0.8) pm in a structure with T_d symmetry.

(структура)

электроно

графичес

2 B-B, 4 B-Cl

C.A. 1989, 110, N18

B₄Cl₄

(Om 31794)

1989

7 14 B1087. Молекулярная структура тетрабортетрахлорида в газовой фазе, определенная электронографическим методом. The molecular structure of tetraboron tetrachloride in the gas phase, determined by electron diffraction / Brain P. T., Downs A. J., Fanfarillo M., Goode M. J., Massey A. G., Rankin D. W. H., Robertson H. E. // J. Mol. Struct.— 1989.— 192, № 1—2.— С. 163—170.— Англ.

Методом газовой электронографии изучена структура молекулы B₄Cl₄ (I). Электронограммы получены для образца, содержавшего 20 мг исследуемого в-ва. В согласии с данными колебат. спектроскопии установлено, что молекула I имеет симметрию T_d с атомами бора, образующими правильный тетраэдрич. каркас и связями B—Cl, совпадающими с осями C_3 тетраэдра. Найдены след. значения межъядерных расстояний (ν_a , пм): B—B 170,3 (1,1), B—Cl 169,3 (0,8). В. Спиридонов

М.А.

X. 1989, N 14

B_4Cl_4

DM 31794

1989

→ 7 Д40. Определение с помощью газовой электронографии молекулярной структуры тетрабортетрахлорида в газовой фазе. The molecular structure of tetraboron tetrachloride in the gas phase, determined by electron diffraction / Brain Paul T., Downs Anthony J., Fanfarillo Michael, Goode Michael J., Massey Alan G., Rankin David W. H., Robertson Heather E. // J. Mol. Struct.— 1989.— 192, № 1—2.— С. 163—170.— Англ.

С помощью газовой электронографии исследована структура B_4Cl_4 . Показано, что молекула обладает строгом тетраэдрич. симметрией с длинами связей В—В и В—Сl 1,703 (11) и 1,693 (8) Å. Близость значений длин связей не дала возможности одновременно уточнить соответствующие колебательные амплитуды, однако на основе анализа норм. координат, проведенного в литературе, отношение амплитуд В—В:В—Сl оценено в 1,275:1. Сопоставление с данными для других хлоридов бора показало, что в многоядерных системах B_xCl_x , $x=4, 8, 9$ связи В—Сl короче, чем в BCl_3 и B_2Cl_4 , что объяснено дативным взаимодействием.

В. Л. Лебедев

М.Л.

ф. 1989, № 7

By Cl_4 Lin Chen-Sheng, Li ¹⁹⁹⁴
Jun, et al.

теорет.
исследов.
стабильн.
и структ.

Chin. J. Chem. 1994,
12 (4), 305-313.

(see By H_4 ; III)