

Вс-В-Н

Берини боронидат

V4358

1949

$B_2H_6$  (M.n) Al  $(BH_4)_3$  (M.n.)

Be  $(BH_4)_2$ , (M.n.), L,  $BH_4$  (M.n.)  $NaBH_4$  (M.n.)

Price W.C., Longuet-Higgins H.C., Rice B.,

Young T.F., J.Chem.Phys., 1949, 17, 217-218

The vibrational spectra of some metal borohydrides.

C.A.1949, 4573ab

IX 2375

1956

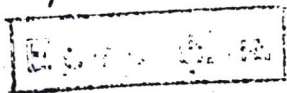
$\text{Be}_2\text{BO}_3\text{OH}$

Vergnaud A.-M., ( $\angle xyz, \tau_{xy}$ )

C. r. Acad. sci., 1956, 242, N6,  
758-760 (фр.)

M<sub>1</sub>, 10

P. X. 1956 121.67719



Be B<sub>2</sub> H<sub>8</sub>

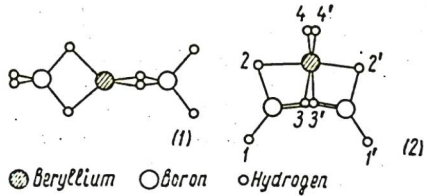
структура

11-11-11  
ВФ-11-11

X. 1968. 11

11 Б85. Молекулярная структура боргидрида бериллия. Almenningen A., Gundersen Grete, Naaland A. On the molecular structure of beryllium borohydride. «Chem. Commun», 1967, № 11, 557—559 (англ.)

Методом газовой электронографии проведено исследование боргидрида бериллия, BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub> (I), для подтверждения мостиковой структуры, предложенной ранее (J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 312) (рис.). Структура



уточнена методом наименьших квадратов. Для уточнения использовались две модели строения I, верной оказалась модель (2). Найдены следующие значения геометрич. параметров:  $r_{\text{Be}-\text{B}} = 1,839 \pm 0,005$ ;  $r_{\text{B}-\text{B}} = 1,74 \pm 0,03$ ;  $r_{\text{B}-\text{H}_1} = 1,16 \pm 0,01$ ;  $r_{\text{B}-\text{H}_2} = 1,23 \pm 0,02$ ;  $r_{\text{B}-\text{H}_3} = 1,31 \pm 0,01$ ;  $r_{\text{Be}-\text{H}_2} = 1,99 \pm 0,03$ ;  $r_{\text{Be}-\text{H}_3} = 1,73 \pm 0,06$ ;  $r_{\text{Be}-\text{H}_4} = 1,61 \pm 0,02$  А;  $\angle \text{H}_1\text{BH}_2 = 103,0 \pm 3,3^\circ$ ;  $\angle \text{H}_3\text{BH}_3' = 94,5 \pm 2,8^\circ$ ;  $\angle \text{H}_2\text{BeH}_2' = 131,1 \pm 4,4^\circ$ ;  $\angle \text{H}_3\text{BeH}_3' = 67,4 \pm 2,5^\circ$ ;  $\angle \text{H}_4\text{BeH}_4' = 106,2 \pm 4,0^\circ$ .

И. Астахова

$\text{BeB}_2\text{H}_8$

молекулярная

5 Б101. О молекулярной структуре борогидрида бериллия  $\text{BeB}_2\text{H}_8$ : Almenningen A., Gundersen Grete, Naaland A. On the molecular structure of beryllium borohydride,  $\text{BeB}_2\text{H}_8$ . «Acta chem. scand.», 1968, 22, № 3, 859—866 (англ.).

Проведено электронографич. исследование структуры молекул. газ.  $\text{BeB}_2\text{H}_8$ . Электронограммы измерены в интервале  $S$  2,00—18,00  $\text{\AA}^{-1}$ . Эксперим. кривая радиального распределения хорошо согласуется с двумя моделями. В них три металлич. атома занимают вершины равностороннего треугольника, причем каждый из этих атомов окружен по тетраэдру четырьмя Н. Симметрия молекулы —  $C_{2v}$ . Длины связей: Be—В 1,83±0,06, В—В 1,74±0,10, В—Н (1) 1,15±0,10, В—Н (2) 1,30±0,10, В—Н (3) 1,30±0,10, Be—Н (2) 1,85±0,25, Be—Н (3) 1,85±0,25, Be—Н (4) 1,60±0,10, В...Н (4) 3,00±0,10, Be...Н (1) 3,00±0,15, ВН... (1') 2,50±0,10 и ВН... (2') 2,80±0,15  $\text{\AA}$ .

Р. Баранова

2. 1969. 5

1968

12-1X  
ВФ - 12

1968

 $\text{BeB}_2\text{H}_8$ 

C. A. 1968

31070b Molecular structure of beryllium borohydride,  $\text{BeB}_2\text{H}_8$ . Almenningen, A.; Gundersen, Grete; Haaland, A. (Univ. Oslo, Blindern, Norway). *Acta Chem. Scand.* 1968, 22(3), 859-66 (Eng). The electron scattering pattern from gaseous  $\text{BeB}_2\text{H}_8$  was recorded from  $s = 2.00$  to  $18.00 \text{ \AA}^{-1}$ . The 3 metal atoms lie at the corners of a roughly equilateral triangle. The scattering pattern is consistent with given models. Bond distances are given. RCMW

C.A. 1968. 69.8

12-11  
B99

Be B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

Be-B

природа  
связи

ВФ - 6187 - V

1968

23 Б18. Боргидрид бериллия. Расчет методом МО ЛКАО. Gundersen Grete, Haaland A. Beryllium borohydride, LCAO-MO calculations. «Acta chem. scand.», 1968, 22, № 3, 867—869 (англ.)

Методом Хюккеля с двумя наборами параметров, выбор которых подробно обсужден, исследовано электронное строение боргидрида бериллия  $\text{BeB}_2\text{H}_6$  (I) и  $\text{B}_2\text{H}_6$ . Рассчитаны длины связей, полные энергии, заряды на атомах, дипольные моменты (для I около 10 D), заселенности перекрываний. На основании полученных данных обсуждена природа мостиковых Н-связей Be с B.  
В. Л. Л.

Х. 1968. 23.



BeB<sub>2</sub>H<sub>3</sub>

B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

W. rep. part

BQ-6187-V

1968

30250y Beryllium borohydride, L.C.A.O.-M.O. calculations. Gundersen, Grete; Haaland, A. (Univ. Oslo, Blindern, Norway). *Acta Chem. Scand.* 1968, 22(3), 867-9 (Eng). The calcs. on BeB<sub>2</sub>H<sub>3</sub> and B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> are reported. They indicate that in BeB<sub>2</sub>H<sub>3</sub> binding between Be and H(3) may be neglected and the Be atom is considered to be bonded to the B atoms through H(2) bridge bonds. H(4) has a neg. charge, B a pos. charge, and the dipole moment is large. RCMW

(+1.1)

C.A. 1968. 69.8



BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub> (7i, sp. spec.) 9 1969  
Cook T.H.  
~~Thomas~~ H., Morgan G.L. 18740

J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 13, 744-745  
(anon).

The structure of beryllium  
barohydride.

ECT. C. H.

6

Puckner, 1963, 20 5237 10, Mr

B90-725-1X

1969

Be B<sub>2</sub>H<sub>8</sub>C<sub>2v</sub> symmetry

82604g Dipole moment and infrared spectrum of beryllium borohydride. Nibler, Joseph W.; McNabb, Joann (Oregon State Univ., Corvallis, Oreg.). *Chem. Commun.* 1969, (3), 134-5 (Eng). The ir spectrum of BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub> was reexamd. and the dipole moment was measured. The abs. value of the molar polarization was measured to be  $105 \pm 40$  cc./mole at 25°; coupled with the est. for the electronic contribution to the molar polarization of  $20 \pm 5$  cc./mole, a value of  $2.1 \pm 0.5$  D. was obtained for the dipole moment. Thus the structure proposed by S. H. Bauer (1950) is not acceptable. Further evidence for this is given by the ir spectrum; the absence of the proton quadrupole resonance rotational structure in the BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub> spectrum indicates that the mol. has C<sub>2v</sub> symmetry and is an asymmetric top. Thus the results support the structure proposed by A. Almenningen, *et al.* (1968).

CJJN

C.A. 1969. 70. 18

ВФ - 725 - IX

1969

BeB<sub>2</sub>H<sub>6</sub> М.

и.к.

№ 10 Д274. Дипольный момент и ИК-спектр BeB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>:  
Nibler Joseph W., McNabb Joann. The dipole  
moment and infrared spectrum of beryllium borohydride.  
«Chem. Commun», 1969, № 3; 134—135 (англ.)

Получен ИК-спектр (400—3000 см<sup>-1</sup>) BeB<sub>2</sub>H<sub>6</sub> в газо-  
образном состоянии и в матрице из аргона при 20° К.  
Методом диэлектрич. поглощения определена поляризуе-  
мость молекулы и вычислен дипольный момент (2,1 ±  
±0,5) D. На основании этих данных делается выбор  
между двумя возможными моделями молекулы, симмет-  
рии C<sub>2v</sub> и D<sub>2d</sub>, предположенными в литературе. Большая  
величина дипольного момента, вращательная структура  
полос, типичная для асимметричного волчка, наличие  
большого числа интенсивных полос в спектре указывают  
на структуру более низкой C<sub>2v</sub> симметрии. Библ. 7.

Л. Щерба

ф. 1969.

10А

$\text{BeB}_2\text{H}_8$

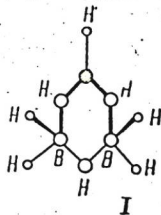
строение

ВФ-740-IX

X. 1969. 20

20 Б237. Строение борогидрида бериллия. Cook Thomas H., Morgan George L. The structure of beryllium borohydride. «J. Amer. Chem. Soc.», 1969, 91, № 3, 774—775 (англ.) 1969

На основании ИК- и масс-спектров для  $\text{BeB}_2\text{H}_8$  предложено строение (I). Отнесение полос в ИК-спектре сделано на основании сравнения с дейтерированным аналогом I. Основным критерием правильности структуры I является отсутствие поглощения в области  $890\text{--}910\text{ см}^{-1}$ , что говорит об отсутствии конечной связи  $\text{BH}$ . Поглощение при  $\sim 2630, 2431, 1017$  и  $974\text{ см}^{-1}$  характерно для соединений с конечной группой  $\text{BH}_2$ . В масс-спектре I при 70 эв наибольшую интенсивность имеет пик,



соотв-щий иону  $\text{BeB}_2\text{H}_4^+$ , что также согласуется с I. Эта структура хорошо объясняет и хим. св-ва  $\text{BeB}_2\text{H}_8$ , в частности образование аддуктов с  $\text{RPh}_3$ . Полученная авторами кривая радиального распределения для структуры I также хорошо согласуется с эксперим. кривой.

А. З. Рубежов

1970

Bozsunuo Cook, Morgan

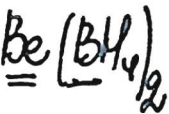
8011b

Infrared spectra and structure of beryllium borohydride. Morgan, George Louis; Cook, T. H. (Dep. Chem., Univ. Wyoming, Laramie, Wyo.). *J. Amer. Chem. Soc.* 1970, 92(22), 6493-8 (Eng). The ir spectral assignments for  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$  vapor are made by analogy with compds. of known structure and with the aid of D and  $^{10}\text{B}$  substitution. The structure of  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$  consists of an approx. equilateral triangular arrangement of metal atoms. Each B is bound to Be via a double H bridge and all 4 bridging H are in a plane perpendicular to the plane of the 3 metal atoms. Each B has 2 terminal H and all 4 terminal H lie in the plane of the metal atoms. The mol. has  $\text{C}_2$  symmetry. A gas-phase ir study of the  $\text{Me}_3\text{N}$  adduct of  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$  supports these conclusions and shows the nonexistence of Be-H terminal bonds in  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ . RCJC

Структ.  
вещи.  
1.  
6

UK-chem

C.A. 1971. 74. 2



4 Д359. ИК-спектры и строение боргидрида бериллия. Cook T. H. Morgan G. L. Infrared spectra and structure of beryllium borohydride. «J. Amer. Chem. Soc.», 1970, 92, № 22, 6493—6498 (англ.)

1970

Получены ИК-спектры поглощения (400—3000 см<sup>-1</sup>) газообразного боргидрида бериллия Be(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и его дейтеро- и <sup>10</sup>B-замещенных. Выполнено отождествление наблюдавшихся полос. Показано, что три металлич. атома молекулы расположены в вершинах равностороннего треугольника и каждый атом В связан с Be посредством водородного мостика; каждая пара атомов Н в таком мостике расположена перпендикулярно плоскости треугольника. Атомы В, кроме того, связаны с двумя концевыми атомами Н, расположенными в плоскости металлич. остова молекулы. Доказана симметрия C<sub>2v</sub>

Строение;

ИК -

спектр



оп. 1971. УД

молекулы  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ . Изучены также спектры продукта взаимодействия  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$  с  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  в газовой фазе; сделан вывод об отсутствии концевых связей  $\text{Be}-\text{H}$  в молекуле  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$  и о существовании связи  $\text{Be}-\text{N}$  в образующемся аддукте стехиометрии 1 : 1. Библ. 32.

С. Ф. Б.

Be(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

1970

ИК-спектр  
полюс.;  
сир-р

6 Б329. Инфракрасные спектры поглощения и структура борогидрида бериллия. Cook T. H., Morgan G. L. Infrared spectra and structure of beryllium borohydride. «J. Amer. Chem. Soc.», 1970, 92, № 22, 6493—6498 (англ.)

Измерены ИК-спектры поглощения борогидрида бериллия (I) и его изотопич. производных с D и B<sup>10</sup>, а также аддукта I с триметиламином. Проведено отнесение экспериментально наблюдаемых полос I. Молекула I имеет симметрию C<sub>2v</sub>, в согласии с к-рой каждый атом В связан с Be двойным водородным мостиком, а все четыре атома H лежат в плоскости, перпендикулярной плоскости, включающей три атома Be. Каждый атом В имеет по два концевых атома H, к-рые лежат в плоскости атомов Be. Такое строение I подтверждено изучением ИК-спектра его аддукта с триметиламином. Г. Кузьяни

X. 1971

6

BeV<sub>2</sub>H<sub>8</sub>

Полярность;  
дип. мом.

20 Б397. Электрическое преломление и дипольный момент боргидрида бериллия. Nibler Joseph W., Dyke Tom. Electric deflection and dipole moment of beryllium borohydride. «J. Amer. Chem. Soc.», 1970, 92, № 9, 2920—2922 (англ.)

1970

На основании результатов диэлектрич. измерений показано, что молекула BeV<sub>2</sub>H<sub>8</sub> (I) имеет дипольный момент. Однако эти данные только качественные, т. к. измерения проведены при давл. ниже 8 мм и т-рах, при к-рых I еще не разлагался. Для проверки исследовано преломление молек. пучка I, к-рый пропускали сквозь квадрупольное фокусирующее устройство, расфокусирующее пучок неполярных молекул и фокусирующее пучок полярных молекул на детектор масс-спектрометра. Эксперименты по изучению преломления подтверждают существование дипольного момента. Молярная полярность I при 25° составляет 107 см<sup>3</sup>/моль с 90% надежности в интервале ±9 см<sup>3</sup>/моль. Дипольный момент молекулы I 2,06 ± 0,12 D.

О. А. Плечова

X. 1970. 20

empy type, v. (BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>(cr)) 9 18 <sup>1971</sup> 3461  
Nisler J.W., Shriver D.F., Cook P.H.,  
J. Chem. Phys., 1971, 54, 112, 5257-5266 (aug)  
Infrared and Raman spectra of  
solid beryllium borohydride, BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>.

Aug 1971, 245265



10

6

ВФ - 3970 - IX

1982

BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>

20 Б197. Спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния газообразного и изолированного в матрице борогидрида бериллия. Nibler Joseph W. Infrared and Raman spectra of gaseous and matrix isolated beryllium borohydride. «J. Amer. Chem. Soc.», 1972, 94, № 10, 3349—3359 (англ.)

Спектры - ИК и -КР

Измерены ИК-спектры поглощения и КР газообр. и изолированных в матрицах Ar BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub> (I), ~~BeB<sub>2</sub>D<sub>8</sub>~~ и ~~BeB<sub>2</sub>HD<sub>7</sub>~~. Измерена степень деполаризации линий КР. Обнаружено, что в газовой фазе I существует в виде смеси двух изомеров. В матрице Ar обнаружен только один из изомеров, имеющий конфигурацию с симметрией C<sub>3v</sub>, для которого предложено отнесение основных колебаний.

Г. Кузьянц

X. 1982. 20

BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>

(Vi)

U.R. Chem.

Raman-Ch.

11843t Infrared and Raman spectra of gaseous and matrix isolated beryllium borohydride. Nibler, Joseph W. (Dep. Chem., Oregon State Univ., Corvallis, Oreg.). *J. Amer. Chem. Soc.* 1972, 94(10), 3349-59 (Eng). Infrared spectra of gaseous and matrix-isolated BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>, BeB<sub>2</sub>D<sub>8</sub>, and BeB<sub>2</sub>HD<sub>7</sub> are presented. In addn., Raman spectra were recorded for the gas despite the low vapor pressure of ~10 mm and, in one of its first applications, Raman matrix-isolation spectra were obtained. Depolarization measurements were made for both the gas and the matrix. Two distinct structures of BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub> coexist in equil. in the vapor phase. On cooling to 20°K via the matrix, the equil. shifts and only one form is trapped. Isotopic data and the Raman depolarization results are most consistent with a C<sub>3v</sub> configuration which is obtained by distorting a D<sub>3d</sub> structure to produce a double min. for the Be atom. A frequency assignment is presented for this C<sub>3v</sub> model and a brief discussion of the unusual bonding about the Be atom is given. The frequencies corresponding to the 2nd form of gaseous BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub> suggest the presence of a terminal BH<sub>2</sub> group and a double H bridge, but do not allow a clear distinction between the classical D<sub>2d</sub> structure and a triangular configuration.

C.A. 1972. 44. 2

(+2) 

1972

BP-39-40-1X

BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>

(ик см.)

Р. 1972. 10

10 Д358. ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния газообразного и изолированного в матрице борогидрида бериллия. Nibler Joseph W. Infrared and Raman spectra of gaseous and matrix isolated beryllium borohydride. «J. Amer. Chem. Soc.», 1972, 94, № 10, 3349—3359 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения и спектры комб. рас. газообразного при давл. 10 мм рт. ст. и изолированного в матрице Ag и N<sub>2</sub> борогидридов бериллия BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>, BeB<sub>2</sub>D<sub>8</sub> и BeB<sub>2</sub>D<sub>7</sub>H в области 200—3000 см<sup>-1</sup>. Частоты ИК-спектра и спектра комб. рас. близки, особенно выше 2000 см<sup>-1</sup>. В спектре матрицы часть полос газовой фазы отсутствует, что связано с существованием двух изомеров исследованных молекул с разной энергией. Некоторые полосы матрицы связаны с образованием комплексов. Существование изомеров подтверждается температурными изменениями в спектрах газов. Произведена интерпретация спектра в предположении искаженной структуры молекул с симметрией C<sub>3v</sub>. Приведены таблицы частот наблюдаемых полос и их интерпретация. Обсуждается структура молекулы BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub> и ее электронных оболочек. Библ. 33. М. В. Тонков

1972

Bp-3970-1x

$\text{BeBN}_5$

$\text{BeB}_2\text{H}_8$

геометр.

17 Б13. Строение боргидридов бериллия  $\text{BeBN}_5$  и  $\text{BeB}_2\text{H}_8$ . Ahlrichs Reinhart. Structure of beryllium boron hydrides  $\text{BeBN}_5$  and  $\text{BeB}_2\text{H}_8$ . «Chem. Phys. Lett.», 1973, 19, № 2, 174—178 (англ.)

Геометрическое строение молекул боргидридов бериллия  $\text{BeBN}_5$  и  $\text{BeB}_2\text{H}_8$  исследовано в рамках метода МО ЛКАО ССП с учетом электронной корреляции валентных электронов в приближении независимых электронных пар. В кач-ве базиса использован набор гауссовых лепестковых функций, подробно описанный в пред. расчетах гидридов Be и B (РЖХим, 1970, 16Б19; 1971, 8Б21). Для гипотетич. молекулы  $\text{BeBN}_5$  предсказана наиболее устойчивая структура с тройным водородным мостиком. Для молекулы  $\text{BeB}_2\text{H}_8$  структуры с линейным расположением «тяжелых» атомов B, Be, B оказались примерно на 0,05 ат. ед. выгоднее, чем структуры с конфигурацией правильного треугольника. Отмечено, что имеющиеся эксперим. данные не позволяют сделать однозначный выбор в пользу одного из указанных типов структур, так что полученные результаты могут оказаться полезными при разрешении проблемы геометрич. строения  $\text{BeB}_2\text{H}_8$ .

Н. М. Клименко

1973

4-307

44

Х. 1973 № 77

$\text{BeBH}_5$   
 $\text{BeB}_2\text{H}_8$

геометр.  
строени.

7 Д146. Строение борогидридов бериллия  $\text{BeBH}_5$  и  $\text{BeB}_2\text{H}_8$ . Ahlrichs Reinhart. Structure of beryllium boron hydrides  $\text{BeBH}_5$  and  $\text{BeB}_2\text{H}_8$ . «Chem. Phys. Lett.», 1973, 19, № 2, 174—178 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе парных натуральных орбиталей в приближении независимых электронных пар, учитывающем корреляцию для электронов валентных оболочек, исследовано электронное строение  $\text{BeBH}_5$  (I) и  $\text{BeB}_2\text{H}_8$  (II). Использован базис из лепестковых гауссовых функций. Рассмотрено 4 структуры для I и 7 для II. Для I наиболее стабильной оказалась структура с мостиком из 3 атомов H между B и Be. Для II наиболее стабильна структура с почти линейным расположением атомов B и Be и мостиками из 2 атомов H между ними, однако отмечено, что другие структуры, в частности, структура с треугольным расположением атомов B и Be, по стабильности не очень сильно отличаются от указанной.

В. Л. Лебедев

1973

4-302

ф. 1973 № 7

BeBH<sub>5</sub>  
BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>

\*4-307

1973

152550c Structure of beryllium boron hydrides BeBH<sub>5</sub> and BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>. Ahlrichs, Reinhart (Inst. Phys. Chem., Univ. Karlsruhe, Karlsruhe, Ger.). *Chem. Phys. Lett.* 1973, 19(2), 174-8 (Eng). The structures of mol. BeBH<sub>5</sub> and BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub> are investigated by means of ab initio calcns. which include the valence shell correlation energy. The most stable structure of BeBH<sub>5</sub> is found to have an unusual triple H bridge. For BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>, the structures with a linear arrangement of the heavy atoms turn out to be at least 0.05 at. unit lower in energy than those with a triangular arrangement.

empyrt.  
nifant .

C. A. 1973. 78N24

$\text{BeB}_2\text{H}_8$

ВР-4384-IX

1973

7 Б89. Повторное исследование молекулярной структуры газообразного боргидрида бериллия  $\text{BeB}_2\text{H}_8$  методом электронографии. Gundersen Grete, Hedberg Lise, Hedberg Kenneth. Reinvestigation of the molecular structure of gaseous beryllium borohydride  $\text{BeB}_2\text{H}_8$  by electron diffraction. «J. Chem. Phys.», 1973, 59, № 7, 3777—3785 (англ.)

Методом газовой электронографии выполнено повторное исследование структуры молекулы  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ . Установлено, что скелет молекулы  $\text{B}-\text{Be}-\text{B}$  линейный, в отличие от недавнего электронографического (см. РЖХим, 1969, 5Б101) и ряда спектроскопич. исследований, свидетельствовавших в пользу треугольной конфигурации скелета. С эксперим. данными согласуется также др. расположение атомов скелета:  $\text{Be}-\text{B}-\text{B}$ , однако эта конфигурация может быть исключена на основании дополнительных соображений. Атомы водорода присоединены к скелетным атомам т. обр., что между атомом

стмчск 1492

Х. 1974 N 7



41

Емеву

Ве и каждым атомом В находятся по три мостиковых  
 атома водорода (координат. число центрального атома  
 равно шести и общая симметрия молекулы либо  $D_{3d}$ ,  
 либо  $C_{3v}$  в зависимости от взаимной ориентации  $BH_4$ -  
 групп, к-рая однозначно не установлена). Найдены след.  
 значения усредненных межъядерных расстояний ( $\bar{A}$ ) и  
 углов (а также интервалов, в к-рых могут лежать раз-  
 личия в межъядерных расстояниях и углах):  $\bar{r}(Be-B) =$   
 $= 1,790 \text{ (0,015)}, 0 \leq \Delta r(Be-B) \leq 0,10 \text{ \AA}, \bar{r}(B-H_{\text{мост}}) =$   
 $= 1,303 \text{ (0,012)}, 0 \leq \Delta r(B-H_{\text{мост}}) \leq 0,12, \bar{r}(B-H_{\text{внешн}}) =$   
 $= 1,16 \text{ (0,04)}, \angle H_{\text{мост}}BH_{\text{внешн}} = 117,5 \text{ (1,2)^\circ},$   
 $0 \leq \angle H_{\text{мост}}BH_{\text{внешн}} \leq 10^\circ$ . Полученные данные согла-  
 суются с результатами старого электронографич. иссле-

5 *Wilkinson (Silvander G. Bailey S. H.  
 J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 312.*

BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>

omruek 1492

1973

сфизич.  
напамету

30809q Reinvestigation of the molecular structure of gaseous beryllium borohydride BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub> by electron diffraction. Gunder-  
sen, Grete; Hedberg, Lise; Hedberg, Kenneth (Dep. Chem.,  
Oregon State Univ., Corvallis, Oreg.). *J. Chem. Phys.* 1973, 59-  
(7), 3777-85 (Eng). The structure of Be borohydride was re-  
investigated by gaseous electron diffraction at a nozzle temp. of  
40°. The expts. were characterized by unusual photographic  
problems which were overcome with difficulty. The structure  
anal. led to the unexpected result that the mol., or at least the  
major part of the free mols., has a linear heavy-atom structure,  
in agreement with conclusions based on an early electron-diffrac-  
tion investigation but in disagreement with those from more re-  
cent electron diffraction and spectroscopic studies which have  
generally favored triangular configurations. The diffraction  
data were satisfactorily interpreted in terms both of mols. with  
configuration B-Be-B and with configuration Be-B-B. The data

XI-1884-IX  
B9-4384-29

C.A. 1974.80 N 6

require the peripheral atoms of the mol., or the principal species of the mol., to be bonded to the central one through 3 H bridges giving the central atom 6-fold coordination; the successful models have mol. symmetries  $D_{3h}$  and  $C_{3v}$  for the B-Be-B configuration and  $C_{3v}$  symmetry for the Be-B-B. The discovered Be-B-B models seem rather unlikely on several grounds, but it cannot be ruled out that more plausible ones exist. The B-Be-B models appear to fall in one broad region of parameter space roughly defined by the following values of the principal geometric parameters chosen as averages and differences of bond distances and bond angles:  $\bar{r}(\text{Be-B}) = 1.790 \text{ \AA} (0.015)$ ,  $0 \leq \Delta \bar{r}(\text{Be-B}) \leq 0.10 \text{ \AA}$ ,  $\bar{r}(\text{B-H}_6) = 1.303 \text{ \AA} (0.012)$ ,  $0 \leq \Delta \bar{r}(\text{B-H}_6) \leq 0.12 \text{ \AA}$ ,  $\bar{r}(\text{B-H}_7) = 1.16 \text{ \AA} (0.04)$ ,  $\angle \text{H}_6\text{BH}_7 = 117.5^\circ (1.2)$ , and  $0 \leq \angle \text{H}_6\text{BH}_7 \leq 10^\circ$ ; the parenthesized quantities are ests. of  $2\sigma$ .

The possibility that gaseous Be borohydride may comprise more than one species is discussed.

Be(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

4 Д150.

Исследование бороводорода бериллия с помощью неэмпирических расчетов методами самосогласованного поля и конфигурационного взаимодействия. Magynick Dennis S., Lipscomb William N. Ab initio self-consistent field and configuration interaction study of beryllium borohydride. «J. Amer. Chem. Soc.», 1973, 95, № 22, 7244—7250 (англ.)

геометр.  
структ.

Для ряда предполагаемых структур бороводорода бериллия проведены неэмпирич. расчеты в минимальном слэтеровском базисе с оптимизацией экспоненц. параметров и геометрии. Для устойчивых форм производились расчеты по методу КВ с учетом всех однократных и двойных возбуждений валентных электронов. Наиболее стабильной оказалась структура симметрии  $D_{2d}$  с мостиковым атомом Be (I). Однако еще две структуры имеют энергию всего на 7—8 ккал/моль выше, чем I. Их возможное сосуществование в газовой фазе согласуется с эксперим. данными.

В. И. Барановский

ф. 1974 № 4

1973

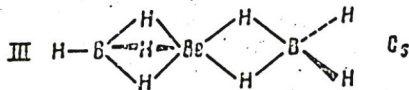
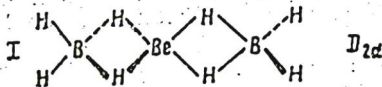
at m m c k 1372

Be(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

9 Б28. Изучение боргидрида бериллия неэмпирическим методом самосогласованного поля с учетом конфигурационного взаимодействия. Margy Nick Dennis S., Lipscomb William N. Ab initio self-consistent field and configuration interaction study of beryllium borohydride. «J. Amer. Chem. Soc.», 1973, 95, № 22, 7244—7250 (англ.)

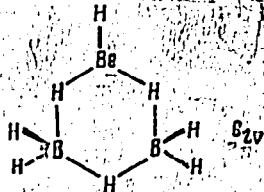
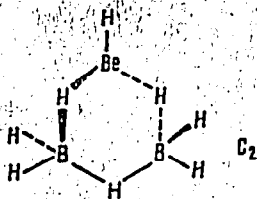
Методом ССП в миним. базисе слейтеровских АО проведен расчет пяти конформаций молекулы боргидрида бериллия общей ф-лы Be(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (см. рис.). Для всех пяти

геометр.



1973  
Сентябрь 1372

Х. 1974  
№ 9



конформаций оптимизировались длины связей и валентные углы. При оптим. геометрии ССП проводился расчет конфигурац. взаимодействия (КВ) с учетом одно- и дважды-возбужденных конфигураций. Оба метода расчета (ССП и КВ) приводят к близким выводам об относит. стабильности конформаций, I, II, III отличаются по энергии в пределах 7—11 ккал (в зависимости от метода), другие две лежат по энергии значительно выше. На основании этого авторами сделан вывод о наличии равновесия между I, II и III в газовой фазе, что согласуется с экспериментом. Оптим. длины связей сопоставлены с имеющимися эксперим. данными для тв. фазы. Приведены рассчитанные значения зарядов на атомах. Во всех случаях атомы водорода заряжены отрицательно, отриц. заряд на мостиковых водородах выше, чем на терминальных. Из анализа заселенностей сделан вывод о том, что мостиковые водороды образуют достаточно прочную связь с В и Ве. На основе полученных результатов проанализированы эксперим. данные по дифракции электронов, рентгеновским, ИК- и КР-спектрам. Ю. А. Борисов

BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>

Be - B - H.

1973

оттиски 1372

кб. мех. расчет

структура

137402d Ab initio self-consistent field and configuration interaction study of beryllium borohydride. Marynick, Dennis S.; Lipscomb, William N. (Dep. Chem., Harvard Univ., Cambridge, Mass.). *J. Amer. Chem. Soc.* 1973, 95(22), 7211-50 (Eng). Optimized geometries and relative energies are reported for many possible structures of Be borohydride. These calcns. are at the ab initio min. basis set SCF level of approxn., with near optimum exponents. Configuration interaction calcns. on the bound conformers with all valence shell single and double excitations included suggest that 2 or 3 conformers may coexist in the gas phase. This result is also based on the available expl. evidence. The previous expl. work on the gas phase is discussed in view of the above possibility.

C.A. 1974. 80. N24

\* 3-11157

1975

BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>

9 Б95. Электронограммы газообразного борогидрида бериллия. Brendhaugen Kristen, Haaland Arne, Novak David P. The gas phase electron diffraction pattern of beryllium borohydride. «Acta chem. scand.», 1975, A 29, № 8, 801—802 (англ.)

рис 85

Для проверки высказываемого в лит-ре предположения, что в парах борогидрида бериллия (I) существуют различные молек. формы, получены электронограммы I при различном приготовлении образцов. Оказалось, что кривые оптич. плотностей электронограмм, полученных при испарении крист. образца и образца, конденсированного при т-ре жидк. азота, различаются. На этом основании сделан вывод, что при испарении борогидрида бериллия в парообразной фазе могут быть получены различные молек. формы в зависимости от состояния тв. вещества. В. Спиридонов

X 1976 N 9

BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>

\*45-11157

1975

Синтез

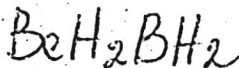
84: 53262c Gas phase electron diffraction pattern of beryllium borohydride. Brendhaugen, Kristen; Haaland, Arne; Novak, David P. (Dep. Chem., Univ. Oslo, Oslo, Norway). *Acta Chem. Scand.*, Ser. A 1975, A29(8), 801-2 (Eng). The difference in the gas phase electron scattering patterns of BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub> obtained with cryst. solid samples and solid samples condensed at liq. N temps. clearly indicate that at least 2 different species of gaseous mol may be obtained from solid BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>. Their relative amts. depend on the state of the solid sample.

C.A. 1976 84 N8

60524.7513

40771

Ch, Ph, TC



1976

5-12861

Впр-5254-1X/ W. Allamandola Louis J., Nibler Joseph  
Vibrational spectra and structure of  
methylberyllium borohydride. "J. Amer.  
 Chem. Soc.", 1976, 98, N 8, 2096-2100  
 (англ.)

(см. Be - C - B) (III) 0620 лнк

605 606 6 12

ВИНИТИ

ВсВН

1976.

Гаркин О. П.

и др.

кв. мех.  
расчет

Жл. Структ. Химии,  
1976, 17(5), 775-85

(см. Ветт; III)

Be B<sub>2</sub>H<sub>8</sub>

1) 18 Б38. Боргидрид бериллия. C<sub>2v</sub> или D<sub>3d</sub>? Margulick Dennis S. Beryllium borohydride: C<sub>3v</sub> or D<sub>3d</sub>? «J. Chem. Phys.», 1976, 64, № 7, 3080—3081 (англ.)

1976

Поскольку эксперим. данные (спектры ИК и КР, электронная дифракция) для боргидрида бериллия (I) могут быть интерпретированы в терминах как структуры с симметрией C<sub>3v</sub> (с тремя мостиковыми атомами H и различными длинами связей Be—B), так и D<sub>3d</sub> с целью установления геометрич. структуры I выполнен неэмпирич. расчет методом МО ЛКАО ССП для структур C<sub>3v</sub> и D<sub>3d</sub>. В кач-ве базиса использовался набор сгруппированных ГФ, близкий по кач-ву к двухэкспонентному базису ФСТ (B: 9s5p/2s2p, Be: 9s4p/2s2p, H: 4s/2s). Найдено, что структура C<sub>3v</sub> с разными R<sub>Be—B</sub> на несколько ккал/моль менее устойчива, чем D<sub>3d</sub>. Попытка оптимизации геометрич. параметров структуры C<sub>3v</sub> приводит к D<sub>3d</sub>. Авторы предполагают, что включение в базис поляризац. функций не должно привести к качеств. изменениям, однако считают, что окончательный вывод о геометрии I и объяснение его молек. спектров и дипольного момента пока не может быть сделан.

Н. М. Клименко

Геометр.  
молекула  
молек.  
спектр,  $\mu$

ж. 1976, 18

12806

BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>

#9-12806

1976

84: 185143z Beryllium borohydride: C<sub>3v</sub> or D<sub>3d</sub>?. Marynick, Dennis S. (Dep. Chem., Harvard Univ., Cambridge, Mass.). *J. Chem. Phys.* 1976, 64(7), 3080-1 (Eng). Ab initio MO calcs, with min. basis set of Slater orbitals were carried out on beryllium borohydride in order to det. whether the structure is C<sub>3v</sub> or D<sub>3d</sub>.

C.A. 1976, 84 N26

$\text{BeB}_2\text{H}_8$



\* 13.-12806

1976

8 Д169. Борогидрид бериллия. Структура симметрии  $C_{3v}$  или  $D_{3d}$ ? Marynick Dennis S. Beryllium borohydride:  $C_{3v}$  or  $D_{3d}$ . «J. Chem. Phys.», 1976, 64, № 7, 3080—3081 (англ.)

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисе гауссовских ф-ций  $\text{B}(9s5p)$ ,  $\text{Be}(9s4p)$ ,  $\text{H}(4s)$ , сгруппированном в  $2s2p$ ,  $(2s2p)$ ,  $2s$ , исследовано электронное строение борогидрида бериллия  $\text{BeB}_2\text{H}_8$ . Рассмотрены структуры симметрии  $C_{3v}$ ,  $D_{3d}$  и для последней также проведена оптимизация геометрии. Обнаружено, что структура симметрии  $C_{3v}$  на 7,8 ккал/моль энергетически менее выгодна, чем  $D_{3d}$ , и на 11,4 ккал/моль менее выгодна, чем оптимизированная структура  $D_{3d}$ , причем при полной оптимизации она переходит в структуру симметрии  $D_{3d}$ . В. Л. Лебедев

кв. мех.  
расчет  
2 л. стр.

✶ (+1) Емочу!

фр. 1976. № 8.

omm. 5880; BX-1035

1977

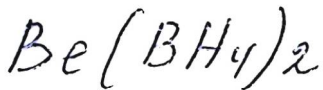
Li<sub>2</sub>, LiBeH, HBe=BeH u gp. (near. copper  
pactet)

Dill J.D., Schleyer P.R., Binkley J.S.,  
Pople J.A.,

J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, 19; 6159-6173

10, 11

INCX, 1978, 5619



1977

(соедин. тетрагидрид)

87: 76031f Gas-phase nuclear magnetic resonance spectroscopic study of the molecular structure of beryllium borohydride,  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ . Gaines, Donald F.; Walsh, Jerry L.; Hillenbrand, David F. (Dep. Chem., Univ. Wisconsin, Madison, Wis.). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977, (7), 224-5 (Eng). Gas phase and soln.  $^{11}\text{B}$  and  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$  indicated that it contains magnetically equiv.  $\text{BH}_4$  groups which undergo rapid internal H exchange. Previously postulated triangular B-Be-B mol. configurations were inconsistent with the NMR data.

C. A. 1977. 87 W 10 ●

Be(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

1977

20 B357. Исследование методом ЯМР молекулярной структуры боргидрида бериллия Be(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в газовой фазе. Gaines Donald F., Walsh Jerry L., Hillenbrand David F. Gas-phase nuclear magnetic resonance spectroscopic study of the molecular structure of beryllium borohydride, Be(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. «J. Chem. Soc. Chem. Commun», 1977, № 7, 224—225 (англ.)

спектр  
ЯМР

Методом ЯМР <sup>11</sup>B (86,7 Мгц) и <sup>1</sup>H (270 и 100 Мгц) исследован Be(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (I) в газ. фазе при 23° и парц. давлении I ~ 6 мм рт. ст. и 2—5 атм инертного газа: (CD<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si и аргона. Спектры р-ров I получены в C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> и CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. В газ. фазе обнаружены мономерные формы. Спектр <sup>11</sup>B состоит из квинтета при 36,2 млн. д. (относительно BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>) с отношением интенсивностей линий мультиплета 1:4:6:4:1 и константой спин-спинового взаимодействия (KCCB) (<sup>11</sup>B—<sup>1</sup>H)=87 гц.

Х. 1977 № 20

Зафиксировано небольшое кол-во  $B_2H_6$  с хим. сдвигом —58 млн. д. относительно  $Be(BH_4)_2$ . Хим. сдвиги и КССВ для р-ров I соответствуют значениям, полученным для газ. фазы I. Результаты интерпретированы с учетом структуры, содержащей магнитно-эквивалентные группы  $BH_4$  в линейном фрагменте  $B-Be-B$ . В пределах каждой группы  $BH_4$  имеет место быстрый внутримолек. обмен. Треугольная конфигурация I, постулированная ранее, не согласуется с экспериментом. Сделан вывод о том, что связи  $Be$  с  $BH_4$  осуществляются через два мостиковых водорода. С. П.

12 Д136. Исследование методом молекулярных ор-  
биталей нидо-бериллоборанов,  $B_5H_{10}BeX$ , где  $X=BNH_4$ ,  
 $B_5H_{10}$ ,  $CH_3$  или  $C_5H_5$ . Molecular orbital studies of nido-  
beryllaboranes.  $B_5H_{10}BeX$ , where X is  $BNH_4$ ,  $B_5H_{10}$ ,  $CH_3$ ,  
or  $C_5H_5$ . 1979

$B_5H_{10}Be$   $B_5H_{10}$

Висерано Жозеф, Липсcomb Уильям Н.  
«Inorg. Chem.», 1979, 18, № 6, 1565—1571 (англ.)

расчет  
э.с.с.

Методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении  
с частичным сохранением двухатомного дифференциаль-  
ного перекрывания исследовано электронное строение  
нидо-бериллоборанов  $B_5H_{10}BeX$ ,  $X=BNH_4$  (I),  $B_5H_{10}$  (II),  
 $CH_3$  (III),  $C_5H_5$  (IV). Использовано 8 наборов экспо-  
нент слэтеровских АО для Be. Приведены полные энер-  
гии и их компоненты, орбитальные энергии, распределе-  
ния электронной плотности, индексы реакционной спо-  
собности, локализованные по Бойсу МО. Обнаружено,  
что характеристики связи во фрагменте  $B_5H_{10}$  остаются  
практически неизменными во всех соединениях. Заряд  
на Be положителен для I—III (близок к +1 для I),  
но отрицателен, хотя и невелик, для IV. Связевые ха-  
рактеристики Be в IV существенно отличаются от та-  
ковых в I—III. Полученные результаты сопоставлены с  
эксперим. данными по реакционной способности и спектрам ЯМР.

В. Л. Лебедев

ср. 1979/112

$B_5H_{10}BeVBH_4$

1979

$B_5H_{10}BeB_5H_{10}$

$B_5H_{10}BeCH_3$

$B_5H_{10}BeC_5H_5$

№, ΔE

23 Б24. Исследования методом молекулярных орбиталей нидо-бериллаборанов  $B_5H_{10}BeX$ , где  $X = BH_4, B_5H_{10}, CH_3, C_5H_5$ . Bicerano J., Lipscomb W. N. Molecular orbital studies of nido-beryllaboranes,  $B_5H_{10}BeX$ , where  $X$  is  $BH_4, B_5H_{10}, CH_3$ , or  $C_5H_5$ . «Inorg. Chem.», 1979, 18, № 6, 1565—1572 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО в миним. базисе в рамках приближения частичного учета двухатомного дифференциального перекрывания, предложенного ранее одним из авторов (J. Amer. Chem. Soc. 1978, 100, 6595), рассчитаны  $B_5H_{10}BeBH_4$ ,  $B_5H_{10}BeB_5H_{10}$ ,  $B_5H_{10}BeCH_3$  (I) и  $B_5H_{10}BeC_5H_5$  (II). Барьер вращения Me группы I найден равным 0,9 ккал/моль. Проанализированы заряды на атомах, орбитальные заселенности, энергии МО и локализованные по Бойзу МО. Характер связывания в

(+1) X

X. 1979 N 23

фрагменте  $B_5H_{10}$  практически не меняется в ряду рас-  
считанных соединений, однако, характер связывания  
атома Be в II обнаруживает существенные отличия от  
остальных соединений. Большая разность энергий меж-  
ду высшей занятой и низшей вакантной МО (0,459—  
0,546 ат. ед.) интерпретирована как указание на устой-  
чивость данных соединений по отношению к окислению  
и восстановлению. Обсуждены данные исследований ме-  
тодом ЯМР.

В. Фаустов



BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>

1979

7 Б24. Модельные исследования электронного строения кристаллического боргидрида бериллия. Magy-nick Dennis S. Model studies of the electronic structure of solid-state beryllium borohydride. «J. Amer. Chem. Soc.», 1979, 101, № 23, 6876—6880 (англ.)

Методом ССП МО ЛКАО в приближении частично-го сохранения двухатомного дифференциального перекрывания с использованием миним. базиса слейтеровских орбиталей рассчитано электронное строение фрагментов (BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub> с n=1—6, моделирующих полимерный крист. боргидрид бериллия. Различные характеристики цепочек: полные энергии, орбитальные энергии, заряды по Малликену, заселенности перекрывания, локализованные орбитали и электронные плотности ис-

кв. мех.  
расчет  
эл. структур

Х. 1980 № 7

следовались как ф-ции длины цепочки и сопоставлены с аналогичными характеристиками мономера в газовой фазе. Проведенные расчеты показали, что твердотельный боргидрид бериллия лучше всего рассматривать как  $\text{BeVN}_4^{6+}-\text{VN}_4^{6-}$  с взаимодействием В—Ве внутри спирали более ионным, чем в  $D_{2d}$ -мономере. Сделан вывод о том, что результаты, полученные для цепочки с  $n=6$ , близки к пределу цепочки бесконечной длины. Пентамер  $(\text{BeV}_2\text{N}_8)_5$  состоит из двух подсистем  $\text{BeV}_2\text{N}_8$  на каждом из концов центральной части  $\text{BeV}_2\text{N}_8$ , и эти две мономерные подсистемы являются необходимыми для исключения краевых эффектов при моделировании твердотельного полимера.

И. А. Тополь

BeBH<sub>5</sub> [number 9879] 1980

Bhargava S, et al.

patent.  
concept  
2d. copy,.  
2d. copy.

Int. J. Quant. Chem.,  
1980, 17, 907-914.

• (see. LiBeH<sub>3</sub>; III)

1980

Кириллов Ю. Б. и др.

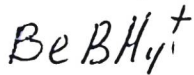
Рукопись деп. в Визмту  
1980г., N 168Б-80 деп.

$\text{BeBM}_4^+$   
 $\text{MBeBM}_3^+$   
 $\text{MBeBM}_4$   
 $\text{Be}(\text{BM}_4)_2$

Кв. мех.  
расчет

См  $\text{BeM}^+$  i III

1980

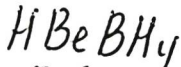
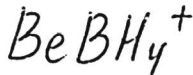
KB. acc.  
facit

94: 20772x Ab initio calculations of the stability and structure of complex beryllium and magnesium borohydrides. Kirillov, Yu. B.; Boldyrev, A. I.; Klimenko, N. M. (Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol., Moscow, USSR). *Koord. Khim.* 1980, 6(10), 1503-9 (Russ). In a continuation of previous work of A. I. B. et al. (1977) the structure, energy of stability (of dissociation), and rigidity of borohydrides  $\text{BeBH}_4^+$ ,  $\text{HBeBH}_3^+$ ,  $\text{HBeBH}_4$ ,  $\text{MgBH}_4^+$ ,  $\text{HMgBH}_3^+$ ,  $\text{HMgBH}_4$ ,  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ , and  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  were calcd. ab initio by using the same basis parameters as in the previous work. The mol. conformations and configurations are discussed.

① 17

C. A. 1981. 94 n 4

1980



Кв. мех.  
расчет

(+1) 17

Х. 1981/23

3 Б40. Ab initio расчеты стабильности и структуры комплексных борогидридов бериллия и магния. Клирилов Ю. Б., Болдырев А. И., Клименко Н. М. «Координац. химия», 1980, 6, № 10, 1503—1509

В рамках неэмпирич. метода Хартри—Фока—Рутана выполнены расчеты геометрич. строения и энергий различных каналов распада «нежестких» комплексных молекул и ионов  $\text{BeBN}_4^+$ ,  $\text{HBeBN}_3^+$ ,  $\text{HBeBN}_4$ ,  $\text{MgBN}_4$ ,  $\text{HMgBN}_3^+$ ,  $\text{HMgBN}_4$ ,  $\text{Be}(\text{BN}_4)_2$  и  $\text{Mg}(\text{BN}_4)_2$ . Рассмотрены два типа каналов внутримолек. перегруппировок. В первом — катион мигрирует вокруг аниона с сохранением структуры аниона, во втором — мигрирует гидрид-ион с разрушением структуры аниона. На основа-

нии расчетов сделан вывод о кинетич. стабильности аниона по отношению к внутримолек. перегруппировке.

Автореферат

Be B<sub>2</sub>H<sub>8</sub>

1980

93: 80618r Nonrigid molecular behavior of beryllium borohydride. I. INDO study. Trindle, Carl; Datta, Sambhu N. (Dep. Chem., Univ. Virginia, Charlottesville, VA 22901 USA). *Proc. - Indian Acad. Sci., [Ser.]: Chem. Sci.* 1980, 89(2), 175-81 (Eng). Potential barriers of internal motions in 3 different structures of beryllium borohydride were calcd. by the INDO method. INDO results show that only 2 structures can be optimized along the path of interconversion.

CA 1980.93 N8

BeBН<sub>4</sub>/2

кв. мет.  
расчет,  
ш.о.

Х. 1980 №3

1980

3 БЗІ. Нежесткий характер молекулярной структуры боргидрида бериллия. I. Расчет методом ЧПДП. Trindle C., Datta S. N. Nonrigid molecular behavior of beryllium borohydride. I. INDO study. «Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.», 1980, 89, № 2, 175—181 (англ.)

Методом ЧПДП рассчитано электронное и геометрич. строение молекулы боргидрида бериллия. Рассмотрены три различные геометрич. структуры симметрии  $D_{2d}$ ,  $C_s$  и  $D_{3d}$ . Вычислены энергии переходов от одной структуры к другой, а также барьеры вращения различных групп внутри каждой структуры. Найдено, что наиболее стабильной является структура симметрии  $D_{3d}$ . Отмечено, что согласно ЧПДП-расчетам структура симметрии  $C_s$  может рассматриваться как промежуточная между двумя другими указанными структурами. Для этой структуры полной оптимизации геометрич. параметров провести не удалось. Показано, что переход  $D_{2d} \rightarrow C_s$  требует всего  $\sim 1$  ккал/моль, а переход  $C_s \rightarrow D_{3d}$  происходит вообще без барьера. Отмечено, что барьеры внутреннего вращения большинства групп достаточно велики (200—300 ккал/моль).

С. Долин

$\text{BeBH}_4^+$   
 $\text{HBeBH}_3^+$   
 $\text{HBeBH}_4$   
 $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$

кв. см.  
паперы.

1980  
Kirillov Yu. B.,  
et al.

Deposited Doc. 1980,  
VINITI 1686-80, 29pp.

●  
(см.  $\text{BeH}^+$ ; III)

$(\text{HBBe})_n$

om. 12894

1981

ab initio  
mop. pacies

/96: 91831t Ab initio calculation of the band structure of some boron polymers. Armstrong, David R. (Dep. Pure Applied Chem., Univ. Strathclyde, Glasgow, UK G1 1XL). *Theor. Chim. Acta* 1981, 60(2), 159-72 (Eng). Ab-initio calcs. with a STO-3G basis set were done on the polymer systems  $(\text{HBX})_n$ , where  $\text{X} = \text{Be}, \text{BH}, \text{CH}_2$ , and  $\text{O}$ . Energy-band diagrams and accompanying d.-of-states plots were obtained. The HOMO of  $(\text{HBNH})_n$  and  $(\text{HBO})_n$  occurs at the X-point and possesses  $\pi$  character; the  $\sigma$ -framework orbital at the X-point is the highest filled level for  $(\text{HBBe})_n$ ,  $(\text{HBBH})_n$ , and  $(\text{HBCH}_2)_n$ . The conduction band for all 5 species has  $\pi$  symmetry, and the band gap of the  $(\text{HBX})_n$  species increases in the order  $\text{X} = \text{Be} < \text{BH} < \text{NH} < \text{O} < \text{CH}_2$ . An est. of the energy of polymn. of the  $(\text{HBX})_n$  systems suggests that HBNH is particularly stabilized by polymn. The electron distribution in  $(\text{HBBe})_n$  shows a  $\sigma$ -electron drift towards B; in the other 4 systems, the net electron transfer is directed away from B. There is significant  $\pi$ -electron back-donation to B in  $(\text{HBO})_n$  and  $(\text{HBNH})_n$ .

(4)

c. A. 1982, 96, N12.

$(\text{HBBH})_n, (\text{HBCH}_2)_n$   
 $(\text{HBO})_n, (\text{HBNH})_n$

HBBc

1982

Dev M. B., Mahajan  
Geeta D.

теор.  
расши  
сепарат.  
и естаб.

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

(сер. HCLi ; III)

НБ/Б (номер 15870)

1982

Малажан Г.Д., Дев В.И.,  
Смуктура,  
теорет. Indian J. Pure and  
растр. Appl. Phys., 1982, 20,  
N 7, 527-537.

$\text{Be}(\text{BM}_4)_2$

(om. 17058) 1983

Kirillov Yu. B.,

Klimenko N. M., et al.

теорет.  
расчет.

Zh. Strukt. Khim.

1983, 24(3), 158-60.

(сер.  $\text{BeBM}_4$ ; III)

$\text{HBeBH}_4$

(DM 17058) 1983

$\text{HBeBH}_3^+$

Kirillov Yu. B., Kli-  
merko N. M., et al.

теорет.

Zh. Strukt. Khim.

раб.

1983, 24(3), 158-60.

(ср.  $\text{BeBH}_4$ ; III)

Be BHy

Om 17058

1983

• 100: 91646n Nature of bonding in complex beryllium and magnesium hydroborates based on data from ab initio calculations. Kirillov, Yu. B.; Klimenko, N. M.; Zakzhevskii, V. G. (Mosk. Inst. Tonk. Khim. Tekhnol., Moscow, USSR). *Zh. Strukt. Khim.* 1983, 24(3), 158-60 (Russ). Effective at. charges and overlap populations in  $\text{LMH}_4^+$ ,  $\text{HLMH}_3^+$ ,  $\text{HLMH}_4$ , and  $\text{L}(\text{MH}_4)_2$ ; where L = Be, Mg, and M = B, were calcd. The results are discussed in terms of bonding in the complex hydroborates.

моп. павет

(+7) 

c. A. 1984, 100, N 12

ВсВН4  
ВсВН5

1984

расчет

Паркмен Д. П.,  
Знобичи А. С. и др.  
Тр. Плоск. хмел. - Технол.  
ичи-Т, 1984, N 134,  
13-26

(см. ЛНХ  $\pm$ ; III)

BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>

1984

20 Б1002. Обучение и исследования в теории групп с помощью микрокомпьютера. Microcomputer-aided instruction and research in group theory. Trindle Carl. «J. Comput. Chem.», 1984, 5, № 2, 162—169 (англ.)  
Описан пакет программ, позволяющий последовательно использовать пространственную симметрию при решении молек. задач, а также обучаться применению техники теории групп. Особенности данной реализации являются ориентация программ на микро-ЭВМ и возможность работы с группами Лонге—Хиггинса. В основу кодировки положены операции перестановок и соотв. им алгебраич. действия. Описаны принципы распознавания типа симметрии по задаваемым координатам и массам ядер, выбор генераторов группы, построение таблиц характеров и т. д. В кач-ве примера продемонстрирована работа алгоритмов при анализе симметричного расщепления энергетич. уровней нежесткой молекулы BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>.  
А. В. Немухин

X. 1984, 19, n 20

BeV<sub>2</sub>H<sub>8</sub>

1984

10 Д56. Обучение и исследования в теории групп с помощью микро-ЭВМ. Microcomputer-aided instruction and research in group theory. Trindle Carl. «J. Comput. Chem.», 1984, 5, № 2, 162—169 (англ.)

Описан комплекс программ для выполнения алгебраич. групповых операций с помощью микро-ЭВМ. Комплекс позволяет автоматически ~~получать~~ таблицы характеров и матрицы представлений с помощью техники генераторов группы. Его применение возможно для точечных групп, групп перестановок и групп Лонге—Хиггинса. А в качестве примера рассмотрено использование комплекса программ для классификации колебательных уровней нежесткой молекулы BeV<sub>2</sub>H<sub>8</sub>, характеризующейся группой Лонге—Хиггинса.

А. И. Дементьев

теор. расчет

ф. 1984, 18, N 10

ИВсВН<sub>4</sub> Кирсанов Ю. Ю., 1985  
Be(VN<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
к.х.н., Москва, 1985.

расчет  
структур.  
и жетет.  
характер.  
Медантрисческие расчеты  
стойбильности и структуры  
координатных изурядов легких  
металлов с атомно-и бидер-  
малее ● атомно-и бидер-

$\text{BeBN}_4^+$

от 22397 1985

3 Д153. Влияние электронной корреляции в неэмпирических расчетах относительных энергетических характеристик гидридов легких элементов. Зюбин А. С., Чабан Г. М., Горбик А. А., Чаркин О. П. «Ж. структур. химии», 1985, 26, № 5, 12—18

В рамках метода самосогласованных электронных пар (ССЭП) с использованием двухэкспонентных базисов + поляризация (6-31 G\*\* и ДЭХД+ПП) рассчитаны энергии альтернативных конфигураций молекул  $\text{BeBN}_4^+$ ,  $\text{MgBN}_4^+$ ,  $\text{HBeBN}_4$ ,  $\text{HMgBN}_4$ ,  $\text{LiBeN}_3$ ,  $\text{LiMgN}_3$ ,  $\text{LiBN}_4$ ,  $\text{LiAlN}_4$  и продуктов их распада. Анализируется влияние электронной корреляции на относит. энергетич. характеристики гидридов легких элементов.

Резюме

структура

(+7)  $\Delta$

ср. 1986, 18, № 3

$\text{BeBH}_4^+$

Om 22397

1985

105: 49399n Effect of electronic correlation in nonempirical calculations with respect to energy characteristics of light metal hydrides. Zyubin, A. S.; Chaban, G. M.; Gorbik, A. A.; Charkin, O. P. (Inst. Nov. Khim. Probl., Moscow, USSR). Zh. Strukt. Khim. 1985, 26(5), 12-18 (Russ). The energies of alternative configurations of  $\text{BeBH}_4^+$ ,  $\text{MgBH}_4^+$ ,  $\text{HBeBH}_4$ ,  $\text{HMgBH}_4$ ,  $\text{LiBeH}_3$ ,  $\text{LiMgH}_3$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ , and of their decompn. products were calcd. within the self-consistent electron pairs approxn. by using 2-exponent basis sets with polarization. The effect of electron correlation on the relative energy of hydrides of light elements is analyzed.

neopem.  
pacem.

(47) X

c.A. 1986, 105, N 6

М.В. В.Н.у

10т. 22397

1985

Зноблем А.С., Чабан Г.М.,

Горбик А.А., Чаркин О.П.

расчет

энергии

автоматизации -

теплотех

координату-

раций.

И.С. структур. модели,

1985, 26, N 5, 12-18.

MBeBH<sub>2</sub>

[DM. 25254]

1986

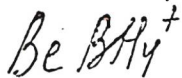
Mashimoto K., Osamura Y.,  
Iwata S.,

ab initio  
pacem

Murrom karaky kaicee,  
J. Chem. Soc. Jap., Chem.  
and Ind. Chem., 1986,  
N 11, ● 1377-83.

$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$  Ortiz J. V., 1986  
Lipscomb W. N.

u. n. Boron-Rich Solids. Int.  
Conf., Albuquerque, New  
Mex., July 29-July 31, 1985.  
New York, 1986, 274-287.  
(cer.  $\text{B}_2\text{H}_6$ ; III)



1986

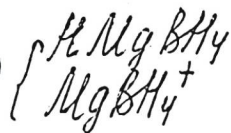
/ 105: 214232n Structure and stability of complex borohydrides of beryllium and magnesium of the type  $\text{HLBH}_4$ ,  $\text{LBH}_4^+$  and their decomposition products from nonempirical calculations with consideration of the electronic correlation. Zyubin, A. S.; Chaban, G. M.; Charkin, O. P.; Kanell, Jose (Inst. Nov. Khim. Probl., Chernogolovka, USSR). Zh. Neorg. Khim. 1986, 31(9), 2205-9 (Russ). The energies of alternate configurations of  $\text{HBeBH}_4$ ,  $\text{HMgBH}_4$ ,  $\text{BeBH}_4^+$ ,  $\text{MgBH}_4^+$ , and their decompn. products were calcd. within the self-consistent electron pair approxn. by using double-zeta basis sets with polarization (6-31 G\*\* and double-zeta Huzinaga-Dunning + PP). The effect of electron correlation on the relative energy characteristics of the hydrides was analyzed.

структ.

стабильность

теор. расч

(1) ☒



С. А. 1986, 105, N 24

$\text{HBeBH}_4$

1986

24 Б1046. Структура и стабильность комплексных борогидридов бериллия и магния типа  $\text{HBeBH}_4$ ,  $\text{LBH}_4^+$  и продуктов их распада по данным теоретических расчетов с учетом электронной корреляции. Зюбин А. С., Чабан Г. М., Чаркин О. П., Канети Х. «Ж. неорганич. химии», 1986, 31, № 9, 2205—2209

В рамках метода самосогласованных электронных пар с использованием двухэкспонентных базисов с поляризационными функциями рассчитаны энергии альтернативных конфигураций молекул  $\text{HBeBH}_4$ ,  $\text{HMgBH}_4$ ,  $\text{BeBH}_4^+$ ,  $\text{MgBH}_4^+$  и продуктов их распада. Проанализировано влияние электронной корреляции на относительные энергетич. х-ки рассмотренных гидридов. Резюме

М.А.

(43) ☒

X: 1986, 19, n 24

BeBH<sub>4</sub><sup>+</sup>

1986

Зюбин А.С., Чабан Т.Л.

и др.,

и.п.

ис. Мерзван. Живые,  
1986, 31, N 9, 2205-2209.

(см. HBeBH<sub>4</sub>; III)

BeBH5

(OM-26553)

1987

De Frees D. J., Raghava-  
chari K., et al.,

смысл,

Di,  $\Delta fH$ ,

теорет.

расчет.

J. Phys. Chem., 1987,  
91, N7, 1857-1864.

(coll. Ziz H2i III)

$\text{HBeBH}_2$

Om. 27020

1987

11 Д52. Неэмпирическое исследование строения и стабильности соединений бериллия. Ab initio study of structure and stability of beryllium compounds. Hashimoto Kenro, Osamura Yoshihiro, Iwata Suehiro. «J. Mol. Struct. Theochem.», 1987, 152, № 1—2, 101—117 (англ.)

В приближении ССП определены равновесные конфигурации ядер и частоты колебаний молекул  $\text{HBeX}$  ( $\text{X} = \text{BH}_2, \text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{OH}, \text{F}, \text{Cl}$ ) и  $\text{BeX}_2$  ( $\text{X} = \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}$ ) и их димеров с мостиковой структурой. Расчеты проводились в стандартных гауссовых базисах ОСТ-3 ГФ, 3-21 ГФ и 3-21 ГФ\*. Для равновесных точек проведены дополнительные расчеты в третьем порядке многочастичной теории возмущений Меллера — Плессета и методом конфигурац. взаимодействия с учетом одно- и двукратных возбуждений хартри-фоковской конфигу-

М.П.

(42)



ф. 1987, 18, N 11

рации. Показано, что расстояние Ве—Х в соединениях НВеХ определяется электроотрицательностью тяжелого атома группы Х. Проанализирована зависимость энергии диссоциации димеров от характера заместителя; отмечено, что для электронодефицитных групп Х эта величина во многом определяется корреляционными эффектами. Проведено отнесение имеющихся ИК и КР спектров рассматриваемых соединений. Библ. 30.

А. В. Зайцевский

HBeBH<sub>2</sub>

Om. 27020

1987

monom-  
racem

Δ

(78)

107: 223587a Ab initio study of structure and stability of beryllium compounds. Hashimoto, Kenro; Osamura, Yoshihiro; Iwata, Suehiro (Fac. Sci. Technol., Keio Univ., Yokohama, Japan 223). *THEOCHEM* 1987, 37(1-2), 101-17 (Eng). The ab initio closed-shell SCF method, combined with the energy gradient technique, is applied to study the structures of the monomers and heavy atom bridged dimers of HBeX (X = BH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, OH, F and Cl) and BeX<sub>2</sub> (X = CH<sub>3</sub>, F and Cl). The nature of the bridging Be-X bond in the electron deficient group (X = BH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>) and the strong donor-acceptor group (X = NH<sub>2</sub>, OH, F and Cl) differs from each other. The relationship between the dimerization energy and the type of bridging radicals is examd. with and without electron correlation by using SDCI and MP3 methods. The electron correlation plays an important role in forming the electron deficient bridged dimers (X = H, BH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>) and Cl bridged dimer, but not so much in the other lone pair bridged dimers (X = NH<sub>2</sub>, OH and F). The dimerization energy of Be(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> is  $\approx 8$  kcal mol<sup>-1</sup>, which is compatible with the exptl. one of  $\sim 24$  kcal/mol. The vibrational frequencies of the monomers and dimers of BeX<sub>2</sub> are evaluated and compared with the exptl. data when available.

C.A. 1987, 107, N24

HBeBH<sub>2</sub>

1987

Зюбин А.С.,  
Тордик А.А. и др.

Химия гидридов. Ч. Всес.  
м.п. совет., Душанбе, 17-18 маяб.  
1987. Тез. докл. Б.и.б. 2., 166.

(сер. B<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>±</sup>; III)

Be(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Знобим А. С., 1987  
Тордик А. А. и др.

Жулия гуригов. Ч Всес.  
совет., Душанбе, 17-18 нояб.,  
м. п. 1987. Тез. докл. Б. м. б. 2.,  
166.

(см. B<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>±</sup>; III)

1987

7 6 Б1075. Неэмпирические расчеты структуры и ста-  
 бильности борогидридов элементов II группы типа  
 $\text{HLBN}_4$  и  $\text{L}(\text{BN}_4)_2$ . Зюбин А. С., Мусаев Д. Г., Чар-  
 кин О. П. «Координац. химия», 1987, 13, № 10, 1329—  
 1339

В рамках приближения ССП с использованием двух-  
 экспонентных базисов с поляризацией рассчитаны гео-  
 метрич. параметры и относит. энергии различных кон-  
 фигураций борогидридов типа  $\text{HLBN}_4$  и  $\text{L}(\text{BN}_4)_2$  ( $\text{L} =$   
 $= \text{Be, Mg, Ca, Zn}$ ). Исследована применимость адди-  
 тивной схемы для оценок полных энергий на ССП  
 уровне ( $\text{АС}_{\text{ССП}}$ ) и корреляц. вкладов ( $\text{АС}_{\text{корр}}$ ) в ком-  
 плексах  $\text{L}(\text{BN}_4)_2$ . С помощью  $\text{АС}_{\text{корр}}$  выполнены оценки  
 влияния электронной корреляции на относит. энергии  
 различных конфигураций и стабильность этих комплек-  
 сов. Полученные результаты сравниваются с данными  
 для комплексов  $\text{LBN}_4$  ( $\text{L} = \text{Li, Na, K, Cu}$ ). Рассмотрены  
 тенденции изменения геометрич. параметров и энерге-  
 тич. х-к в рядах сходных систем. Найдено, что геомет-

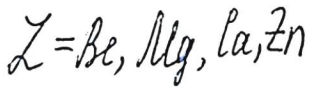
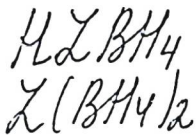
Х. 1988, 19, № 6

 $\text{MgZnBN}_4$  —  $\text{Zn}(\text{BN}_4)_2$

рич. параметры группы  $\text{BH}_4$  в однотипных конфигурациях хорошо переносятся из молекулы в молекулу. В комплексах непереходных элементов типа  $\text{HLBH}_4$ , как и в  $\text{LBH}_4$ , основной оказывается тридентатная конфигурация ( $t$ ), а бидентатная ( $b$ ) близка к ней по энергии, но в отличие от  $\text{LBH}_4$  энергетич. щель ( $b$ )—( $t$ ) увеличивается с увеличением порядкового номера  $L$ . Переход к комплексам  $d$ -металлов приводит к дестабилизации конфигурации  $t$ , вплоть до инверсии относит. стабильности  $b \rightarrow t$ . В  $\text{L}(\text{BH}_4)_2$  взаимодействие мостиковых атомов водорода в максим. степени дестабилизирует конфигурации  $t, t$  с тридентатно-координированными  $\text{BH}_4$ -группами.

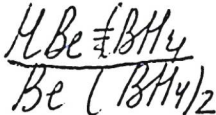
---

Автореферат.



теорет. расчет  
структ. и стабиль-  
ности

С. А. 1988, 108, N 12



1987

108: 101533e Nonempirical calculations of the structure and stability of Group II element borohydrides of the type  $H_2LBH_4$  and  $L(BH_4)_2$ . Zyubin, A. S.; Musaev, D. G.; Charkin, O. P. *Nov. Khim. Probl., USSR*. *Koord. Khim.* 1987, 13(10), 1828 (Russ). The geometrical parameters and total energies of  $H_2LBH_4$  and  $L(BH_4)_2$  complexes, where  $L = Be, Mg, Ca, Zn$ , in various configurations were calcd. ab initio and with consideration of electron correlation by using various basis sets. The energies of dissociation of the complexes were also calcd. The changes in properties with  $L$  changing along the Group II elements are analyzed and compared with corresponding results for  $LBH_4$  with  $L$  changing along the Group I elements,  $L = Li, Na, K, Cu$ .

(43) ☒



- 1)  $HMgBH_4, Mg(BH_4)_2$
- 2)  $HCaBH_4, Ca(BH_4)_2$
- 3)  $HZnBH_4, Zn(BH_4)_2$

1988

 $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$  $\text{HBeBH}_4$  $\text{BeBH}_4^+$ 

/ 5 Д54. Неэмпирический расчет структуры и ста-  
 бильности молекул борогидридов бериллия с учетом  
 электронной корреляции в приближении МП4/6-31Г\*\*,  
 Чаркин О. П., Бонаккорси Р., Томази Я., Зюбин А. С.  
 «Ж. неорганич. химии», 1988, 33, № 2, 322—327

В рамках приближения ССП с использованием двух-  
 экспонентного базиса 6-31Г\* рассчитаны геометрич. па-  
 раметры различных конфигураций типа  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ ,  
 $\text{HBeBH}_4$ ,  $\text{BeBH}_4^+$  и т. д. Относит. энергии альтернатив-  
 ных конфигураций и энергии различных каналов моно-  
 молекулярного распада уточнялись с помощью учета  
 электронной корреляции в рамках метода МП4 с бази-  
 сом 6-31Г\*\*. Обсуждаются закономерности изменения  
 структурных и энергетич. характеристик в ряду рас-  
 смотренных соединений.

Резюме

М.П.

Ф, 1988, 18, 145

Be (BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

и др.

М.А.

1988

11 Б1039. Неэмпирический расчет структуры и ста-  
бильности молекул борогидридов бериллия с учетом  
электронной корреляции в приближении МП4/6-31ГФ\*.  
Чаркин О. П., Бонаккорси Р., Томази Я., Зю-  
бин А. С. «Ж. неорганич. химии», 1988, 33, № 2, 322—327

В рамках приближения ССП с использованием двух-  
экспонентного базиса 6-31ГФ\* рассчитаны геометрич.  
параметры различных конфигураций борогидридов бе-  
риллия типа Be(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, HBeBH<sub>4</sub>, BeBH<sub>4</sub><sup>+</sup> и т. д. Отно-  
сит. энергии альтернативных конфигураций и энергии  
различных каналов мономолек. распада уточнялись с  
помощью учета электронной корреляции в рамках мето-  
да МП4 с базисом 6-31ГФ\*. Обсуждаются закономер-  
ности изменения структурных и энергетич. х-к в ряду  
рассмотренных соединений. Резюме

Х. 1988, 19, N 11.

Be · BH<sub>3</sub>

1988

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

теорет.  
расчет  
свойств  
и свойств.

THEOCHEM 1988,

43, 293-9.

(соч. Li · BH<sub>3</sub>; III)

Be(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (om. 29838) 1988

список  
Hori K., Saito F.,  
et al.,

перера- J. Phys. Chem.,  
бесе, 1988, 92, 3796-  
мор. расч 3801.

BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>

Om. 29809

1988

109: 80110t Structure, energetics, and vibrational spectra of beryllium borohydride isomers. Stanton, John F.; Lipscomb, William N.; Bartlett, Rodney J. (Gibbs Chem. Lab., Harvard Univ., Cambridge, MA 02138 USA). *J. Chem. Phys.* 1988, 88(9), 5726-34 (Eng). Several structures of beryllium borohydride (BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>) have been studied with techniques based on many-body perturbation theory (MBPT). Energies calcd. at the MBPT(4) level with a basis set of 85 contracted Gaussian functions support the two structure hypothesis of Nibler, although a qual. MBPT(4) asym. stretching potential indicates that the C<sub>3v</sub> double-min. structure is unstable with respect to a more highly sym. D<sub>3d</sub> model with two sets of equiv. triple hydrogen bridges. The theor. free energy difference between the D<sub>3d</sub> structure and a diborane-like model having D<sub>2d</sub> symmetry is 1.1 kcal/mol, with the latter predicted to be more stable. Uncertainties in the theor. force field and those resulting from the finite nature of the basis set, however, may change this value by several kcal/mol. Principal evidence for the two-structure proposal comes from MBPT(2) harmonic frequencies and IR absorption intensities, which are found to be consistent with the published vibrational spectra. These are used in a tentative assignment of most of the obsd. features. The exptl. obsd. dipole moment of 2.06 D cannot be explained at present.

структура,  
теория, и

C. A. 1988, 109, N 10.

BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>

Ом. 29809

1988

11 Д77. Структура, энергетика и колебательные спектры изомеров борогидрида бериллия. Structure, energetics, and vibrational spectra of beryllium borohydride isomers. Stanton John E., Lipscomb William N., Bartlett Rodney J. «J. Chem. Phys.», 1988, 88, № 9, 5726—5734 (англ.)

В рамках многочастичной теории возмущений (МЧТВ) исследовано несколько структур молекулы BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>. Энергии, рассчитанные методом МЧТВ (4) в базисе 85 сгруппированных гауссовых ф-ций, подтверждают наличие 2 структур; одна из них — симметрии C<sub>3v</sub>. Расчеты, проведенные с качеств. МЧТВ (4) асимметричным потенциалом, свидетельствуют о том, что структура симметрии C<sub>3v</sub> нестабильна по сравнению с более симметричной моделью симметрии D<sub>3d</sub> с двумя наборами эквивалентных тройных водородных мостиков. Разность тео-

структура  
и  
энергетика

ф. 1988, 18, N 11

ретиических свободных энергий между структурами  $D_{3d}$  и дибораноподобной  $D_{2d}$  равна 1,1 ккал/моль, причем последняя более стабильна. Свидетельство наличия 2 структур получено из гармонич. частот, рассчитанных в рамках МЧТВ (2) и согласуется с экспериментальными колебательными спектрами. Проведено отнесение большинства наблюдаемых линий в колебательных спектрах.

---

Н. В. В.

BeB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

от 31568

1989

15 Б1028. Теоретическое исследование миграционной нежесткости молекул солей клзоборанов Li<sub>2</sub>B<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, BeB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, (BeH)<sub>2</sub>B<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и LiB<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>-</sup> / Мебель А. М., Чаркин О. П. // Ж. структур. химии.— 1989.— 30, № 2.— С. 7—18.— Рус.

Выполнены параллельные неэмпирич. (ССП, с базами 4—31Г и двухэкспонентным Хузинга—Даннинга) и полуэмпирич. (МПДП) расчеты клзоборатных анионов B<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>2-</sup>, B<sub>6</sub>H<sub>7</sub><sup>-</sup> и их солей BeB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, Li<sub>2</sub>B<sub>6</sub>H<sub>6</sub> с оптимизацией геометрии для альтернативных структур, в к-рых катионы координируются по центру грани (*t*), середине ребра (*b*) и над вершиной (*m*) остова B<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Аналогичные МПДП-расчеты выполнены для молекул LiB<sub>6</sub>H<sub>7</sub>, (BeH)<sub>2</sub>B<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и LiB<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>-</sup>, а также для 15 комплексных борогидридов лития и бериллия, ранее рассчитанных неэмпирически. Найдено, что для всех солей клзоборанов наиболее выгодной структурой является структура *t* с катионом над гранью. Структура

М.Н.

(4)  
D

Х. 1989, N 15

*b* отвечает вершине барьера, возрастающего с увеличением заряда и поляризующей способности катиона в ряду  $\text{Li}^+ < \text{BeH}^+ < \text{Be}^{2+} < \text{H}^+$ , а *m* еще менее выгодна. Сделан вывод о структурной нежесткости солей  $\text{LB}_6\text{H}_6$  и  $\text{L}_2\text{B}_6\text{H}_6$  к миграции катионов вокруг аниона (и терминально-мостиковому обмену атомов H) по пути грань — ребро — др. грань... У  $\text{Li}_2\text{B}_6\text{H}_6$  катионы расположены над противоположными гранями, но в пределах собственных «половинок» октаэдра могут мигрировать независимо друг от друга. Изучены геометрич. деформация, поляризация электронной плотности и расщепления вырожденных энергетич. уровней  $\epsilon_i$  аниона  $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$  под влиянием катионов, к-рые также усиливаются в ряду  $\text{Li}^+ < \text{BeH}^+ < \text{Be}^{2+} < \text{H}^+$ . Отмечено сходство тенденций рассмотренных х-к у клзоборанов и борогидридов. Найдено, что у соединений обоих типов приближение МПДП полуколичественно воспроизводит результаты неэмпирич. расчетов с погрешностями порядка нескольких сотых долей ангстрема, нескольких градусов и килокалорий для равновесных расстояний, валентных углов и относит. энергий. Резюме

1990  
BeBH<sub>2</sub> и др. Знобич А. С.,  
Горбик А. А. и др.

Химия неорганических элементов:  
Докл. 4 Всес. совещ., Душанбе,  
м. п. 1987: Сб. науч. тр. АН СССР.  
Учен. зап. кн. и неорганической химии.  
М., 1990. С. 182-193.  
(см.  $\text{LiBH}_2$ ; III)

Ве ВНЧ

1990

Ве (ВНЧ)<sub>2</sub> и др. Зюбим А. С.,  
Чаркин О. Я.

Тез. докл. 17 Всес. Чугаев. со-  
вещ. по химии комплексов.

соед., Минск, 29-31 мая, 1990.

Ч. 3. Минск, 1990. с. 413.

(ссыл. ● Ли ВНЧ и др.; III)

$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$

1991

12 Д113. Немэпирическое исследование структуры и стабильности борогидридов бериллия, магния и кальция. Nonempirical study of the structure and stability of beryllium, magnesium, and calcium borohydrides / Bonaccorsi R., Charkin O. P., Tomasi J. // Inorg. Chem. — 1991. — 30, № 15. — С. 2964—2969. — Англ.

В рамках метода Хартри — Фока, а также приближений теории возмущений Меллера — Плессета 2-, 3- и 4-го порядков проведены расчеты комплексов  $\text{M}(\text{BH}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$ ). Определены геометрич. структуры и относит. энергии нескольких локальных минимумов на потенц. поверхностях. Показано, что эффект электронной корреляции, влияющий на относит. энергии различных геометрич. форм, воспроизводится в рамках простой модели вкладов электронных пар. При переходе от Be к Ca становится более плоской часть гиперповерхности потенц. энергии, соответствующая стабильным структурам комплексов.

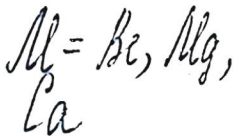
структура,  
теор. расчёт

⊕ (12)

ф. 1991, № 12

$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2, \text{Ca}(\text{BH}_4)_2$

1991



структура,  
энергетика,  
расчет

115: 57591r Nonempirical study of the structure and stability of beryllium, magnesium, and calcium borohydrides. Bonaccorsi, Rosanna; Charkin, Oleg P.; Tomasi, Jacopo (Ist. Chim. Quantistica Energ. Mol., CNR, 56126 Pisa, Italy). *Inorg. Chem.* 1991, 30(15), 2964-9 (Eng). This paper reports and analyzes the results of ab initio calcns. on the complex metal borohydrides  $M(BH_2)_2$  ( $M = Be, Mg, Ca$ ). Attention is drawn to the comparisons of geometrical structures (at the SCF level) and relative energies (at the SCF, MP2, MP3, and SDQM4 levels) of the several local min. on the potential surface. Reasonable trends in the geometrical and energetic parameters, due to the change of the metal atom, are obsd. The effect of electron correlation, of some importance in assessing the relative energy of the various geometrical forms, is reproduced by a simple electron pair contribution model.

C.A. 1991, 115, N 6

$\text{HBeBH}_2$

1993

Kar T., Jürg L.,

структура  
и

Chem. Phys. Lett., 1993,  
214 (6), 615-20.

стабильн.

(all.



$\text{LiBH}_2$ ; III)

BeBH<sub>4</sub>.

1993

16 Б1023. Квантово-химическое изучение структуры и стабильности борогидридов щелочно-земельных металлов типа MBH<sub>4</sub> и HMBH<sub>4</sub> (M=Be, Mg, Ca, Sr, Ba) /Зюбин А. С., Каупп М., Чаркин О. П., Шлойер П. Ф. Р. //Ж. неорган. химии .—1993 .—38 ,№ 4 .—С. 677—686 .—Рус.

В рамках неэмпирич. подхода рассчитаны геометрич. параметры, гармонич. частоты,  $\chi$ -ки распределения электронной плотности, относит. стабильности би- и триден-татной конфигураций и энергии распада для молекул HMBH<sub>4</sub> и радикалов MBH<sub>4</sub> (M=Be, Mg, Ca, Sr, Ba). Оптимизация геометрич. параметров выполнена с учетом электронной корреляции в рамках второго порядка теории возмущений Меллера — Плессета (МП2) с частично поляризованными базисами, включающими d-АО на атомах бора и металлов. Энергетич.  $\chi$ -ки уточнены в рамках четвертого порядка теории возмущений (МП4) с более гибкими базисами, включающими p-АО на атомах водорода и f-АО на атомах металлов. Для систем с M=Be, Mg расчеты проведены с учетом всех электронов, для борогидридов более тяжелых металлов использован квазирелятивистский эффективный псевдопотенциал с явным учетом десяти

М.А.

□

(14)

X, 1993, N 16

MgBH<sub>4</sub>, CaBH<sub>4</sub>, SrBH<sub>4</sub>, BaBH<sub>4</sub>

ти электронов. Найдено, что геометрич. параметры, гармонич. частоты и энергетич. х-ки радикалов  $M\dot{B}H_4$  и молекул  $NMBH_4$  отличаются мало. Кроме того, для группы  $BH_4$  х-ки распределения электронной плотности, геометрич. параметры и гармонич. частоты весьма консервативны и меняются в пределах нескольких процентов при замене атома щел.-зем. металла его аналогом. Для всего рассмотренного ряда наиболее стабильна тридентатная (t) координация  $BH_4$ -группы к атому металла; бидентатная (b) соответствует переходному состоянию и является вершиной барьера на пути обмена концевых и мостиковых протонов. В противоположность борогидридам щел. металлов энергетич. разница  $\Delta E(bt)$  между b- и t-конфигурациями увеличивается при переходе к более тяжелым M, а энергия, необходимая для отрыва  $BH_3$ , немонотонно растет в этом ряду. С помощью модельных расчетов показано, что основной причиной этих закономерностей является быстрое снижение энергии прототирования электрона с s- на d-АО в ряду M-Be, Mg, Ca, Sr, Ba. Библ. 49.

кала  
итант

BeBH<sub>4</sub>  
H BeBH<sub>4</sub>

1993

импульса,  
до, ди, меер-  
раера

120: 38687p Quantum chemical study of the structure and stability of alkaline earth borohydrides MBH<sub>4</sub> and HMBH<sub>4</sub> (M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba). Zyubin, A. S.; Kaupp, M.; Charkin, O. P.; Shloer, P. R. (Inst. Nov. Khim. Probl., Chernogolovka, Russia). Zh. Neorg. Khim. 1993, 38(4), 677-86 (Russ). The geometrical parameters, mol. vibrations, electron d. distributions, relative stability of the bi- and tridentate configuration, and dissocn. energy of HMBH<sub>4</sub> mols. and MBH<sub>4</sub> radicals (M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba) were calcd. by nonempirical approxn. Optimization of the geometrical parameters, with consideration of electron correlation, was carried out within the MP2 theory with partially polarized basis sets including d-AO on B and metal atoms. The energy characteristics were refined within the MP4 theory with more flexible basis sets including p-AO on H atom and f-AO on metal atoms. The tridentate coordination of BH<sub>4</sub> group to the metal atom is the most stable, whereas the bidentate configuration corresponds to the transition state on the exchange path of end and bridging protons. The results are compared with those for alkali metal borohydrides.

(44)



C.A. 1994, 120, NY

BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>

1994

121: 264189e The performance of a variety of density functional and ab initio methods on the structural problem of beryllium borohydride. Derecskei-Kovacs, Agnes; Marynick, Dennis S. (Department of Chemistry and Biochemistry, University of Texas at Arlington, Arlington, TX 76019-0065 USA). *Chem. Phys. Lett.* 1994, 228(1,2,3), 252-8 (Eng). The D<sub>2d</sub> and D<sub>3d</sub> isomers of beryllium borohydride (BeB<sub>2</sub>H<sub>8</sub>) were studied with different ab-initio and d.-functional techniques. Optimized geometries were obtained with a polarized split valence basis set, and electronic energies were calcd. at the optimum geometry with an extended polarized basis set contg. f-functions. Both MP2 and MP4 calcns. with the extended basis set indicated the D<sub>3d</sub> conformer to be slightly more stable at the extended basis set level. The performance of many combinations of local and nonlocal exchange and correlation d. functionals were tested on this difficult structural problem. Only the nonlocal functionals approached the accuracy of ab-initio MP2 calcns. Thermochem. properties and harmonic vibrational frequencies were also calcd.

Структура  
разных изо-  
меров и их  
стабильн.,  
теор. расчет

С.А. 1994, 121, N22

By Hs Bett-

1997

Wu, Hai-Sun, et al,

сп-ра, Huaxue ~~Yuebao~~ 1997,  
спасиб, 55 (2), 1185-90.  
можен.  
расен

(Cu. By Hs, III)