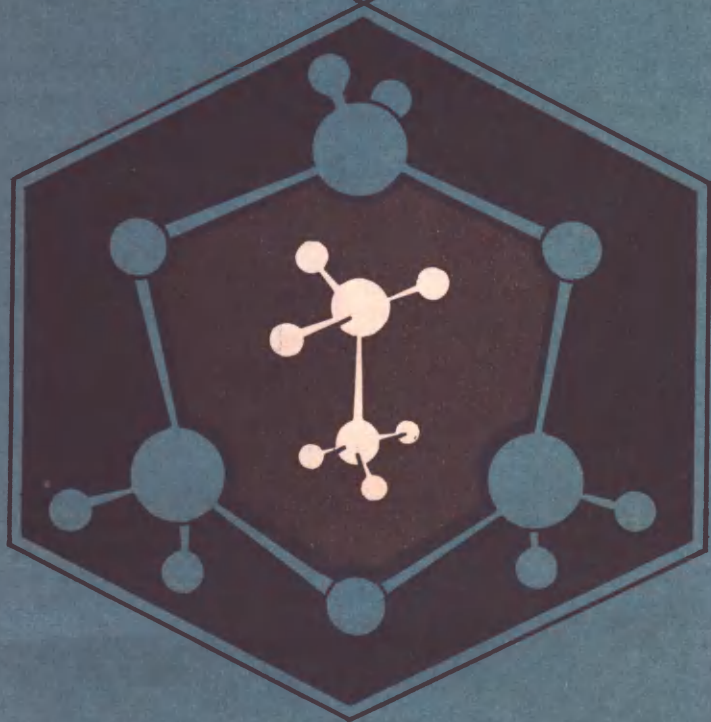


М.Харгиттаи И.Харгиттаи
ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛ
КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ
В ПАРООБРАЗНОЙ ФАЗЕ





**The Molecular Geometries
of Coordination Compounds
in Vapour Phase**

by Dr. MAGDOLNA HARGITTAI
and Dr. ISTVAM HARGITTAI

Central Research Institute of Chemistry
of the Hungarian Academy of Sciences
Budapest

AKADÉMIAI KIADÓ
Budapest 1975

**М.Харгитгаи
И.Харгитгаи**

**ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
В ПАРООБРАЗНОЙ ФАЗЕ**

Перевод с английского
доктора хим. наук

проф. В.П. СПИРИДОНОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО "МИР"
Москва 1976

В книге рассмотрены основные методы исследования структуры молекул в парообразной фазе – микроволновая спектроскопия и электронография, а также различные способы описания геометрического строения молекул. Книга содержит большой фактический материал по геометрическим параметрам молекул различных классов координационных соединений в парообразной фазе и иллюстративный материал по структурной химии (включая публикации 1973 и 1974 гг.).

Книга предназначена для научных работников, занимающихся химией координационных соединений и структурной химией; она будет полезна преподавателям, читающим курс неорганической и органической химии в вузах, а также аспирантам и студентам.

Редакция литературы по химии

© Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975

© Перевод на русский язык, "Мир", 1976

М. Харгиттай, И. Харгиттай
ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
В ПАРООБРАЗНОЙ ФАЗЕ

Редактор *Т. Румянчева*. Художник *Н. Блинов*
Технический редактор *М. Страшнова*

Подписано к печати 27/VI-76 г. Бум. офсетн. № 1 60×90 ¹/₁₆ = 7,75
Печ. л. 15,50 Уч.-изд. л. 13,00 Изд. № 3/8340 Цена 1 р. 31 к. Зак. 3364

Московская типография № 9 Союзполиграфпрома
Волочаевская ул. д.40.

X $\frac{20503 - 105}{041(01) - 76}$ 105 - 76

ПРЕДИСЛОВИЕ

Ежегодно в мировой литературе появляются многочисленные публикации по исследованию структур молекул координационных соединений в парообразной фазе, что обусловлено важным значением результатов таких исследований для химии парообразного состояния. Значение это очевидно хотя бы потому, что только в парообразной фазе структура определяется в основном внутримолекулярными силами, и свойства молекул непосредственно связаны с их строением. Непрерывно растет и число химиков, использующих молекулярные структурные данные. Поэтому естественна необходимость в систематическом изложении и обобщении накопленного материала для поиска стереохимических закономерностей. В литературе имеются таблицы-сводки, в известной мере систематизирующие данные по молекулярным структурам. Однако эти издания содержат по существу лишь справочный материал.

Предлагаемая вниманию читателей книга "Геометрия молекул координационных соединений в парообразной фазе" написана венгерскими учеными М. Харгиттай и И. Харгиттай, которые активно и плодотворно работают в области электронографического структурного анализа. Книга является не только хорошим справочником, в ней впервые обобщены результаты многочисленных экспериментальных исследований структур молекул по всем основным классам координационных соединений в парообразной фазе, проведено обсуждение и сопоставление данных, а также анализ стереохимических закономерностей.

В первой части книги авторы знакомят читателя с основными методами изучения структур молекул в парообразной фазе – электронографией и микроволновой спектроскопией и в сжатой форме излагают разные способы описания геометрии молекул, без знания которых невозможно анализировать и сопоставлять результаты современных структурных работ. Вторая часть посвящена систематическому рассмотрению данных по геометрическому строению молекул координационных соединений. Авторы широко привлекают структурные данные для молекул в кристаллической фазе и молекул, изолированных в матрицах инертных газов, полученные методами рентгеноструктурного анализа

и ИК-спектроскопии, а также другие данные. Этот обширный структурный материал, насыщенный таблицами и рисунками, охватывает оригинальную литературу до 1973 г. включительно и частично работы 1974 г. Приятно отметить, что большое внимание уделено работам советских авторов.

Из-за отсутствия в настоящее время строгого общепринятого определения понятия "координационное соединение" круг рассматриваемых в книге соединений является до известной степени условным, а в ряде случаев спорным. Однако такой подход к отбору материала вряд ли представляет серьезный недостаток, поскольку фактически он применяется для систематизации многочисленных структурных данных по неорганическим, органическим и элементоорганическим соединениям.

В целом содержащийся в книге обширный фактический материал, важный как с точки зрения теории химического строения молекул, так и в прикладных целях, несомненно, представляет значительный интерес для всех исследователей, занимающихся вопросами стереохимии координационных соединений и смежными проблемами.

В. Спиридонов

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Перевод нашей книги, осуществленный в Советском Союзе, — большая честь для нас. Советской школой сделан большой вклад в исследование строения молекул координационных соединений в парообразной фазе. Наша научная деятельность тесно связана с работой советских ученых. Иштван Харгиттай, будучи студентом МГУ, делал свои первые шаги в структурно-химических исследованиях в лаборатории электронографии молекул химического факультета, и с тех пор на протяжении вот уже десяти лет, многие наши исследования ведутся в научном содружестве с советскими коллегами.

Ознакомившись с русским текстом книги, мы считаем своим долгом отметить творческий подход к переводу профессора В.П. Спиридонова и выражаем ему глубокую благодарность и признательность.

Мы выражаем также благодарность в адрес издательства "Мир", которое проявило оперативность в издании нашей книги.

Мы будем признательны читателям за любые замечания и дополнения.

Будапешт, май 1975 г.

М. Харгиттай
И. Харгиттай

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей книге рассматриваются геометрические конфигурации молекул координационных соединений в парообразной фазе. Мы считаем, что вряд ли есть необходимость оспаривать значение информации о молекулярных структурах для других областей химии. Однако следует подчеркнуть важное значение результатов, полученных при исследовании соединений в парообразной фазе, особенно в случае координационных соединений, в молекулах которых связи между разными фрагментами могут быть довольно слабыми. Парообразное состояние – единственная среда, где структура определяется внутримолекулярными силами. Во многих случаях структуры веществ в парообразной и конденсированной фазах существенно различаются.

Структура молекулы характеризуется разными факторами, из которых подробно будут обсуждены только геометрические особенности. Очевидные связи с другими характеристиками, например с электронной структурой, в ряде случаев также будут отмечены.

Классы рассматриваемых соединений были выбраны в некоторой степени произвольно. Принятая классификация поясняется в следующем разделе. Мы пытались охватить все электронографические и микроволновые спектроскопические исследования до 1973 г. включительно, а также некоторые работы 1974 г. В течение последних лет с усовершенствованием экспериментальных и расчетных методик точность определения геометрических параметров значительно возрасла. Большое внимание уделяется также физическому смыслу структурных параметров, определяемых разными методами*. Эти параметры несколько различаются из-за того, что внутримолекулярное движение усредняется по-разному в каждом случае. При изложении материала мы обращали внимание на подобные проблемы интерпретации данных, поскольку считаем, что в будущем они приобретут еще большее значение.

* См., например, the Conference on Critical Evaluation of Chemical and Physical Structural Information, Dartmouth College, June 24–29, 1973. Abstracts, National Research Council, National Academy of Sciences, Washington D.C., 1973.

Общие понятия

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В литературе можно найти множество различных определений координационных соединений (см., например, работы [104, 175]). Согласно наиболее общему определению, молекула координационного соединения состоит из центрального атома и окружающих его лигандов. В более ограниченном варианте координационными считаются такие соединения, в которых центральный атом и лиганды могут существовать отдельно в химически неэкстремальных условиях. Первое определение применимо практически ко всем соединениям, в то время как второе исключает некоторые из них, обычно рассматриваемые как типичные координационные соединения.

Существуют и другие варианты определений. Так, молекула координационного соединения рассматривается состоящей из центрального атома и лигандов, причем центральный атом не достигает максимально возможного координационного числа. По другому определению, центральный атом связан с большим числом лигандов, чем это соответствует классической концепции валентности. Молекулы, которые образованы из двух или большего числа меньших молекул, также относят к координационным соединениям. По-видимому, в ряде случаев это определение стирает границу между координационными соединениями и полимерами. Однако эту проблему можно не принимать во внимание, поскольку данная книга посвящена исследованиям в парообразной фазе.

В рамках рассматриваемой темы отсутствие строгого определения в сущности не служит препятствием. Число исследований геометрии молекул в парообразной фазе еще не слишком велико, хотя и возрастает очень быстро. В будущем в монографиях подобного рода могут оказаться необходимыми более строгие критерии. Однако пока понятие "координационное соединение" можно использовать в широком смысле. Поэтому мы включили в рассмотрение все классы соединений, которые когда-либо относились к координационным в литературе.

Интересно отметить, что именно при помощи исследований в парообразной фазе была установлена координационная природа довольно многих соединений, ранее считавшихся некоординационными.

Конечно, мы допускаем возможность расхождения мнений о выборе классов рассматриваемых соединений, особенно в граничных случаях. Классификация внутри классов представляется более легкой задачей, особенно с учетом свойств связей в комплексных соединениях. Мы надеемся, что общая картина современного состояния исследований геометрии молекул координационных соединений в парообразной фазе представлена верно.

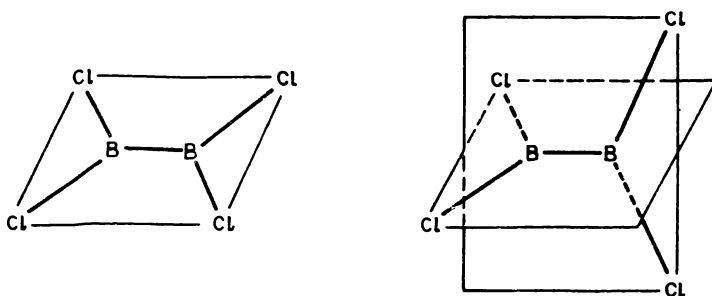
ЗНАЧЕНИЕ ДАННЫХ ДЛЯ ПАРООБРАЗНОЙ ФАЗЫ

Выше упоминалось об особом значении при определении структуры данных, полученных для парообразной фазы. Это обусловлено тем, что они относятся к свободной изолированной молекуле. В парообразной фазе молекулы расположены далеко друг от друга, поэтому их взаимодействием можно пренебречь. Однако это не имеет места для конденсированных фаз, включая растворы, для которых было выполнено и проводится огромное число исследований в области координационной химии. Влияние упаковки атомов для кристаллической фазы или эффект растворителя для растворов, если говорить только о некоторых важнейших факторах, могут привести к образованию структур, отличающихся от тех, которые могли бы возникнуть под действием только внутримолекулярных сил*. Мы упомянем лишь некоторые из таких структур, которые были установлены для различных фаз.

* Структуры вещества в парообразной и кристаллической фазах могут существенно различаться, как правило, лишь в тех случаях, когда решетка кристалла немолекулярна. Из анализа большого экспериментального материала (в том числе приводимого ниже) следует достаточно надежный вывод о том, что, если решетка кристаллического вещества молекулярна (это наблюдается в основном для органических соединений), кристаллическое поле заметно не изменяет ни длин связей, ни валентных углов, ни порядка соединения атомов в молекуле. В этом случае основное влияние межмолекулярных сил сводится к созданию удобных для кристаллической упаковки поворотов вокруг одианарных связей. В результате для структуры в кристаллической и парообразной фазах следует ожидать различий главным образом в торсионных и диэдрических углах или углах наклона каких-либо фрагментов молекулы по отношению к осям симметрии (подробнее см. *Китайгородский А.Н.*, Молекулярные кристаллы, "Наука", М., 1972, гл. 2, разд. 12). Приводимый пример существенного различия конфигураций молекулы бис-(циклопентадиенил) бериллия в парообразной и кристаллической фазах, если исключить возможность экспериментальной ошибки в каком-либо исследовании, заслуживает особого внимания, так как выпадает из достаточно хорошо соблюдающейся закономерности. — *Прим. ред.*

Значение межмолекулярных взаимодействий в конденсированных фазах возрастает, когда слабые взаимодействия могут играть существенную роль в определении геометрии молекул. Хорошо известно, что энергия, необходимая для изменения длины связи, обычно больше энергии деформации угла. Наибольших отклонений геометрии молекул в конденсированных фазах от структур в парообразной фазе можно ожидать для молекул с низким барьером внутреннего вращения, внутримолекулярными водородными мостиками или связями координационного типа. Поскольку теоретические соображения о связях в координационных соединениях были развиты только для изолированных молекул (см. работу [468]), данные для парообразной фазы наиболее подходят для сопоставления [219].

Установлены многие типы различий между молекулярными структурами в парообразной и конденсированной фазах. Для некоторых солей, например для хлорида натрия, тип структуры в кристалле (гранцентрированная кубическая ионная решетка) полностью отличается от структуры в парообразной фазе (молекулы NaCl , Na_2Cl_2). В других случаях изменяется конфигурация молекулы. В качестве примера можно привести структуры V_2Cl_4 в парообразной (симметрия D_{2d}) и кристаллической (симметрия D_{2h}) фазах:



Как можно видеть, первая конфигурация отличается от второй поворотом группы VCl_2 вокруг связи $\text{V}-\text{V}$. Для полноты ниже указаны типы симметрии молекул V_2X_4 , определенные для трех фаз:

	Пар	Жидкость	Кристалл
V_2F_4	D_{2h} (а)*	D_{2d} (б)	D_{2h} (б)
V_2Cl_4	D_{2d} (в)	D_{2d} (д)	D_{2h} (е)
V_2Br_4	D_{2d} (ж)	D_{2d} (з)	D_{2d} (з)

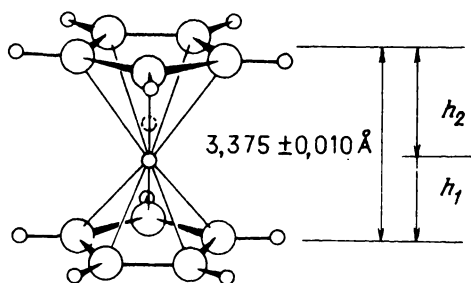
* См. сноску на стр. 12.

Длины связей и расстояния для парообразной и кристаллической фаз известны только в случае B_2Cl_4 , причем различия незначительны, хотя погрешности относительно велики, как видно из приведенных данных:

	$r(B-Cl), \text{ \AA}$	$r(B-B), \text{ \AA}$	$\angle Cl-B-Cl, \text{ град}$
Пар (<i>г</i>)*	$1,750 \pm 0,011$	$1,702 \pm 0,069$	$118,65 \pm 0,66$
Кристалл (<i>е</i>)	$1,73 \pm 0,02$	$1,75 \pm 0,05$	$120,5 \pm 1,3$

При сопоставлении данных для парообразной и кристаллической фаз особенно интересно изменение геометрии молекулы *бис*-(циклопентадиенил)бериллия. В соответствии с результатами, полученными электронографическим методом Альменнингеном, Бастиансеном и Холандом [36] и Холандом [291], два циклопентадиенильных кольца в парообразной молекуле $(C_5H_5)_2Be$ параллельны и имеют шахматное расположение, причем расстояние между ними составляет $3,375 \pm 0,010 \text{ \AA}$. Атом бериллия находится на оси симметрии пятого порядка, совпадающей для обеих групп, и может занимать два альтернативных положения: при расстояниях $h_1 = 1,472 \pm 0,006 \text{ \AA}$ от одного кольца и $h_2 = 1,903 \pm 0,008 \text{ \AA}$ от другого. Молекула $(C_5H_5)_2Be$ обладает симметрией C_{5v} ; ее структура представлена на рис. 1. Конфигурация молекулы в кристалле значительно отличается от конфигурации в парообразной фазе. Рентгенографическое исследование [683] показало, что расстояние между двумя параллельно расположенными циклопентадиенильными кольцами составляет $3,33 \text{ \AA}$. Однако одно из колец смещено в сторону от оси симметрии, на которой расположен атом Be . Как показано на рис. 1, расстояние атома бериллия от одного из колец, под которым он расположен, равно $1,53 \pm 0,03 \text{ \AA}$, а расстояние до плоскости

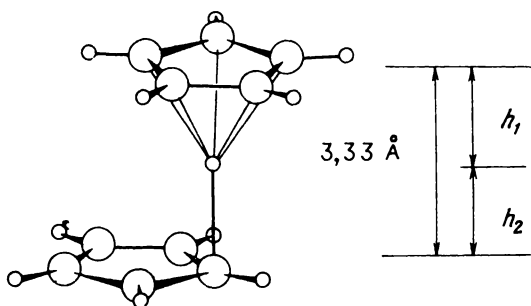
* *a* — колебательная спектроскопия [235], электронография [321]. В более ранних исследованиях для молекулы B_2F_4 предполагалась симметрия D_{2d} (колебательная спектроскопия [257]); *b* — колебательная спектроскопия [271, 477]; *c* — рентгенография [631], колебательная спектроскопия [235]; *г* — электронография [540]; *д* — колебательная спектроскопия [234]; *е* — рентгенография [57, 58]; *ж* — экстраполяция из других данных; *з* — колебательная спектроскопия [486].



$$h_1 = 1,472 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

$$h_2 = 1,903 \pm 0,008 \text{ \AA}$$

a



$$h_1 = 1,53 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$h_2 = 1,81 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

b

Рис. 1. Конфигурация молекулы бис-(циклопентадиенил)бериллия в парообразной [36, 291] (а) и кристаллической [683] (б) фазах.

другого кольца составляет $1,81 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Структура, найденная для кристаллической фазы, не согласуется с электрографическими данными для парообразной фазы [221, 683]. В парообразной фазе атом бериллия осциллирует между двумя альтернативными положениями вдоль

оси вращения пятого порядка. В кристалле это движение замедляется при понижении температуры (кристаллическая структура была исследована при -120°C). Связь между атомом бериллия и более удаленным кольцом C_5H_5 ослаблена; таким образом, сдвиг этого кольца можно объяснить влиянием межмолекулярных сил.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕОМЕТРИИ МОЛЕКУЛЫ ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Геометрию молекулы можно рассматривать на двух уровнях. Первый характеризуется порядком, в котором атомы соединены друг с другом, формой молекулы и ее симметрией. Все это имеет большое значение для интерпретации химических и физических свойств, а также электронной структуры. Второй уровень связан с относительным трехмерным расположением атомов, составляющих молекулу или, точнее, с межъядерными расстояниями, углами между связями (валентными углами) и углами внутреннего вращения. В общем случае важно, а для координационных соединений тем более, определить геометрию молекулы на обоих уровнях. Однако подробно обсуждаться будет главным образом геометрия молекул на втором уровне; будут сделаны также некоторые замечания о первом уровне. Особенно важно непротиворечиво определить геометрию молекулы на втором уровне, поскольку исследование изменений длин связей и валентных углов — один из наиболее эффективных методов изучения природы химической связи.

Изменения длин связей и валентных углов в одном ряду соединений редко составляют большую величину. Для интерпретации тонких изменений геометрических параметров необходимо тщательное изучение их физического смысла. Прежде чем суммировать представления о геометрии молекул, дадим обзор физических методов определения молекулярных структур. Приведенная ниже сводка методов дает информацию о возможности определения только первого или обоих уровней геометрии молекул.

Метод	Форма и симметрия молекул	Геометрические параметры молекул
Микроволновая спектроскопия	+	+
Вращательная спектроскопия комбинационного рассеяния	+	+
Колебательная спектроскопия комбинационного рассеяния и инфракрасная спектроскопия	+	—
Электронография	+	+
Рентгенография	+	+
Нейтроннография	+	+
Измерение дипольного момента	+	—
Магнитные измерения	+	—
Ядерный магнитный резонанс*	+	—
Масс-спектрометрия	+	—

* С помощью метода ЯМР можно не только предсказывать форму молекулы в кристалле и ее симметрию (первый уровень геометрии, по определению авторов книги), но и изучать координаты атомов, особенно протонов (второй уровень геометрии, по определению авторов). Подробнее см. *Китайгородский А.И.*, Молекулярные кристаллы, "Наука", М., 1971, гл. 4, разд. 4–6. — *Прим. ред.*

Подробное рассмотрение этих физических методов и их применений не является целью настоящей книги. Превосходный вводный обзор содержится в книге Уитли [671]. Позже будут даны ссылки на более полные источники.

В последующих разделах будут описаны два основных метода определения геометрии молекул в парообразной фазе: электронография и микроволновая спектроскопия. Рентгенография — наиболее широко используемый метод изучения геометрии молекул в кристаллической фазе — и нейтроннография будут упоминаться лишь в связи с физическим смыслом геометрических параметров, определяемых этими методами. Из других методов будут затронуты только характерные особенности колебательной спектроскопии и измерений дипольного момента.

При сопоставлении данных электронографии для парообразной фазы и данных рентгенографии для кристаллической фазы необходимо уделить внимание большему, чем просто различие между парообразной

и кристаллической фазы. Важным источником отклонений определяемых обоими методами величин является различие процессов взаимодействия при рассеянии. Иногда структурные параметры, определенные рентгенографически и нейтронографически для одного и того же кристаллического соединения, различаются за пределами экспериментальной ошибки. Рентгеновские лучи почти полностью рассеиваются электронами атома, поэтому рентгенография дает распределение электронной плотности, и измеряемые межатомные расстояния соответствуют расстояниям между центрами тяжести распределения электронной плотности.

Из данных, полученных методом нейтронографии, можно получить плотность распределения атомных ядер. Третий дифракционный метод, электронография, позволяет определять распределение плотности заряда на атомах и молекулах, давая информацию в первую очередь о положении атомных ядер.

Для иллюстрации различий приведем конкретный пример. Данные по длинам связи В—Н в диборане B_2H_6 , полученные на основе ранних методик электроно- [324, 352] и рентгенографии [480, 481], существенно различаются. Длины концевой и мостиковой связей $r(B-N)$ по рентгенографическим данным на $0,1 \text{ \AA}$ меньше, чем по электронографическим. В современных рентгенографических исследованиях [7] обычно получают также более низкие значения длин связей В—Н, С—Н или N—Н, чем в других методах. При рентгенографическом исследовании диборана, выполненном Смитом и Липскомбом [576], найдены следующие длины связей (Å) и валентные углы (град):

$$\begin{aligned} r(B-B) & 1,76_2 \pm 0,01; \\ r(B^*-N_i) & \begin{cases} 1,09 \\ 1,06 \end{cases} \pm 0,02; \\ \langle N_i-B-N_i \rangle & 121,6 \pm 1. \end{aligned}$$

Здесь N_i и N_j — концевой и мостиковый атомы водорода соответственно. Для сопоставления результатов читатель может воспользоваться электронографическими данными табл. 14. Позднее Джонс и Липскомб [350] отметили, что различие обусловлено тем, что модель сферического атома, использованная для интерпретации рентгенографических данных, недостаточно точна. Распределение электронной плотности, соответствующее связи В—Н, приводит к асимметрии электронной плотности вокруг атомов, особенно вокруг атома водорода, и в результате па-

раметр межъядерного расстояния меньше, чем это соответствует положению атомного ядра*.

Электронोगрафия**

Этот метод основан на следующем явлении. Пучок быстрых электронов рассеивается потенциалом, образованным распределением заряда в молекуле. Получающаяся интерференционная картина определяется геометрией молекулы. Зависящая от структуры доля интенсивности электронного рассеяния для молекулы из N атомов дается формулой

$$sM(s) = \text{const} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N g_{ij}(s) \exp\left(-\frac{1}{2} l_{ij}^2 s^2\right) \sin [s(r_{ij} - \kappa_{ij} s^2)] / r_{ij}$$

где r_{ij} — межъядерные расстояния, l_{ij} — связанные с ними средние амплитуды колебаний и κ_{ij} — параметры асимметрии. Функции $g_{ij}(s)$, содер-
жащие функции рассеяния электронов, могут быть рассчитаны теоретически и в обычных структурных исследованиях предполагаются

* О ненадежности определения положения атома водорода рентгенографическим методом при использовании модели сферического атома свидетельствует и хорошее согласие электронোগрафических данных для той же молекулы со спектроскопическими (см. табл. 14), а также гораздо лучшее соответствие между электроно- и рентгенографическими значениями расстояния В—В (см. текст и табл. 14). По-видимому, метод электронोगрафии дает более надежные данные о положении атома водорода (см. *Вайнштейн Б.К.*, Структурная электронोगрафия, изд-во АН СССР, М., 1956). В пользу этого говорит и сопоставление данных, полученных в прецизионных электронোগрафических и спектроскопических измерениях для ряда молекул, например CH_4 : $r_e(\text{C—H})_{\text{электр}} = 1,084, \text{ \AA}$, $r_e(\text{C—H})_{\text{спект}} = 1,085_0 \text{ \AA}$ [*Bartell L.S., Kuchitsu K., de Neuvi R.J.*, J. Chem. Phys., **35**, No. 4, 1211 (1962)] и NH_3 : $r_e(\text{N—H})_{\text{электр}} = 1,022 \pm 0,003 \text{ \AA}$ [387], $r_e(\text{N—H})_{\text{спект}} = 1,024 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [459]. Смысл индексов при обозначении межъядерных расстояний поясняется в последующих разделах книги. — *Прим. ред.*

** Вниманию читателя можно предложить более поздние обзорные работы следующих авторов: Бартелла [65], Бауэра [75], Харгиттаи [307], Карла [356], Кучицу [385], Сейпа [551], а также Спиридонова [Современная газовая электронोगрафия и некоторые проблемы строения молекул, в сб. "Современные проблемы физической химии", т. 9, изд-во МГУ, М., 1976. — *Прим. ред.*].

известными. Тогда задача электронографического структурного анализа может быть охарактеризована как определение частот и затухания отдельных членов суммы синусоидальных функций. Параметр асимметрии κ_{ij} , множителя, модулирующего частоту, связан с аангармоничностью молекулярных колебаний. Угловая переменная s определяется выражением

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta / 2,$$

где λ — длина волны электронов и θ — угол рассеяния.

Дифракционная картина, обычно фиксируемая на фотопластинке в виде электронограммы, возникает, когда электронный пучок рассеивается свободными молекулами. На ранней стадии развития метода положения и относительные интенсивности максимумов и минимумов интерференционной картины оценивались визуально ("визуальная методика"). В современном эксперименте на пути рассеянных электронов помещают вращающийся сектор для компенсации круто спадающего фона. В противном случае интенсивность превышала бы пределы экспозиции фотопластинки. Затем при помощи микрофотометра можно точно определить распределение оптической плотности на секторных электронограммах. Эта экспериментальная техника получила название "сектор-микрофотометрической методики". В настоящее время этот термин имеет более широкое содержание и обычно включает экспериментальные, расчетные и теоретические усовершенствования метода.

В электронографическом структурном анализе прежде всего определяют конфигурацию молекулы, если она не известна из других источников. Для этого, как правило, проводят фурье-преобразование молекулярной интенсивности:

$$f(r) = \text{const} \int_0^{s_{\max}} sM(s) \exp(-as^2) \sin(sr) ds.$$

Функция $f(r)$, называемая функцией радиального распределения, состоит по существу из гауссовых пиков, соответствующих отдельным межъядерным расстояниям. Функция радиального распределения весьма просто связана с функцией распределения вероятности:

$$f(r) = \sum P_{ij}(r)/r,$$

где $P_{ij}(r)dr$ – вероятность того, что расстояние между i -м и j -м атомами находится в интервале между r и $r + dr$. Значение s_{\max} – верхний предел углов для наблюдаемых интенсивностей; параметр a в факторе затухания $\exp(-as^2)$ выбирается так, чтобы интеграл сходился при s_{\max} .

Уточнение структурных параметров основано на сопоставлении экспериментальных молекулярных интенсивностей или радиальных распределений с соответствующими теоретическими аналогами, рассчитанными для разных моделей. В современных исследованиях для обработки данных по молекулярным интенсивностям используют метод наименьших квадратов, дающий стандартные отклонения и коэффициенты корреляции в дополнение к "лучшему" набору значений молекулярных параметров.

В результате электронографического структурного анализа получают межъядерное расстояние r_a – эффективный параметр, совпадающий с положением центра тяжести распределения $P(r)/r$ [обозначаемый также $r_g(1)$]*. Положение максимума распределения $P(r)/r$ обозначают r_m .

Микроволновая спектроскопия**

При использовании этого метода геометрию молекулы определяют из чисто вращательного спектра, который обусловлен дипольными переходами между квантованными вращательными состояниями молекулы без изменения ее колебательного состояния. Вращательные постоянные получают из частот вращательных переходов, которые расположены в микроволновой области. Вращательные постоянные связаны с главными моментами инерции молекулы, поэтому можно определить ее геометрию. Для простейшей молекулы возможно также полу-

* Обозначения r_a и $r_g(1)$ обычно используют, когда расчет проводят на основе выражений для молекулярных интенсивностей и радиального распределения соответственно.

** См. монографии и обзорные статьи следующих авторов: Уилсона и Лайда [678], Сагдена и Кенни [611], Уолрэба [680], Лайда [405], Горди и Кука [282]. [Можно рекомендовать также книги, вышедшие в переводе на русский язык: Горди В., Смит В., Трамбаруло Р., Радиоспектроскопия, ГИТТЛ, М., 1955; Стренберг М., Радиоспектроскопия, ИЛ, М., 1956; Таунс Ч., Шавлов А., Радиоспектроскопия, ИЛ, М., 1959. – Прим. ред.]

чить равновесные значения вращательных постоянных, из которых определяют равновесную конфигурацию молекулы (r_e -структуру). В более общем случае находят межъядерное расстояние r_0 — эффективный параметр с недостаточно явно выраженным физическим смыслом*. Значение r_0 обычно получают по методу наименьших квадратов путем подбора длин связей и валентных углов или, точнее, из сопоставления вычисленных моментов инерции с наблюдаемыми ($I = h/8\pi^2 B$, где I — момент инерции, B — вращательная постоянная).

Для молекулы с данным изотопным составом можно получить до трех вращательных постоянных, что дает три независимых измерения. Однако геометрия более сложных молекул определяется большим числом независимых параметров, поэтому необходимо использовать информацию о структуре по результатам исследований другими методами или тем же методом по вращательным спектрам изотопозамещенных образцов. Последний способ возможен, поскольку равновесные межъядерные расстояния не изменяются при изотопном замещении, в то время как обычно имеет место значительное изменение атомных масс, т.е. моментов инерции. Ситуация усложняется тем, что структура в основном колебательном состоянии несколько отличается от равновесной из-за нулевых колебаний. Поскольку молекулярные колебания также зависят от масс атомов, влияние нулевых колебаний будет неодинаково для различных изотопозамещенных образцов. Таким образом, параметры, определенные этим способом, не будут инвариантны к выбору изотопного замещения. Эти трудности можно хорошо продемонстрировать в тех случаях, когда возможно исследование более чем минимального числа изотопозамещенных образцов. Значения r_0 могут отли-

* Это утверждение авторов не совсем точно. Для двухатомных молекул параметр r_0 имеет строгий физический смысл:

$$r_0 = [h / (8\pi^2 c \mu) B_0]^{1/2} = \langle r^{-2} \rangle_0^{-1/2},$$

где μ — приведенная масса молекулы, B_0 — вращательная постоянная для нулевого колебательного уровня, остальные постоянные имеют обычный смысл; $\langle r^{-2} \rangle_0$ — среднее значение оператора $1/r^2$ для нулевого колебательного состояния. В случае многоатомных молекул это соотношение выполняется только приближенно из-за колебательно-вращательного кориолисова взаимодействия и конкретный смысл параметра r_0 утрачивается. Однако, если соответствующие постоянные Кориолиса известны или оценены, можно ввести поправку на это взаимодействие и восстановить первоначальный простой смысл r_0 . — *Прим. ред.*

чатся даже на несколько сотых ангстрема друг от друга или от параметров с явно выраженным физическим смыслом, например от равновесных расстояний. Особенно сложно исследование молекул со значительным внутренним движением.

Замещенная структура (r_s), хотя и не имеет явно выраженного физического смысла*, служит хорошим приближением к равновесной структуре. Определение r_s -структуры проводят следующим образом. Сначала находят вращательные постоянные A_0 , B_0 и C_0 исходной молекулы. Затем один из атомов изотопно замещают и определяют вращательные постоянные A'_0 , B'_0 и C'_0 новой молекулы. Из разностей $A'_0 - A_0$, $B'_0 - B_0$ и $C'_0 - C_0$ рассчитывают координаты замещенного атома в главной системе осей исходной молекулы. Координаты, полученные этим способом, называют замещенными. Повторяя процедуру для каждого атома молекулы, находят замещенные координаты для всех атомов и определяют замещенную структуру r_s . Если замещенные координаты найдены для всех атомов, за исключением одного, то используя уравнение центра масс

$$\sum_i m_i a_i = 0,$$

можно получить по существу ту же r_s -структуру. Когда не определены замещенные координаты для двух атомов, применяют соотношения типа

$$\sum_i m_i (a_i^2 + b_i^2) = I_c,$$

что позволяет установить геометрию молекулы**. Однако эта структура уже теряет смысл r_s и становится r_0 -структурой.

* Это утверждение авторов отражает тот факт, что r_s -структура вводится в предположении гипотетической жесткой молекулы; межъядерные расстояния и валентные углы (а также другие геометрические параметры) не изменяются при изотопном замещении. При вычислении r_s -структуры колебательные эффекты в значительной мере компенсируются, поэтому межъядерные расстояния r_s близки к равновесным r_e . — *Прим. ред.*

** В приведенных выше уравнениях m_i — масса i -го атома, a_i и b_i — координаты i -го атома по осям a и b молекулы, а I_c — главный момент инерции молекулы относительно оси c . Согласно международной номенклатуре, оси a , b и c выбирают таким образом, чтобы для главных моментов инерции выполнялось соотношение $I_c \geq I_b \geq I_a$. — *Прим. ред.*

Ограничения и погрешности

Рассмотрим кратко лишь некоторые из наиболее важных ограничений применения методов электронографии и микроволновой спектроскопии. Наиболее серьезные и часто встречающиеся источники ошибок будут также приведены для облегчения оценки полученных структурных параметров. Следует подчеркнуть, что более полное обсуждение оригинальных работ по определению структуры этими методами даны в соответствующих обзорах (см. выше).

Для применения обоих методов прежде всего необходимо получить достаточное давление пара исследуемого вещества. Давления, требуемые для проведения экспериментов по рассеянию электронов, находятся в интервале 10–20 мм рт. ст., а для микроволновых спектроскопических экспериментов – на три порядка величины меньше. Трудности, встречающиеся при исследовании соединений с низкой летучестью, будут отмечены отдельно. Для структурного анализа любым методом желательно получать данные при возможно более низкой температуре.

Методом микроволновой спектроскопии неудобно изучать молекулы с тяжелыми атомами, движение которых имеет низкую частоту, поскольку в этом случае заселен не только основной колебательный уровень. Другая трудность возникает при изучении молекул с атомами, имеющими ядерные квадрупольные моменты, поскольку они обуславливают расщепление линий вращательных переходов.

Применение микроволновой спектроскопии ограничено полярными молекулами. Напротив, для электронографии не существует такого ограничения, и определение структуры молекул с высокой симметрией значительно облегчается. Следует отметить, что радиальное распределение в электронографии и вращательный спектр в микроволновом исследовании становятся все сложнее для более сложных молекул, и надежное отнесение иногда нельзя провести. В электронографии существует больше возможностей удовлетворительной интерпретации данных при помощи разных моделей, чем в микроволновой спектроскопии. Микроволновым методом исследуются более простые молекулы, Однако конфигурацию молекул в этом случае можно определить более надежно. Форма вращательного спектра сильно зависит от геометрии молекулы и атомных масс. Изменения структурных параметров или порядка расположения хотя бы двух атомов могут совершенно изменить спектр соединения.

Близкие по величине межъядерные расстояния в молекуле создают сильные корреляции между параметрами в случае электронографического структурного анализа, но не оказывают никакого влияния на микроволновое спектроскопическое определение. Однако методом микроволновой спектроскопии трудно найти положение атома, если он находится близко к одной из главных осей. Таким образом, из-за различных ограничений каждый метод может дать только частичную информацию о геометрии молекул. Некоторые трудности можно обойти, проводя комбинированный анализ путем и дифракционных, и спектроскопических измерений.

С одной стороны, относительно легко оценить ошибку прибора для каждого метода. С другой – трудно сделать оценку полной погрешности структурного определения. Величины, непосредственно измеренные в эксперименте, еще очень далеки от структурных параметров, и оценка ошибок и причин их появления в ходе анализа очень сложна. Экспериментальные, расчетные и теоретические методики становятся все более и более совершенными, поэтому выявляется все большее число источников ошибок, которые необходимо учитывать в анализе. Очень важно перечислить все ошибки и тщательно изучить процедуру их оценки при сравнении данных, полученных в разное время различными группами исследователей.

В опыте по рассеянию электронов источником ошибки прибора прежде всего являются значения длины волны электронов и расстояние сопла ампулы – фотопластинка. Эта ошибка влияет на погрешность при определении размера молекулы, т.е. межъядерных расстояний. Обычно при определении полной погрешности структурного исследования нельзя не учитывать ошибку прибора, если не введена соответствующая поправка, найденная при помощи спектроскопических стандартов. Измерение средних амплитуд колебаний в наибольшей степени подвержено влиянию ошибок, связанных с использованными функциями рассеяния и разными стадиями фотографического процесса.

В микроволновой спектроскопии можно получить очень высокое разрешение, поэтому возможна высокая точность измерения частот вращательных переходов, а также расчета вращательных постоянных и моментов инерции. Такая точность не является ограничением при определении геометрических параметров, за исключением простейших молекул. Более важным представляется тот факт, что молекулы – не жесткие тела, и значительные ошибки обусловлены внутримолекулярным движением и неадекватностью поправок на это движение.

При структурном анализе любым методом особенно трудно обнаруживаются ошибки, возникающие благодаря теоретическим предположениям и ограничениям, налагаемым на параметры; для их оценки необходим критический подход*.

Даже в таком кратком обзоре, какой дан здесь, необходимо коснуться влияния примесей на структурные исследования. В электронографии эффекты интерференции от примесей возрастают с ростом рассеивающей способности, т.е. с увеличением атомного номера, а также тогда, когда межъядерные расстояния в примесных молекулах близки к расстояниям в изучаемых молекулах. Однако если межъядерные расстояния в двух молекулах (изучаемой и примесной) хорошо разделены в функции радиального распределения, возможно одновременное определение обеих структур. Присутствие примесных молекул с межъядерными расстояниями, близкими к таковым для исследуемых молекул, может сильно снизить точность электронографического определения.

Точность определения структуры из вращательного спектра подвержена влиянию примесей, если они препятствуют отнесению частот. Например, неполярные молекулы в качестве примеси вообще не влияют на вращательный спектр. Примесные же молекулы, которые имеют спектр в исследуемой области, могут усложнить полученный спектр до такой степени, что отнесение частот станет невозможным.

Таким образом, присутствие примесей гораздо меньше влияет на интерпретацию данных, полученных методом микроволновой спектроскопии, чем в случае электронографии.

Исследование соединений с низкой летучестью

Многие простые неорганические соединения могут существовать в парообразной фазе в самых разнообразных молекулярных формах, в том числе в виде координационных молекул. В этой области пионерской считается работа Брюера и Лофгрена [119] по обнаружению молекул Cu_3Cl_3 в парообразном хлориде меди.

* По-видимому, можно считать, что в современных прецизионных электронографических и микроволновых структурных определениях точность измерения эффективных параметров основных межъядерных расстояний в среднем составляет $\sim 0,005 \text{ \AA}$. (см., например, *Спиридонов В.П.* Современная газовая электронография и некоторые проблемы строения молекул, в сб. "Современные проблемы физической химии", изд-во МГУ, М., 1976, т. 9; а также работу [282]). — *Прим. ред.*

Для изучения молекулярных структур соединений с низкой легучестью при использовании любой экспериментальной методики необходимы высокотемпературные условия. Разумеется, нет строгого определения высокотемпературной области; однако в структурных исследованиях к высоким относят температуры выше 300–500 °С. Высокотемпературный пар можно определить также как пар соединений, "которые при обычных температурах и давлениях находятся в твердой фазе" [18].

В высокотемпературных исследованиях неорганических соединений непрерывно растет значение метода масс-спектрометрии (идентификация молекулярных форм, определение устойчивости и порядка связи атомов, а также проверка предположений о форме молекул) [286, 429]*. Можно ожидать [564], что в будущем этот метод будет играть в неорганической химии такую же роль, как и в изучении органических соединений**.

До последнего времени микроволновая спектроскопия при высокой температуре применялась для изучения двухатомных и некоторых простейших многоатомных молекул [393, 407, 623]; при этом возникает ряд проблем. Одно из требований предъявляется к конструкции поглощающей ячейки, которая должна работать при повышенных температурах. Интерпретация спектров многоатомных молекул высокотемпературных соединений также является более трудной задачей из-за большого числа молекул, находящихся в возбужденных колебательных состояниях, которые дают свои вращательные спектры. Кроме этого, интенсивность перехода в основное колебательное состояние в этих условиях снижается. Однако структурные данные, полученные для нескольких колебательных состояний, позволяют провести экстраполяцию к равновесной геометрии (расстояния r_e) по крайней мере в случае некоторых простейших

* Из обзорных работ советских авторов, посвященных применению масс-спектрометрии в высокотемпературных исследованиях неорганических соединений, можно рекомендовать статью *Сидорова Л.Н.* "Масс-спектральные термодинамические исследования" в сб. "Современные проблемы физической химии" (изд-во МГУ, М., 1972, т. 6, стр. 295). — *Прим. ред.*

** Статья [564], на которую ссылаются авторы книги, посвящена вопросам корреляции масс-спектров и молекулярных структур комплексных неорганических соединений. Поэтому авторы, по-видимому, здесь имеют в виду роль масс-спектрометрии в получении данных по структурам молекул неорганических соединений, аналогично тому, как это широко принято в настоящее время в органической химии. — *Прим. ред.*

тых молекул. Здесь следует подчеркнуть важное различие между электронографией и микроволновой спектроскопией: электронные интенсивности получают в результате усреднения рассеяния от молекул, распределенных по колебательным состояниям, тогда как вращательные переходы, соответствующие различным колебательным состояниям, наблюдаются отдельно.

Наиболее широко высокотемпературные электронографические исследования проводились в Московском государственном университете [18, 28, 264, 619, 655], Институте высоких температур Академии наук СССР [518] и некоторых других лабораториях [79, 320, 461, 462, 632]. В этом случае также наряду со специальными требованиями к аппаратуре (причем наиболее важным элементом является высокотемпературный испаритель) должны быть преодолены трудности при анализе данных. Из-за больших амплитуд колебаний вклад некоторых расстояний в молекулярную интенсивность, особенно тех, которые включают легкие атомы, быстро падает, и поэтому при больших углах рассеяния важные особенности распределения интенсивности исчезают*. Из-за этих эффектов и других трудностей расшифровки структурные параметры, получаемые в высокотемпературных электронографических экспериментах, как правило, менее точны, чем при обычных исследованиях.

Для определения геометрии молекул "высокотемпературных" соединений особенно необходимо дополнительное применение различных методов. Здесь следует подчеркнуть значение двух из них, служащих для выяснения формы молекулы и ее симметрии. Один из этих методов — определение постоянного дипольного момента путем *отклонения молекулярного пучка в электрическом поле* с масс-спектрометрической регистрацией [146, 147, 670]. При этом получают важную информацию о конфигурации молекулы, так как только полярные молекулы отклоняются в неоднородном электрическом поле. В качестве детектора удобно использовать масс-спектрометр, поскольку состав высокотемпературного пара может быть сложным. Некоторые результаты, полученные при применении этого метода, представлены в табл. 1.

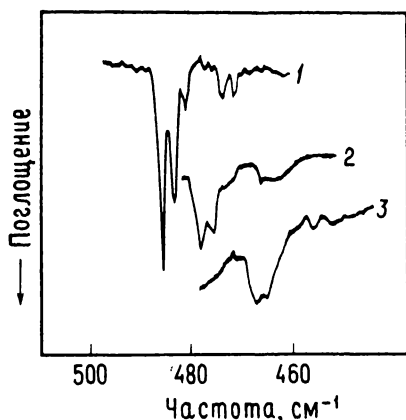
Применение *методики матричной изоляции* в спектроскопии [93] также имеет особое значение для определения структуры высокотем-

* В советской литературе это явление обычно называют "эффектом вымывания" [519].

Таблица 1

Некоторые результаты исследования отклонения
молекулярных пучков в электрическом поле

Полярные молекулы	Неполярные молекулы	Литература
LiF	Li ₂ F ₂ (плоская)	146
LiCl	Li ₂ Cl ₂ (плоская)	146
LiBr	Li ₂ Br ₂ (плоская)	146
LiF	Li ₂ I ₂ (плоская)	146
LiO	Li ₂ O (линейная)	146
	BeF ₂ (линейная)	146
	BeCl ₂ (линейная)	146
MgF	MgF ₂ (линейная)	146
CaF ₂ (изогнутая)		147
BaF ₂ (изогнутая)		670
BaI		670
BaI ₂ (изогнутая)		670
	ZnF ₂ (линейная)	146
	ZnCl ₂ (линейная)	146
	CdF ₂ (линейная)	146
	HgF ₂ (линейная)	146
	HgCl ₂ (линейная)	146
	HgI ₂ (линейная)	146
PbCl ₂ (изогнутая)		146
PbI		146
PbI ₂ (изогнутая)		146
	MnF ₂ (линейная)	147
	MnCl ₂ (линейная)	147
	CoF ₂ (линейная)	147
	NiF ₂ (линейная)	147
SmF ₂ (изогнутая)		353
FuF ₂ (изогнутая)		353
YbF ₂ (изогнутая)		353



Р и с. 2. Часть ИК-спектра хлорида кобальта (II), зарегистрированного в различных матрицах инертных газов [621].

1 – аргон; 2 – криптон; 3 – ксенон.

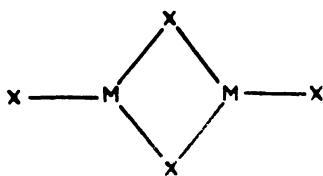
различных матричных газов (см., например, работу [244]). На рис. 2 приведена часть ИК-спектра хлорида кобальта (II), зарегистрированного в аргоне, криптоне и ксеноне [621]. Сдвиг частоты приблизительно пропорционален квадрату массы атома инертного газа. Частота в аргонной матрице наиболее близка к значению для парообразной фазы.

Несколько примеров иллюстрируют применение метода колебательной спектроскопии с матричной изоляцией для установления конфигурации молекул координационных соединений. В соответствии с ИК-спектроскопическим исследованием Томпсона и Карлсона [621] хлорида железа(II), хлорида кобальта(II) и хлорида никеля(II) наряду с линейными ($D_{\infty h}$) молекулами мономеров в паре существуют димеры

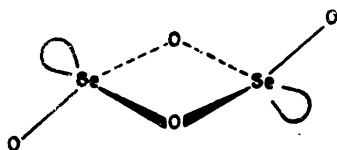
пературных соединений [413]. Этот метод описан в книге под редакцией Холлема [299], которая также содержит обзор успешных исследований таких соединений методами инфракрасной (ИК) спектроскопии [578] и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) [493]*. В этих экспериментах высокотемпературный пар вводится в матрицу путем одновременной конденсации матричного газа и молекулярного пучка исследуемого соединения. Необходимы специальные меры предосторожности из-за возможности взаимодействия между матрицей и исследуемым веществом. Спектр может измениться при использовании

* Из обзорных работ советских авторов, посвященных применению метода молекулярной спектроскопии в высокотемпературных исследованиях, можно рекомендовать статью Мальцева А.А. "Высокотемпературная молекулярная спектроскопия, ИК-спектры паров труднолетучих соединений" в сб. "Колебательные спектры в неорганической химии" ("Наука", М., 1970, стр. 65). – *Прим. ред.*

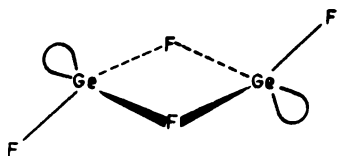
Fe_2Cl_4 , Co_2Cl_4 и Ni_2Cl_4 , имеющие структуру с галогенидными мостиками:



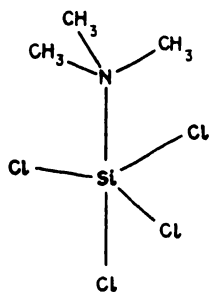
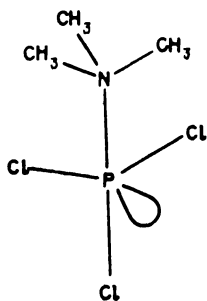
Показано, что эти мостиковые структуры согласуются с данными, полученными методом спектроскопии КР с матричной изоляцией для димера двуокиси селена [111, 49-4]



и димера фторида германия [318, 492, 692] (на схемах свободная электронная пара изображена в виде петли):



На основании спектроскопических исследований с матричной методикой и стереохимических данных для соединений типа аддуктов $\text{Cl}_3\text{P} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ [112] и $\text{Cl}_4\text{Si} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ [90] установлены следующие конфигурации:



Нежесткость молекулярных конфигураций

В заключение краткого обзора физических методов определения геометрии молекул укажем на важное стереохимическое явление. При исследовании и обсуждении геометрии молекул надо помнить, что молекулы не являются жесткими. Строгое определение межъядерных расстояний требует тщательного рассмотрения молекулярных колебаний. Определение формы и симметрии молекул также зависит от внутримолекулярного движения. Колебательные движения могут вызывать перестановку ядер в молекуле, приводя к стереоизомеризации [467]. Молекулярные объекты, которые подвержены подобным перестановкам называют *стереохимически нежесткими* [465, 466]*; используется также термин "перестановочная изомерия" (см., например,

Таблица 2

Время жизни основного состояния
стереохимически нежестких молекул,
согласно Мьюттертизу [465]^a

Молекула или ион	Время жизни, с
NH_3	$2,5 \cdot 10^{-11}$
ND_3	$2,7 \cdot 10^{-10}$
PH_3	10^{-3}
AsH_3	10
CH_4	10^{15}
PF_5	10^{-5}
PCl_5	10^4
PF_3Cl_2 (-50°C)	10^{-3}
IF_7	$10^{-3} - 10^{-12}$
ReH_9^{2-}	$10^{-3} - 10^{-12}$
$\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$	$10^{-3} - 10^{-12}$
$\text{PF}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	10^{-4}
B_2Cl_4	$10^{-3} - 10^{-12}$

^a Библиографию см. в работе [465].

* Явление стереохимической нежесткости молекул рассмотрено в книге Берсукера ([104], гл. VII). — *Прим. ред.*

работу [642]). Вообще говоря, стереохимическая жесткость может быть связана с определенным физическим методом, если перестановка происходит не слишком медленно по сравнению с характерным временем процесса взаимодействия, на котором основан эксперимент [465]. В идеальном случае структуры жестких систем следует характеризовать поверхностью потенциальной энергии, охватывающей все возможные конфигурации [412]. Не только конфигурации молекул, но даже наблюдаемые координационные числа могут зависеть от метода, используемого для изучения стереохимически жестких структур [219]. Времена жизни основных колебательных состояний для некоторых жестких систем представлены в табл. 2. Характерные времена процесса взаимодействия для некоторых физических методов приведены в табл. 3; обе таблицы заимствованы из работы Мьюттертиза [465]. В случае необычной молекулярной структуры *бис*-(циклопентадиенил)бериллия, рассмотренной выше, интересно отметить, что среднее время жизни атома бериллия в одном из двух альтернативных положений составляет 10^{-13} – 10^{-12} с [341].

Таблица 3

Характерное время процесса взаимодействия для физических методов определения структуры, согласно Мьюттертизу [465]

Метод	Приблизительная шкала времени, с
Электронография	10^{-20}
Нейтроннография	10^{-18}
Рентгенография	10^{-18}
УФ- и видимая спектроскопия	10^{-15} – 10^{-14}
ИК- и КР-спектроскопия	10^{-13}
Электронный спиновый резонанс	10^{-4} – 10^{-8} а
Ядерный магнитный резонанс	10^{-1} – 10^{-9} а
Мессбауэровская спектроскопия (железо)	10^{-7}
Исследования в молекулярных пучках	10^{-6}

^a Чувствительны к изучаемой системе.

СПОСОБЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ГЕОМЕТРИИ МОЛЕКУЛ*

Наиболее полное и однозначное описание геометрии молекул дается *равновесной структурой*, характеризующейся равновесными межъядерными расстояниями r_e . Параметр r_e отвечает расстоянию между двумя *гипотетически покоящимися* ядрами в свободной молекуле и соответствует минимуму функции потенциальной энергии**. Именно эту структуру рассчитывают квантовомеханически при помощи различных полуэмпирических методов [213, 508] и методов *ab initio* [505]. Однако экспериментально r_e -структуру можно определить только для некоторых простейших молекул. Параметры межъядерных расстояний (r_0 , r_s , r_a и т.д.), полученные из данных различных физических методов, не совпадают с равновесными значениями вследствие вращательного и колебательного движений молекулы. Когда равновесная структура не может быть определена, средние структуры дают наилучшее представление о геометрии молекул. Они имеют ясный физический смысл и могут быть получены из экспериментальных данных. Следующие параметры межъядерных расстояний характеризуют наиболее важ-

* Библиографию по этому вопросу можно найти, например, в работе Куциу и Сивина [386].

** Представление о гипотетической равновесной конфигурации молекулы, характеризующейся минимумом потенциальной энергии системы взаимодействующих ядер, в приближении Борна—Оппенгеймера вводится в рамках модели "квазижестких" молекул, согласно которой ядра атомов совершают колебания малой амплитуды около некоторых положений, называемых равновесными. Однако в молекулах различных классов могут происходить движения ядер (или целых групп ядер) большой амплитуды, которые нельзя удовлетворительно описать простой моделью квазижестких молекул (см. предыдущий раздел книги). Сложная динамика этого движения при малых потенциальных барьерах делает неопределенными понятия "равновесная структура" и "точечная симметрия ядерной конфигурации". Для молекул с подобным внутримолекулярным движением Торсон и Накагава ввели термин "квазисимметрия" [Torson W.R., Nakagawa I., J. Chem. Phys., 33, 994 (1960)]. В этом случае геометрическая конфигурация молекулы может быть охарактеризована не гипотетической равновесной структурой, а функцией плотности вероятности (с учетом возможного отступления от приближения Борна—Оппенгеймера) и усредненными при помощи этой функции параметрами. — *Приж. ред.*

ные средние структуры:

- r_{α}^0 (или r_z) — расстояние между средними положениями ядер в основном колебательном состоянии;
- r_v — расстояние между средними положениями ядер в возбужденном колебательном состоянии v ;
- r_{α} — расстояние между средними положениями ядер в состоянии теплового равновесия;
- r_g [или $r_g(0)$] — среднее по температуре значение межъядерного расстояния, соответствующее центру тяжести функции распределения вероятности.

Ниже приведены некоторые основные соотношения между параметрами межъядерных расстояний*:

$$r_g = r_e + \delta r + \langle \Delta z \rangle + \frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle + \langle (\Delta y)^2 \rangle}{2r_e} + \dots,$$

$$r_{\alpha} = r_g - \delta r - \frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle + \langle (\Delta y)^2 \rangle}{2r_e}$$

или

$$r_{\alpha} = r_e + \langle \Delta z \rangle + \dots$$

и

$$r_{\alpha}^0 = \lim_{T \rightarrow 0} r_{\alpha}.$$

Эти соотношения относятся к декартовой системе координат, ось z которой совпадает с равновесной межъядерной осью, а начало координат с равновесным положением i -го ядра**. В соответствии с этим положения i -го и j -го ядер можно охарактеризовать следующим образом:

	Равновесное положение	Мгновенное положение	Среднее положение
i	0 0 0	$\Delta x_i \Delta y_i \Delta z_i$	$\langle \Delta x_i \rangle \langle \Delta y_i \rangle \langle \Delta z_i \rangle$
j	0 0 r_e	$\Delta x_j \Delta y_j r_e + \Delta z_j$	$\langle \Delta x_j \rangle \langle \Delta y_j \rangle r_e + \langle \Delta z_j \rangle$
Разность	0 0 r_e	$\Delta x \Delta y r_e + \Delta z$	$\langle \Delta x \rangle \langle \Delta y \rangle r_e + \langle \Delta z \rangle$

* Здесь и далее символом $\langle \rangle$ обозначено больцмановское усреднение по всем состояниям, возбужденным при данной температуре. — *Прим. ред.*

** Это локальная система декартовых координат, связанная только с данной парой ядер i и j . — *Прим. ред.*

Член $\langle \Delta z \rangle$ – средняя параллельная амплитуда – представляет отклонение расстояния между средними положениями ядер под влиянием ангармоничности. Величины $\langle (\Delta x)^2 \rangle$ и $\langle (\Delta y)^2 \rangle$ – средние квадраты перпендикулярных амплитуд*, а δr – центробежное искажение, возникающие в результате вращения молекулы.

Среднее по температуре значение межъядерного расстояния r_g связано с параметром расстояния r_a соотношением

$$r_g = r_a + l^2 / r_e$$

где l^2 , или $\langle (\Delta z)^2 \rangle$, – средние квадраты амплитуд колебаний. Поправочный член содержит параметр расстояния r_e . Какой именно параметр входит в поправочный член, не имеет существенного значения. Также не имеет значения, какое определение l используется в этой поправке; например, $l_g^2 = \langle (r - r_g)^2 \rangle$ соответствует r_g -структуре. Используя соотношения, приведенные выше, электронографические данные можно преобразовать к r_a^0 -структуре, относящейся к расстояниям между средними положениями ядер в основном колебательном состоянии.

Что касается других структурных методов, то межъядерные расстояния с определенным физическим смыслом нельзя получить непосредственно ни из r_0 , ни из r_s -структур**, хотя, как уже упоминалось выше, параметры r_s очень близки к равновесным значениям r_e . Это иллюстрируется приближенным соотношением

$$r_s = \frac{r_0 + r_e}{2}.$$

Средние структуры с определенным физическим смыслом можно получить, если рассмотреть соотношения между эффективными и равновесными значениями вращательных постоянных:

$$A_0 = A_e + \text{колебательно-вращательные поправки.}$$

* В советской литературе величины типа $\langle (\Delta x)^2 \rangle$, $\langle (\Delta y)^2 \rangle$ или $\langle (\Delta z)^2 \rangle$ иногда не совсем точно называют среднеквадратичными амплитудами колебаний. Поскольку по физическому смыслу амплитуда есть линейная величина, характеризующая смещение, правильнее и логичнее среднеквадратичными (или просто средними) амплитудами называть величины типа $\langle (\Delta x)^2 \rangle^{1/2}$, $\langle (\Delta y)^2 \rangle^{1/2}$ и $\langle (\Delta z)^2 \rangle^{1/2}$, а вышеприведенные величины – средними квадратами амплитуд. При переводе принята именно эта терминология. – *Прим. ред.*

** См. *прим. ред.* на стр. 20 и 21.

Колебательно-вращательные поправки состоят из двух частей: гармонической и ангармонической. Гармоническую поправку можно оценить по гармоническому силовому полю молекулы. Таким образом, получают вращательные постоянные

$$A_z = A_0 + \text{гармоническая поправка,}$$

соответствующие геометрии молекулы, которая характеризуется средними межъядерными расстояниями r_z . Структура r_z , полученная из микроволновых спектроскопических данных, по существу идентична структуре r_α^0 , определенной из электронографических данных. Сопоставление результатов в терминах r_α^0 и r_z -структур является тогда наилучшим способом сравнения структурной информации, полученной двумя методами. Структура $r_z(r_\alpha^0)$ наряду с r_g -структурой служит лучшим представлением геометрии молекулы.

Четкий физический смысл и экспериментальная доступность — два важнейших преимущества представлений в терминах $r_z(r_\alpha^0)$ и r_g -структур [383]. Параметр r_g наиболее удобен для характеристики средней длины химической связи, однако он не имеет такого же геометрического смысла для расстояний между несвязанными атомами из-за влияния перпендикулярных колебаний. Поэтому более подходящим представлением полной геометрии молекулы является $r_z(r_\alpha^0)$ -структура, причем вместо действительного среднего межъядерного расстояния здесь используется средняя проекция связи на линию, соединяющую равновесные положения ядер [$r_e + \langle \Delta z \rangle$].

Валентные углы*, рассчитанные из межъядерных расстояний r_e или $r_z(r_\alpha^0)$, имеют четкий смысл, поскольку они являются равновесными и средними углами соответственно для нулевого колебательного уровня. Валентный угол, соответствующий r_α -структуре, относится к среднему по температуре положению ядер. Валентные углы, рассчитанные из замещенных координат, полученных методом микроволновой спектроскопии, не имеют такого определенного смысла, но очень близки к равновесным валентным углам. Если не указаны точные определения и вводимые поправки, валентные углы в электронографических исследованиях обычно рассчитывают из расстояний r_α . В ряде случаев углы рассчитывают из расстояний r_g , однако эти значения не являются средними по температуре. Существует мнение, что более удобно представлять геометрию в виде значений r_g для длин связей и валентных,

* Более полное обсуждение и библиографию см. в работе Кучицу [384].

(а также торсионных) углов, рассчитанных из структуры r_α . Это представление называется r_γ -структурой и пока широко не применяется [70].

Различия между описанными способами представления геометрии молекул только в редких случаях больше, чем экспериментальные погрешности. Однако этот вопрос приобретает все большее значение в связи с усовершенствованием экспериментальных и расчетных методов.

Выбор способа представления геометрии особенно важен для молекул, в которых имеет место движение большой амплитуды. В подобных случаях необходимо тщательное рассмотрение, поскольку существенные особенности геометрии молекул могут быть скрыты эффектами молекулярных колебаний. В этой связи член $[\langle (\Delta x)^2 \rangle + \langle (\Delta y)^2 \rangle] / 2r_e$ наиболее существен в поправке $r_g - r_\alpha^0$. Часто используется обозначение

$$K = \frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle + \langle (\Delta y)^2 \rangle}{2r_e}.$$

В качестве иллюстрации приведем пример. Электронографическое исследование хлорида марганца(II) [311] проводилось при температуре сопла ампулы 800°C ; были получены межъядерные расстояния

$$\begin{aligned} r_g(\text{Mn}-\text{Cl}) & 2,202 \pm 0,005 \text{ \AA}, \\ r_g(\text{Cl}\dots\text{Cl}) & 4,319 \pm 0,015 \text{ \AA}, \end{aligned}$$

соответствующие значению 155° для валентного угла. Однако из исследований методом отклонения молекулярного пучка [147] известно, что молекула MnCl_2 обладает линейной средней конфигурацией. Разность

$$2r_g(\text{Mn}-\text{Cl}) - r_g(\text{Cl}\dots\text{Cl}) = 0,085 \text{ \AA},$$

называемая сокращением*, является следствием перпендикулярных колебаний**. Структура r_α^0 и по существу структура r_α свободны от этого эффекта.

* Это явление называется также "эффектом сокращения Бастиансена-Морино"; библиографию см. в книге [185].

** Для рассматриваемых в данной книге разложений межъядерных расстояний r_g и r_α эти утверждения верны только в том случае, когда пренебрегаются ангармоничностью колебаний или когда член $\langle \Delta z \rangle$, обусловленный ангармоничностью, исчезает по соображениям симметрии. Члены более высоких порядков могут играть существенную роль при наличии в молекуле колебаний низких частот. — Прим. ред.

Наиболее простой случай эффекта сокращения был продемонстрирован на примере линейной трехатомной молекулы. Как правило, эффект сильно ослабляется, когда эксперимент проводится при обычных температурах, но в любом случае его нельзя исключать из рассмотрения (даже для сложных молекул), если имеет место движение большой амплитуды. Сокращение обозначается δ (δ_g и δ_a для r_g - и r_a -структур соответственно) и характеризуется величиной K , рассчитываемой по спектроскопическим данным (см. *прим. ред* на стр. 36).

Часто связь между фрагментами координационных молекул довольно слабая, поэтому возможно движение большой амплитуды и желательно тщательное исследование влияния внутримолекулярного движения на определение геометрии. Это вновь подчеркивает важность корреляций между средними амплитудами колебаний (величины l) и геометрическими параметрами, с одной стороны, и свойствами связей координационных молекул — с другой. Особенно эффективно сопоставление значений l , определенных для комплексных соединений, со значениями, найденными для свободных (не связанных в комплекс) молекул. Такие исследования уже начали проводиться [187].

Последнее замечание относится к точности структурных параметров, которые указаны в этой книге. За несколькими исключениями, даются значения из оригинальных работ, однако происхождение и смысл этих величин могут быть различны. Поэтому чтобы получить более подробную информацию, особенно при исследовании эффектов, величины которых сопоставимы с экспериментальными ошибками, необходимо обращаться к оригинальным статьям. В электронографических исследованиях специально указывается, когда работа выполнена при помощи визуальной методики. Анализ таких данных требует критического подхода, поскольку даже если отвлечься от больших ошибок в определении молекулярных параметров, найденные конфигурации в ряде случаев оказались неверными. Однако многие результаты исследований с использованием визуальной методики выдержали сопоставление с современными данными по геометрии молекул. В тех случаях, когда это особенно важно, приведены теоретические предположения, использованные в структурном анализе. Микроволновые спектроскопические и электронографические данные наиболее часто представляют в виде параметров r_0 и $r_a = r_g(1)$ соответственно. Об этом упоминается не всегда. Другие способы представления геометрии молекулы специально оговариваются.

Аддукты

Аддукт содержит две молекулы, одна из которых является донором электронов (основание Льюиса), а другая – акцептором (кислота Льюиса). Таким образом, название "аддукт" представляется подходящим. Эти соединения иногда называют также донорно-акцепторными комплексами, или комплексами с переносом заряда. Связь между двумя партнерами несколько сильнее вандерваальсова взаимодействия.

В этой главе будут рассмотрены молекулы типа $R_3Q \cdot ZX_3$ ($Q=N$ или P ; $Z=B$ или Al ; R – лиганд донорной группы и X – лиганд акцепторной группы), хотя свойство, указанное выше, может характеризовать в разной степени все типы координационных соединений.

Например, в молекулах $R_3N \cdot BX_3$ атом азота с неподеленной электронной парой является донором электронов, а атом бора с вакантной орбиталью – акцептором электронов. Связь образуется за счет того, что свободная электронная пара азота поделена между атомами азота и бора. Стабильность аддукта определяется как силой донора, так и силой акцептора. Подробное теоретическое обсуждение, иллюстрированное экспериментальными данными (главным образом спектроскопическими), проведено в книге Малликена и Персона [468].

В настоящей главе основное внимание будет уделено результатам определения в парообразной фазе структур соединений, содержащих бор–азот, бор–фосфор и алюминий–азот. (Приведены также ссылки на соответствующие данные для кристаллической фазы.)

Наряду с обзором методов определения геометрических конфигураций молекул отдельных соединений обсуждены изменения геометрических параметров в рядах соединений, а также возможные корреляции между геометрией и химической связью.

Подробно рассмотрены два важных вопроса: 1) геометрия донорной и акцепторной частей комплексного соединения по сравнению со структурами соответствующих мономеров; 2) изменение геометрии комплексного соединения и в первую очередь донорно-акцепторной связи в присутствии различных заместителей.

Мы начнем наше обсуждение с результатов определения структуры мономеров.

МОНОМЕРЫ

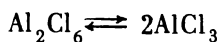
Межъядерные расстояния в молекулах BF_3 и BCl_3 , определенные современными методами, приведены в табл. 4. В дополнение к цифровым данным из отношений межъядерных расстояний $r(\text{X} \dots \text{X})$ и $r(\text{B}-\text{X})$, которые равны $\sqrt{3}$ в пределах экспериментальной ошибки, можно видеть, что средние структуры представляют собой плоские треугольники. Это также относится к равновесной конфигурации. Существует лишь небольшое число молекул, даже среди простых, для которых равновесная конфигурация действительно определена, а не постулирована.

Геометрические конфигурации молекул аммиака и его метильных производных приведены в табл. 5. Данные для некоторых простых соединений фосфора представлены в табл. 6. Более подробное обсуждение этих соединений здесь не проводится.

Исследование геометрии молекул мономерных производных алюминия и их результаты следует обсудить более подробно. При испарении тригалогенидов алюминия часто образуются димерные молекулы. В паробразной фазе между мономерными и димерными формами существует равновесие, зависящее от давления и температуры.

При электронографическом исследовании фторида алюминия AlF_3 на кривой радиального распределения наблюдалось два максимума при 1,63 и 2,82 Å. Эти значения соответствуют длине связи $\text{Al}-\text{F}$ и межъядерному расстоянию между несвязанными атомами фтора $\text{F} \dots \text{F}$ в плоской мономерной молекуле AlF_3 [19]. Также легко интерпретируются экспериментальные данные для иодида алюминия (табл. 7).

При давлениях, необходимых для проведения электронографического эксперимента, в паробразной фазе хлорид алюминия существует главным образом в виде димерных молекул. Равновесие реакции



можно сдвинуть в направлении диссоциации димерной формы путем значительного увеличения температуры. Была подробно изучена температурная зависимость константы равновесия этой реакции [573, 659]. Пары хлорида алюминия при температуре 800 К содержат в основном

Параметры межъядерных расстояний молекул BX_3

Молекула		$r(\text{B-X}), \text{Å}$	$r(\text{X... X}), \text{Å}$
BF_3	r_g	$1,3156 \pm 0,0044^a$	$2,2733 \pm 0,0041^a$
	r_α	$1,3130 \pm 0,0044^b$	$2,2723 \pm 0,0041^b$
	r_a	$1,311_9 \pm 0,0008^B$	$2,270_5 \pm 0,001_3^B$
	r_g	$1,313_3 \pm 0,001_0^B$	
	r_α	$1,310_9^B$	
	r_α^0	$1,311_1 \pm 0,001_2^B$	
	r_0	$1,309_5^\Gamma$	
BCl_3	r_z	$1,311_2 \pm 0,001^D$	
	r_g	$1,7421 \pm 0,0044^a$	$3,0134 \pm 0,0060^a$
	r_α	$1,7387 \pm 0,0044^b$	$3,0119 \pm 0,0060^b$
BBr_3	r_g	$1,8932 \pm 0,0054^e$	$3,2830 \pm 0,0053^e$
$\text{B}(\text{CH}_3)_3$	r_g	$1,578_3 \pm 0,001_1^ж$	$2,725_1 \pm 0,002_7^ж$

^a Электронография [378]. Нелинейные эффекты сокращения, отвечающие плоской конфигурации, для BF_3 и BCl_3 составляют 0,005 и 0,004 Å соответственно.

^b Электронография [378] с использованием поправочного члена

$$r_g - r_\alpha = \frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle + \langle (\Delta y)^2 \rangle}{2r} + \delta r.$$

В r_α -структуре нелинейный эффект сокращения равен нулю. Имеет место некоторое расхождение между электронографическими данными и ранними спектроскопическими результатами Нильсена [476].

^B Результаты повторного электронографического исследования Куцицу и Конака [388]; $\delta_a = \sqrt{3}r_a(\text{B-F}) - r_a(\text{F...F}) = 0,001_7 \pm 0,001_1 \text{Å}$.

^Г Из вращательной структуры ИК-спектра, измеренного Нильсеном [476] и исправленного Куцицу и Конака [388].

^Д Значение для средней структуры в основном состоянии, соответствующее электронографическим и спектроскопическим данным.

^e Электронография [376].

^ж Электронография [68]; $\angle \text{C-B-C} = 119,4 \pm 0,3^\circ$ без учета эффекта сокращения и при равновесном валентном угле, равном $120,0^\circ$.

Геометрические конфигурации молекул аммиака
и его метильных производных

	NH ₃	NH ₂ CH ₃	NH(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₃
$r(\text{N-H}), \text{Å}$	1,019 ± 0,002 ^а 1,024 ± 0,001 ^б 1,030 ± 0,002 ^в 1,022 ₇ ± 0,003 ^г 1,0173 ^д	1,011 ^е	1,00 ± 0,02 ^з	
$r(\text{N-C}), \text{Å}$		1,465 ± 0,002 ^ж 1,474 ^е	1,455 ± 0,002 ^з	1,454 ± 0,002 ^з 1,451 ± 0,003 ^и
$\langle \text{H-N-H} \rangle$	109,1 ± 1,0 ^а 107,3 ₂ ^б 108,2 ± 1,1 ^г 107,78 ^д	105°52' ^е		
$\langle \text{C-N-H} \rangle$		112°3' ^е	107 ± 2° ^з	
$\langle \text{C-N-C} \rangle$			111,8 ± 0,6° ^з	110,6 ± 0,6° ^з

^а Электронография, параметры r_a [72]; работа содержит также результаты исследования молекулы ND₃.

^б r_z -Структура, полученная из вращательных постоянных [459].

^в Электронография, параметры r_g [387].

^г r_α^0 -Структура [387]; работа содержит также результаты исследования молекулы ND₃.

^д r_0 -Структура, полученная из вращательного спектра [95].

^е Микроволновая спектроскопия [402].

^ж Электронография, параметры r_g [330]; определена также структура молекулы ND₂CD₃.

^з Электронография, параметры $r_g(1)$ [85].

^и Микроволновая спектроскопия [681].

Таблица 6

Геометрические конфигурации молекул фосфина и его простых производных в паробразной фазе

Молекула	$r(P-H)$, Å	$r(P-C)$, Å	$\angle H-P-C$, $\angle H-P-F$, град	$\angle C-P-C$, град	$r(P-F)$, Å	$\angle F-P-F$, град
PH_3	$1,437 \pm 0,004^a$					
PH_2CH_3	$1,423 \pm 0,007^b$	$1,858 \pm 0,003^b$	96,5 (принято)			
$P(CH_3)_3$		$1,846_5 \pm 0,003^b$		$98,6 \pm 0,3^b$		
		$1,841 \pm 0,003^b$		$99,1 \pm 0,2^b$		
PF_3					$1,568, \pm 0,001,^d$	
					$1,564, \pm 0,001,^e$	$97,8 \pm 0,2^e$
					$1,537 \pm 0,004^ж$	$98,2^ж$
PHF_2	$1,412 \pm 0,006^з$		$96,3 \pm 0,5^з$		$1,582 \pm 0,002^з$	$99,0 \pm 0,2^з$

^a Электроннография, параметры r_g [69]. Для валентного угла оказалось невозможным получить надежный результат. Для r_e получено оценочное значение $1,419$ Å.

^b Электроннография, параметры r_g [64].

^в Электроннография, параметры r_g [66].

^г Микроволновая спектроскопия, r_0 -структура [408].

^д Электроннография, параметр r_a [458].

^е Электроннография, r_a^0 -структура [458].

^ж [328].

^з Микроволновая спектроскопия [391].

Таблица 7

Геометрические параметры молекул AlX_3

AlX_3	$r(Al-X), \text{Å}$	$\angle(X...X), \text{Å}$
AlF_3^a	$1,63 \pm 0,01$	$2,82 \pm 0,02$
$AlCl_3^b$	$2,06 \pm 0,01$	$3,53 \pm 0,01$
AlI_3^a	$2,44 \pm 0,02$	
AlI_3^b	$2,449 \pm 0,013$	
AlH_3^c	$1,715 \pm 0,010$	
$Al(BH_4)_3^d$	$1,801 \pm 0,004$	
$Al(CH_3)_3^e$	$1,957 \pm 0,003$	$3,390 \pm 0,005$

^a Электронография; по-видимому, параметры r_m . $\angle F-Al-F = 120^\circ$, в то время как предполагалось, что $\angle I-Al-I = 120^\circ$ [19].

^b Электронография, параметры $r_g(1)$; соответствующий угол $Cl-Al-Cl$ равен $118 \pm 1,5^\circ$ [689].

^в Электронография [561].

^г Рентгеноструктурное исследование, кристаллическая фаза [634].

^д Электронография, параметр r_a , мостиковая структура [40]. Более подробно см. в разделе, посвященном борогидридам.

^е Электронография, параметры r_a . Предположение, что угол $C-Al-C$ равен 120° , соответствует сокращению $0,012 \text{ Å}$ для расстояний $C...C$ [49].

мономерные молекулы $AlCl_3$. Однако соответствующее давление паров слишком велико для получения электронограмм, пригодных для обработки. Основная проблема заключается в том, что в открытой эффузионной ячейке вещество испарится до того, как будет достигнута необходимая температура. Решение найдено Рамбиди и Засориным [520] в использовании так называемой "двойной эффузионной камеры", показанной на рис. 3. Вещество помещают в нижнюю камеру, которая нагревается до температуры T_1 , соответствующей оптимальным условиям электронографического эксперимента. Тогда температура верхней камеры определяет состав пара, истекающего из

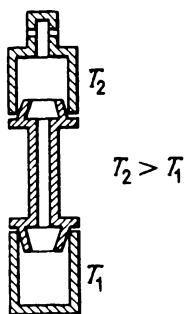


Рис. 3. Схематическое изображение двойной эффузионной камеры [520].

сопла ($T_2 > T_1$). Температура выбирается так, чтобы пар содержал максимальное количество мономерных молекул. Поэтому очень важно подобрать геометрию двойной камеры с учетом процессов диффузии и диссоциации.

Рис. 4 (на котором изображена интенсивность молекулярного рассеяния электронов) показывает, что электронограмма становится проще с ростом содержания мономера в парах хлорида алюминия,

Геометрия молекулы мономера хлорида алюминия служит предметом дискуссии в литературе последнего времени. Поскольку знание структуры мономера является ключом к интерпретации изменений геометрических конфигураций

молекул комплексных соединений алюминия, ниже дается краткий обзор результатов различных экспериментальных исследований.

Засорин и Рамбиди [689] нашли следующие величины межъядерных расстояний из электронографических данных по парообразному AlCl_3 при 800 К:

$$r(\text{Al}-\text{Cl}) 2,06 \pm 0,01 \text{ \AA},$$

$$r(\text{Cl}\dots\text{Cl}) 3,53 \pm 0,01 \text{ \AA},$$

что соответствует валентному углу $\text{Cl}-\text{Al}-\text{Cl}$, равному $118 \pm 1,5^\circ$. Эти значения определены из кривой радиального распределения и представляют собой параметры $r_g(1)$. Хотя наблюдаемая конфи-

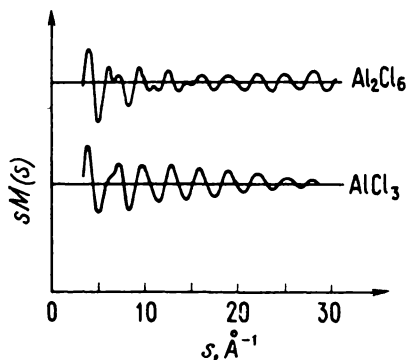


Рис. 4. Интенсивность молекулярного рассеяния электронов мономерного и димерного хлорида алюминия [689].

гурация близка к плоской, эти авторы [689] сделали предположение, что отклонение от плоской конфигурации — следствие эффекта сокращения. Соответствующее значение $\delta_p = 0,04 \text{ \AA}$ (сокращение расстояния Cl ... Cl) было использовано в последующем расчете [690] для определения частоты неплоского колебания ($\nu_2 = 95 \pm 15 \text{ см}^{-1}$) молекулы AlCl_3 . Эта работа по существу впервые продемонстрировала возможность определения колебательных частот из величин сокращений, полученных методом электронографии.

Несмотря на то что из электронографических данных величины сокращений обычно не могут быть найдены с достаточной для определения частот точностью [195], в высокотемпературных исследованиях требования к точности значительно снижены [190]*. Это было показано при расчетах для молекулы AlCl_3 , выполненных Сивиним и Брунволом [190]; полученное значение $\nu_2 = 110 \text{ см}^{-1}$ удовлетворительно согласуется с данными Засорина и Рамбиди [690]**. Кривые зависимости эффекта сокращения от частоты ν_2 для молекулы AlCl_3 (рис. 5) убедительно демонстрируют преимущество высокотемпературных экспериментов для таких исследований. По-видимому, этот метод можно особенно успешно применять в случае низких частот***.

Недавно из величин сокращений, измеренных в высокотемпературном электронографическом эксперименте, определены колебательные частоты для CoCl_2 [632] и MnCl_2 [311]. Хлорид марганца представляет первый случай, когда в распоряжении исследователей имелись экспериментальные данные (изучение полярности методом отклонения молекулярного пучка [147]), на основании которых можно было сделать предположение относительно равновесных конфигураций молекул. Для обеих молекул AlCl_3 и CoCl_2 таких данных не было.

* Это верно только для гармонического приближения. С ростом температуры, особенно при наличии низких частот колебаний, возрастает роль ангармонических эффектов, не учитывавшихся в цитируемой работе Сивина и Брунвола [190]. — *Прим. ред.*

** Следует иметь в виду, что значения ν_2 для молекулы AlCl_3 , как по расчетам Засорина и Рамбиди [690] ($95 \pm 15 \text{ см}^{-1}$), так и по расчетам Сивина и Брунвола [190] (110 см^{-1}), сильно расходятся с экспериментальными ИК-спектроскопическими данными: $182,8 \text{ см}^{-1}$ (в аргонной матрице) и 174 см^{-1} (в ксеноновой матрице); см. табл. 8. — *Прим. ред.*

*** При учете ангармоничности колебаний, которая может быть существенной для низких частот. — *Прим. ред.*

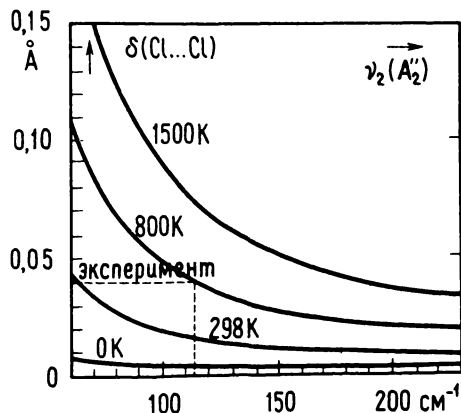


Рис. 5. Эффект сокращения $\delta(\text{Cl}\dots\text{Cl})$ в AlCl_3 при различных температурах, рассчитанный в виде функции частоты ν_2 неплоского колебания [190].

Предположение о плоской равновесной конфигурации (симметрия D_{3h}) для молекулы AlCl_3 вполне разумно и подтверждается экспериментальными данными о плоской конфигурации молекулы BCl_3 . Однако выводы следует делать осторожно, поскольку свойства связей в соединениях алюминия и бора различны [399]. Изменение конфигураций молекул с изменением атомного номера центрального атома наблюдается и в других группах периодической системы.

Колебательные спектры мономерного хлорида алюминия также могут дать важные сведения для определения его геометрии. Колебательные частоты, полученные в парообразной фазе и матрице, по данным работы [399] и более поздним данным [504], приведены в табл. 8. ИК-Спектр AlCl_3 в аргоновой матрице в дальней области показан на рис. 6. Наиболее ценные заключения можно сделать на основе частоты симметричного валентного колебания (ν_1) и частоты ν_2 . Если симметричное валентное колебание активно в ИК-спектре, наблюдается пирамидальная конфигурация с симметрией C_{3v} . Значения частоты ν_2 , определенные в двух независимых экспериментальных исследованиях, хорошо согласуются. Исходя из данных по другим тригалогенидам, Се ливанов и Мальцев [554] предсказали положение соответствующей полосы при $160\text{--}170\text{ см}^{-1}$; таким образом, рассчитанное значение несколько занижено. В этой области необходимы дальнейшие исследования. Следует отметить, что на основе электронографических данных

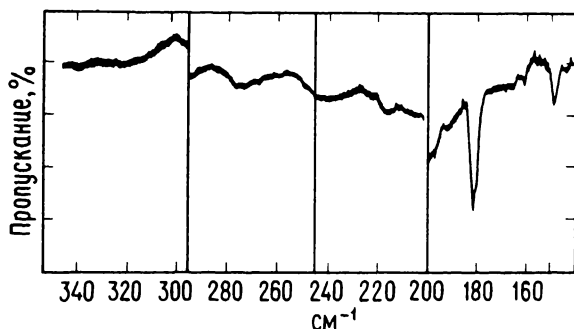


Рис. 6. ИК-Спектр AlCl_3 в дальней области (в аргоновой матрице)[399].

Таблица 8

Колебательные частоты для AlCl_3 , см^{-1}

Частота	В аргоновой матрице[399]	В ксенонной матрице [504]	В парообразной фазе	
			спектр КР при 650 °С [88]	ИК-спектр при 900 °С [372]
ν_1	382,2		375	
ν_2	182,8	174		
ν_3	594,7			610
ν_4	149,2	142	150	

невозможно решить, обладает ли молекула AlCl_3 плоско-пирамидальной или плоской средней структурой.

Лесички и Шерк [399], по данным которых $\nu_2 = 182,8 \text{ см}^{-1}$, провели дополнительный анализ нормальных координат и определили $\angle \text{Cl-Al-Cl} \approx 112^\circ$. Эта величина соответствует довольно острой пирамидальной конфигурации с потенциальным барьером инверсии высотой два-три колебательных кванта. Однако М. Харгиттай и И. Харгиттай [308] показали, что электронографические данные [689] не согласуются с подобной интерпретацией. В соответствии с расчетами по методу молекулярных орбиталей (метод МО) [163], в аргоновой матрице, возможно, образуется донорно-акцепторный комплекс, который ответствен за появление полосы при $182,8 \text{ см}^{-1}$.

Геометрические параметры мономеров AlX_3 ($X = F, Cl, I, H, BH_4, CH_3$) представлены в табл. 7.

КОМПЛЕКСЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СВЯЗЬ БОР–АЗОТ

До сих пор определены геометрические конфигурации только небольшого числа донорно-акцепторных комплексов, содержащих связь бор–азот. Исследование в парообразной фазе часто затруднено низкой летучестью этих соединений и их склонностью к диссоциации. В табл. 9 приведены изученные молекулы, длины связей бор–азот и соответствующие расстояния, рассчитанные для ковалентных и вандерваальсовых связей. Для получения рассчитанных значений использованы ковалентные и вандерваальсовы радиусы из книги Полинга [500].

Таблица 9

Длина связей B–N в бор-азотных комплексах, Å

Соединение	$r(B-N)$, пар	$r(B-N)$, кристалл ^а	$\Sigma r_{\text{КОВ}}^b$	$\Sigma r_{\text{ВДВ}}^b$
$NH_3 \cdot BF_3$		$1,60 \pm 0,015$ [333]	1,51	3,0
$CH_3NH_2 \cdot BF_3$		1,57 [273]		
$(CH_3)_3N \cdot BF_3$	$1,636 \pm 0,004^B$ [137]	1,585 [274]		
$(CH_3)_3N \cdot BCl_3$		$1,575 \pm 0,011$ [160]		
		$1,610 \pm 0,006$ [329]		
$(CH_3)_3N \cdot BBr_3$		$1,603 \pm 0,002$ [160]		
$(CH_3)_3N \cdot BI_3$		$1,584 \pm 0,025$ [160]		
$(CH_3)_3N \cdot BH_3$	$1,62 \pm 0,15^Г$			
	$1,65_5 \pm 0,02^B$ [546]			
	$1,637$ } ^В [233]			
	$1,609$ }			
$CH_3CN \cdot BF_3$		1,635 [335]		
		$1,630 \pm 0,004$ [618]		
$CH_3CN \cdot BCl_3$		$1,562 \pm 0,008$ [618]		
$(CH_3)_3N \cdot B(CH_3)_3$	$1,70-1,95^B$ [410]			
$C_5H_5N \cdot BF_3$		1,53 [693]		

^а Рентгеноструктурные исследования кристаллической фазы.

^б $r_{\text{КОВ}}$ — ковалентный радиус; $r_{\text{ВДВ}}$ — вандерваальсов радиус [500].

^в Микроволновая спектроскопия.

^г Метод электронографии; визуальная методика [73].

Прежде чем сделать более общие замечания о молекулярных структурах комплексов, содержащих связь В–N, рассмотрим данные отдельных исследований.

Брайан и Кусковский [137] получили микроволновые спектры трех изотопозамещенных образцов *триметиламинотрифторида бора* $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$. Связь между атомами бора и азота направлена вдоль оси симметрии молекулы, поэтому можно надежно определить значение $r(\text{B-N})$; однако найти другие геометрические параметры не удалось.

Результаты двух независимых микроволновых спектроскопических исследований [233, 546] *триметиламиноборана* $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ приведены в табл. 10. Данные для группы BH_3 наиболее точны, поскольку они соответствуют r_s -структуре. Значения других параметров, за исключением $r(\text{C-N})$, чувствительны к принятым предположениям при подгонке параметров во вращательных постоянных. Определение $r(\text{B-N})$ – наиболее интересного параметра – оказалось более трудным, так как атом азота расположен около центра масс молекулы.

Таблица 10

Геометрические параметры триметиламиноборана, определенные методом микроволновой спектроскопии

Параметр	I	II	III
$r(\text{C-H})$, Å	1,09 (принято)	1,111	1,095 (принято)
$r(\text{B-H})$, Å	1,17 (принято)	$1,211 \pm 0,003$	$1,211 \pm 0,003$
$r(\text{B-N})$, Å	$1,65_5 \pm 0,02$	1,637	1,609
$r(\text{C-N})$, Å	$1,490 \pm 0,005$	1,495	1,495
$\langle \text{H-B-N} \rangle$, град	$112,2 \pm 2,0$		
$\langle \text{N-B-N} \rangle$, град		$105,32 \pm 0,16$	$105,32 \pm 0,16$
$\langle \text{B-N-C} \rangle$, град		109,6	110,9
$\langle \text{C-N-C} \rangle$, град	$110,1 \pm 1,0$		
$\langle \text{H-C-N} \rangle$, град	$110,8 \pm 0,5$		
$\langle \text{N-C-N} \rangle$, град		106,6	110,1 (принято)

Примечание. I – данные работы [546], II и III – данные работы [233]. Значения (B-N) и $\langle \text{N-B-N} \rangle$ являются r_s -параметрами. Для получения других параметров в работе [233] были использованы различные допущения.

Здесь уместно отметить рентгенографическое исследование структуры молекулы *гексаметилентетраминборана* $C_6H_{12}N_4 \cdot BH_3$ в кристаллической фазе, поскольку фрагмент этой молекулы аналогичен соответствующему фрагменту в молекуле $(CH_3)_3N \cdot BH_3$ [302]. Параметры, которые могут быть полезны для сравнения, приведены на рис. 7.

Лайд, Тафт и Лав [410] проанализировали микроволновой спектр только одного изотопозамещенного образца *триметиламинотриметилаборана* $(CH_3)_3N \cdot B(CH_3)_3$. Из этих экспериментальных данных вряд ли можно получить достаточную информацию, поскольку для определения геометрии этого соединения необходимо по меньшей мере девять независимых структурных параметров. Тем не менее можно сделать некоторые заключения, используя различные предположения. Если принять, что в комплексе геометрия фрагментов триметиламина и триметилаборана такая же, как в соответствующих мономерах, длина связи B—N составит 1,80 Å [410]. Этот параметр оказался менее чувствительным к предположениям относительно длин связей, чем к предположениям о валентных углах. Если принять для валентных углов ошибку $\pm 4^\circ$ и предположить, что они ненамного меньше тетраэдрического, лучшей оценкой для $r(B-N)$ будет интервал 1,70–1,95 Å.

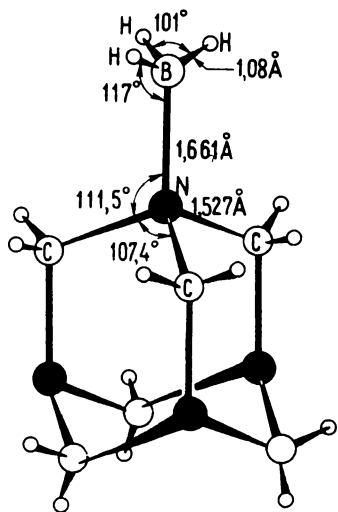


Рис. 7. Структура молекулы гексаметилентетраминборана в кристаллической фазе и геометрические параметры фрагмента $H_3B \cdot NC_3$ [302].

Для кристаллических аддуктов, содержащих связь B—N, выполнено большее число исследований, чем для соответствующих соединений в парообразной фазе. Длины связей B—N приведены в табл. 9. К сожалению, в большинстве случаев ошибка найденных параметров велика. Причина этого частично заключается в том, что некоторые исследования выполнены много лет назад с применением менее совершенной техники. Другой источник ошибок характерен для многих соединений — аддуктов и состоит в том, что часто трудно оперировать с их кристаллами. Тем не менее данные по молекулярной структуре аддуктов, содержащих связь бор—азот, для кристаллического состояния весьма ценны. При этом необходимо учитывать ошибки в определении параметров и тот факт, что данные получены для кристаллического состояния. Как будет показано

ниже, изменение геометрии в небольших рядах комплексов, содержащих связь B-N, отражает определенные закономерности. Однако их противоречивый характер затрудняет разработку более общих зависимостей.

Результаты структурных исследований комплексов $R_3N \cdot BF_3$ (табл. 11), по-видимому, хорошо коррелируют с данными по относительной стабильности рассматриваемых соединений [334]. Однако противоречивый характер многих данных не позволяет проводить дальнейший анализ. Как и ожидалось, среди кристаллических комплексов, содержащих связь бор-азот, наиболее длинная связь B-N наблюдается в наименее стабильном соединении $CH_3CN \cdot BF_3$; это указывает на то, что связь слабая. Самая короткая связь B-N обнаружена в наиболее прочном соединении $(CH_3)_3N \cdot BF_3$, но, по данным для паровозобразной фазы, это расстояние значительно больше — почти такое же, как в кристаллическом $CH_3CN \cdot BF_3$. Несоответствие может быть обусловлено либо различием структур молекулы в паровозобразной и кристаллической фазах, либо ошибками в рентгеноструктурных исследованиях.

Таблица 11

Кристаллографические результаты для бор-азотных и бор-фосфорных комплексов

I. Ранние исследования четырех соединений $R_3N \cdot BF_3$

Параметр	$NH_3 \cdot BF_3$ [333]	$CH_3NH_2 \cdot BF_3$ [273]	$(CH_3)_3N \cdot BF_3$ [274]	$CH_3CN \cdot BF_3$ [335]
$r(B-N), \text{Å}$	1,60	1,57	1,585	1,635
$r(B-F), \text{Å}$	1,38	1,39	1,39	1,33
$r(C-N), \text{Å}$		1,50	1,50	
$\angle F-B-F, \text{град}$	111	110,5	107	114
$\angle F-B-N, \text{град}$	107	108,5	112	103
$\angle B-N-C, \text{град}$		114	105	
$\angle C-N-C, \text{град}$			114	

II. $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) [618]

Параметр	$\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$	$\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BCl}_3$
$r(\text{B}-\text{N}), \text{Å}$	$1,630 \pm 0,004$	$1,562 \pm 0,008$
$r(\text{B}-\text{X}), \text{Å}$	$1,343 \pm 0,004$	$1,825 \pm 0,005$
$r(\text{C}-\text{N}), \text{Å}$	$1,135 \pm 0,005$	$1,122 \pm 0,007$
$r(\text{C}-\text{C}), \text{Å}$	$1,439 \pm 0,005$	$1,437 \pm 0,008$
$\angle \text{X}-\text{B}-\text{X}, \text{град}$	$112,7 \pm 0,2$	$111,9 \pm 0,2$
$\angle \text{X}-\text{B}-\text{N}, \text{град}$	$105,5 \pm 0,3$	$106,8 \pm 0,4$
$\angle \text{C}-\text{N}-\text{B}, \text{град}$	$179,0 \pm 0,3$	$178,4 \pm 0,6$
$\angle \text{C}-\text{C}-\text{N}, \text{град}$	$179,3 \pm 0,4$	$179,7 \pm 0,6$

III. $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [160]

Параметр	$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BI}_3$
$r(\text{B}-\text{N}), \text{Å}$	$1,609 \pm 0,006$	$1,60 \pm 0,02$	$1,58 \pm 0,03$
$r(\text{B}-\text{X}), \text{Å}$	$1,864 \pm 0,004$	$2,04 \pm 0,02$	$2,28 \pm 0,02$
$r(\text{C}-\text{N}), \text{Å}$	$1,52 \pm 0,02$	$1,52 \pm 0,02$	$1,52 \pm 0,02$
$\angle \text{X}-\text{B}-\text{X}, \text{град}$	$109,4 \pm 0,2$	$108,3 \pm 0,6$	$108,2 \pm 0,6$
$\angle \text{X}-\text{B}-\text{N}, \text{град}$	$109,3 \pm 0,3$	$110,1 \pm 0,7$	$110,7 \pm 0,8$
$\angle \text{C}-\text{N}-\text{C}, \text{град}$	$108,6 \pm 0,3$	$107,6 \pm 1,0$	$105,0 \pm 1,5$
$\angle \text{C}-\text{N}-\text{B}, \text{град}$	$110,8 \pm 0,2$	$111,3 \pm 0,8$	$112,8 \pm 1,2$

IV. $(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [109]

Параметр	$(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{BCl}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{BBr}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{BI}_3$
$r(\text{B}-\text{P}), \text{Å}$	1,957	1,924	1,918
$r(\text{B}-\text{X}), \text{Å}$	1,855	2,022	2,249
$r(\text{C}-\text{P}), \text{Å}$	1,817	1,812	1,845
$\angle \text{X}-\text{B}-\text{X}, \text{град}$	111,2	110,4	110,7
$\angle \text{C}-\text{P}-\text{C}, \text{град}$	107,9	107,2	107,8

Существует заметная, хотя и несущественная, разница значений $r(\text{B-N})$, полученных для $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ в двух независимых рентгеноструктурных исследованиях. Данные табл. 9 показывают, что в молекулах $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{VX}_3$ при изменении X от хлора к иоду связь B-N постепенно становится короче. Это означает усиление акцепторных свойств фрагмента VX_3 по сравнению с триметиламино.

Аналогичная закономерность была обнаружена Свенсоном, Шрайвером и Айберсом [618] для кристаллов $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$ и $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BCl}_3$: связь B-N на $0,068 \pm 0,009 \text{ \AA}$ короче для комплекса с BCl_3 . Анализ нормальных колебательных координат показал [565, 617], что силовая постоянная валентных колебаний связи B-N для комплекса с BF_3 меньше ($2,5 \text{ мдин/\AA}$), чем для производного с BCl_3 ($3,4 \text{ мдин/\AA}$); это указывает на значительно более сильную связь в комплексе с BCl_3 . Здесь интересно отметить, что комплекс с BCl_3 стабильнее комплекса с BF_3 . Рассмотрение изменений в галогенидах бора может оказаться полезным при интерпретации упомянутых выше общих закономерностей [618]. Действительно, угол Cl-B-Cl несколько меньше в $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BCl}_3$, чем угол F-B-F в $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$ (табл. 11). Обнаружено также, что удлинение связи бор-галоген более выражено при комплексообразовании с BCl_3 , чем с BF_3 . Поэтому было сделано предположение, что перестройка группы VX_3 имеет значение при определении акцепторной способности галогенидов бора [128, 539]. Согласно расчетам по методу молекулярных орбиталей в варианте ППДП/2*, BCl_3 обладает значительно большим электронным сродством, чем BF_3 , следовательно, BCl_3 — более сильный акцептор электронов. Приближенные расчеты Гропена и Холанда [694] по методу МО показали, что количество заряда, перенесенного от донора к акцептору, для $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ больше, чем для $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{V}(\text{CH}_3)_3$. Было бы интересно сопоставить значения $r(\text{B-N})$, полученные для парообразной фазы, соединений $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ и $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$, однако исследование последнего соединения еще не проведено (см. табл. 9).

В настоящее время подобное сопоставление геометрических конфигураций донорного и акцепторного фрагментов молекул аддуктов в парообразной фазе и соответствующих мономеров можно сделать только для триметиламиноборана (см. табл. 5 и 10). Но даже в этом случае необходимо предполагать плоскую конфигурацию молекулы BH_3 **.

* Метод полного пренебрежения дифференциальным перекрытием. — *Прим. ред.*

** Позднее для BH_3 выполнен расчет *ab initio* [275].

формация угла Н–В–Н в комплексе, по-видимому, значительна. С другой стороны, валентный угол в донорном фрагменте остается неизменным в пределах экспериментальной погрешности. При образовании комплекса наблюдается значительное удлинение связи С–N.

Имеющиеся данные по структуре комплексов, содержащих связь бор–азот, позволяют рассмотреть геометрию молекулы триметиламино-триметилборана, которая почти 15 лет служит предметом широкой дискуссии [272, 404, 410]. Геллер [272] получил экспериментальное значение момента инерции с $r(\text{B–N}) = 1,62 \text{ \AA}$, что противоречит геометрии, установленной Лайдом, Тафтом и Лавом [410]. Ниже приведены обе серии параметров:

Принятые параметры	Данные работы [410]	Данные работы [272]
$r(\text{C–N}), \text{ \AA}$	1,47	1,50
$r(\text{C–B}), \text{ \AA}$	1,56	1,65
$r(\text{C–H}), \text{ \AA}$	1,09	1,09
$\angle \text{H–C–H}, \text{ град}$	108,5	108,5
$\angle \text{C–N–C}, \text{ град}$	109,5	105–106
$\angle \text{C–B–C}, \text{ град}$	109,5	105–106
<i>Значение длины связи В–N, которое вместе с принятыми параметрами воспроизводит экспериментальные данные</i>		
(\AA)	1,80	1,62

По данным Геллера [272], связи С–N и С–В более длинные, чем в мономерах. Однако величины, рассчитанные из моментов инерции, слабо чувствительны к этим параметрам [404]. Более важным оказалось предположение о значительно меньших, чем тетраэдрических, валентных углах С–N–С и С–В–С. Современные данные для других соединений, наиболее примечательные для $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ где $\angle \text{H–B–H}$ больше тетраэдрического, а $\angle \text{C–N–C}$ приближенно тетраэдрический (см. табл. 10), показывают, что предпочтение следует отдать модели Лайда, Тафта и Лава.

КОМПЛЕКСЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СВЯЗЬ БОР–ФОСФОР

Число соединений, содержащих связь бор–фосфор, которые удовлетворяли бы основным требованиям структурного определения в парообразной фазе – летучести и стабильности – не слишком велико. Несмотря на это определены геометрические конфигурации большего числа соединения этой группы, чем среди комплексов, содержащих связь бор–азот. Все эти исследования выполнены с использованием современных методик. В табл. 12 приведены длины связей $r(\text{B-P})$ и суммы ковалентных и вандерваальсовых радиусов.

Трифторидфосфороборан $\text{F}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ – высоко летучее, но не очень устойчивое соединение; микроволновое спектроскопическое исследование выполнено Кусковским и Лайдом [392] с использованием как частично, так и полностью дейтерированных образцов. Структурные данные получены в виде r_s и r_0 -параметров. Правомерность допущений относительно межъядерных расстояний, которые предполагались неизменными при изотопном замещении, была тщательно изучена. Установлено, что принятые допущения могут обусловить погрешность того же порядка величины, что и экспериментальная ошибка. Этот вывод сделан из расчетов, выполненных в предположении, что среднее расстояние $r(\text{B-H})$ на $0,004 \text{ \AA}$

Таблица 12

Длина связей B–P в парообразных бор–фосфорных комплексах

Соединение	$r(\text{B-P}), \text{ \AA}$	$\Sigma r_{\text{ков}}, \text{ \AA}$	$\Sigma r_{\text{вдв}}, \text{ \AA}$
$\text{F}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3^{\text{a}}$ [392]	$1,836 \pm 0,012$	1,98 [500]	3,4 [500]
$\text{HF}_2\text{P} \cdot \text{BH}_3^{\text{a}}$ [499]	$1,832 \pm 0,009$		
$\text{F}_3\text{P} \cdot \text{BH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{PF}_3^{\text{б}}$	$1,848 \pm 0,028$		
$(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{BH}_3^{\text{a}}$ [138]	$1,901 \pm 0,007$		
$\text{CH}_3\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3^{\text{a}}$ [138]	$1,906 \pm 0,006$		
$\text{H}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3^{\text{a}}$ [232]	$1,937 \pm 0,005$		

^а Микроволновая спектроскопия.

^б Электронография [421]

больше среднего расстояния $r(\text{B-D})$. Для $\text{F}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ найдены следующие структурные параметры:

$$r(\text{B-H}) \quad 1,207 \pm 0,006 \text{ \AA};$$

$$r(\text{P-F}) \quad 1,538 \pm 0,008 \text{ \AA};$$

$$r(\text{B-P}) \quad 1,836 \pm 0,012 \text{ \AA};$$

$$\langle \text{D-B-D} \rangle \quad 115^\circ 4' \pm 1'';$$

$$\langle \text{F-P-F} \rangle \quad 99^\circ 50' \pm 1''.$$

Из спектров для основного состояния не удалось получить информации о том, находятся ли группы BH_3 и PF_3 в заслоненной (затененной) или шахматной конфигурации. Из колебательного спектра сателлитов с использованием для потенциальной функции выражения

$$V = \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos 3\alpha)$$

найден потенциальный барьер внутреннего вращения, равный $3240 \pm \pm 150$ кал/моль. Лабарр и Лейбович [394] путем расчета по методу ППДП/2 получили величину барьера $V_0 = 3,03$ ккал/моль, что согласо-

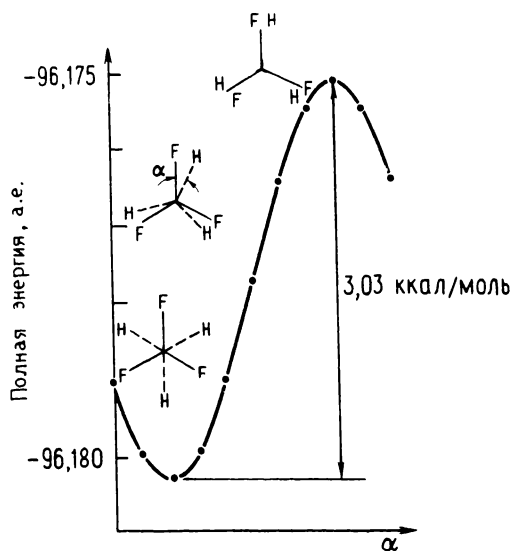
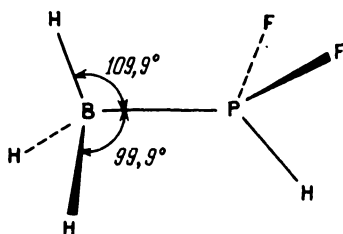


Рис. 8. Потенциальная энергия вращения вокруг связи B-P в $\text{F}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ как функция угла вращения α , рассчитанная по методу ППДП/2 [394].

ется с микроволновыми спектроскопическими данными. На рис. 8 изображена зависимость потенциальной энергии от угла вращения α вокруг связи P–B.

Найдено, что *дифторфосфиноборан* $\text{HF}_2\text{P} \cdot \text{BH}_3$ более стабилен, чем $\text{F}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ [537]. При определении структуры этой молекулы методом микроволновой спектроскопии было использовано шесть изотопозамещенных образцов [499]. Наиболее существенные результаты можно подытожить следующим образом. Молекула обладает шахматной конформацией с одной плоскостью симметрии. Группа BH_3 отклонена в сторону, противоположную атомам фтора, на что указывает разница приблизительно в 10° между двумя типами валентных углов P–B–H:



Эта разность несколько больше той, которую можно было бы ожидать на основании экспериментальной ошибки или эффекта сокращения. Конфигурация связей атома фосфора характеризуется следующими параметрами:

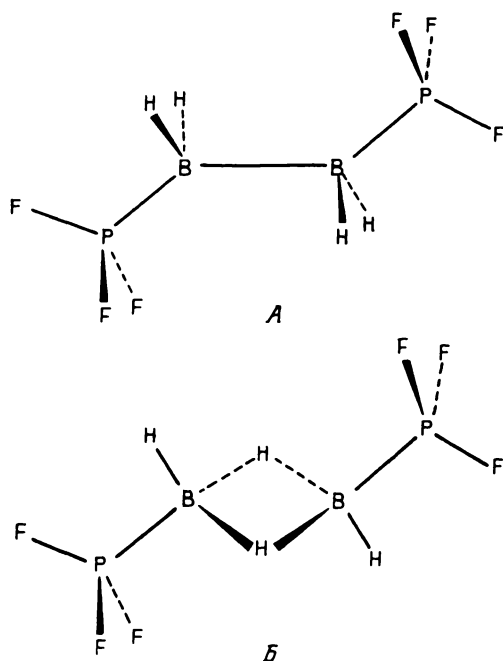
$r(\text{P-H})$	$1,409 \pm 0,004 \text{ \AA};$	$\angle \text{B-P-H}$	$120,10 \pm 0,55^\circ;$
$r(\text{P-F})$	$1,552 \pm 0,006 \text{ \AA};$	$\angle \text{B-P-F}$	$117,73 \pm 0,28^\circ;$
$r(\text{P-B})$	$1,832 \pm 0,009 \text{ \AA};$	$\angle \text{F-P-F}$	$100,04 \pm 0,47^\circ;$
		$\angle \text{F-P-H}$	$98,62 \pm 0,24^\circ.$

Оценка предельных значений барьера внутреннего вращения привела к интервалу 3600–4500 кал/моль, что согласуется с результатами более поздних расчетов по методу ППДП/2 [394].

бис-(Трифторфосфино)диборан(4) $\text{F}_3\text{P} \cdot \text{BH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{PF}_3$ – единственное соединение в этой группе, геометрия молекулы которого определена электронографическим методом [421]. Электронографическое исследование было дополнено изучением спектра КР в парообразной фазе и ИК-спектра методом матричной изоляции. Последнее имело целью главным образом различить следующие три модели: две трифтор-

фосфиновые группы находятся в *син*-положении, атомы водорода концевые; две трифторфосфиновые группы находятся в *анти*-положении, атомы водорода концевые (модель *А*); две трифторфосфиновые группы находятся в *анти*-положении, два атома водорода концевые и два — мостиковые (модель *Б*).

Первая модель была легко исключена путем сравнения теоретического и экспериментального радиальных распределений и на основе спектроскопических данных. Гораздо труднее было различить две другие модели (*А* и *Б*):



Расчет по методу наименьших квадратов, основанный на интенсивностях молекулярного рассеяния электронов, несколько лучше согласовался с моделью *А*, чем с моделью *Б*. Длина связи В-В найдена равной $1,800 \pm 0,012$ Å. Получены следующие длины связей (Å) и валентные углы (град) для обеих моделей (ошибки, приведенные ниже, относятся к модели *А* и именно ей авторы отдают предпочтение):

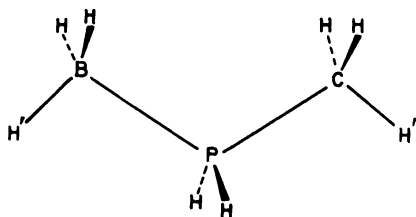
$r(\text{B-P})$	$1,848 \pm 0,009;$
$r(\text{B-P})$	$1,539 \pm 0,001;$
$r(\text{B-H})_{\text{конц}}$	$1,252 \pm 0,054;$
$\angle \text{B-B-P}$	$100,2 \pm 1,5;$
$\angle \text{B-P-F}$	$118,1 \pm 0,2.$

Спектры не содержат полос, характерных для модели *B*, и рассмотрение физических и химических данных [207] также свидетельствует о том, что модель *A* лучше представляет структуру. Интересно отметить, что молекулярная структура *bis*-(трифенилфосфино)диборана в кристаллической фазе согласуется с моделью *A*, хотя авторы рентгеноструктурного исследования рекомендуют выбирать эту модель с осторожностью [644].

Триметилфосфиноборан $(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ образуется по реакции $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ с B_2H_6 и является достаточно стабильным соединением для электрографического определения в парообразной фазе. Другие структурные параметры были найдены с использованием расстояний между несвязанными атомами $\text{H} \dots \text{H}$ метильных групп, определенных в микроволновом спектроскопическом анализе Брайаном и Кусковским [138]. Получены следующие значения длин связей (\AA) и валентных углов (град):

$r(\text{P-B})$	$1,901 \pm 0,007;$	$\angle \text{C-P-C}$	$105,0 \pm 0,4;$
$r(\text{P-C})$	$1,819 \pm 0,010;$	$\angle \text{H-C-H}$	$109,3 \pm 1,0;$
$r(\text{C-H})$	$1,08 \pm 0,02;$	$\angle \text{H-B-H}$	$113,5 \pm 0,5$
$r(\text{B-H})$	$1,212 \pm 0,010.$		

Эти авторы привели также результаты структурного анализа *метилфосфиноборана* $\text{CH}_3\text{H}_2\text{P} \cdot \text{BH}_3$ [138]. Одна из интересных проблем структуры этой молекулы заключается в том, будет ли наблюдаться наклон группы BH_3 , аналогичный наклону в молекуле $\text{HF}_2\text{P} \cdot \text{BH}_3$. Оказалось возможным определить r_s -структуру. Конформация молекулы характеризуется шахматным расположением групп BH_3 и CH_3 относительно связей P-H :



Этот результат согласуется с расчетами по методу ППДП/2 [181].
Найдены следующие значения наиболее важных длин связей (Å) и валентных углов (град):

$r(\text{P}-\text{C})$	$1,809 \pm 0,006;$	$\angle \text{P}-\text{B}-\text{H}'$	$104,2 \pm 1,0;$
$r(\text{P}-\text{B})$	$1,906 \pm 0,006;$	$\angle \text{P}-\text{C}-\text{H}$	$108,3 \pm 0,4;$
$r(\text{P}-\text{H})$	$1,404 \pm 0,006;$	$\angle \text{P}-\text{C}-\text{H}'$	$111,3 \pm 1,0;$
$\angle \text{H}-\text{P}-\text{H}$	$99,9 \pm 0,4;$	$\angle \text{C}-\text{P}-\text{B}$	$115,7 \pm 0,4.$
$\angle \text{H}-\text{P}-\text{C}$	$103,2 \pm 0,6;$		
$\angle \text{H}-\text{P}-\text{B}$	$116,3 \pm 0,6;$		
$\angle \text{P}-\text{B}-\text{H}$	$102,9 \pm 0,6;$		

В соответствии с этими данными, в молекуле $\text{CH}_3\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$, по-видимому, не наблюдается явно выраженного наклона группы BH_3 , как это было найдено для молекулы $\text{HF}_2\text{P} \cdot \text{BH}_3$. Если принять во внимание экспериментальные ошибки, разница в $1,3^\circ$ между двумя углами $\text{P}-\text{B}-\text{H}$ не может считаться значимой.

Фосфиноборан $\text{H}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ образуется при реакции фосфина с дибораном [444, 538]. Дьюриг, Ли, Каррейра и Одом [232] определили геометрическую конфигурацию его молекулы методом микроволновой спектроскопии. Полная структура была получена путем анализа спектров большого числа изотопозамещенных образцов и характеризуется следующими межъядерными расстояниями (Å) и валентными углами (град);

$r(\text{B}-\text{P})$	$1,937 \pm 0,005;$		
$r(\text{B}-\text{H})$	$1,212 \pm 0,002;$		
$r(\text{P}-\text{H})$	$1,399 \pm 0,003;$		
$\angle \text{P}-\text{B}-\text{H}$	$103,6 \pm 0,2;$	$\angle \text{H}-\text{B}-\text{H}$	$114,6 \pm 0,2;$
$\angle \text{B}-\text{P}-\text{H}$	$116,9 \pm 0,2;$	$\angle \text{H}-\text{P}-\text{H}$	$101,3 \pm 0,2.$

Молекула обладает шахматной конформацией; барьер внутреннего вращения составляет $2,47 \pm 0,05$ ккал/моль.

Длина связи $\text{B}-\text{P}$ — наиболее интересный параметр в комплексах, содержащих связь бор—фосфор. Данные для парообразной фазы (табл. 12) можно дополнить кристаллографическими данными для молекул $(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) (табл. 11) и еще двумя значениями $r(\text{P}-\text{B})$, относящимися к кристаллической фазе:

$r(\text{B}-\text{P})$	$1,93 \pm 0,01 \text{ Å}$	в фосфиноборане [444],
$r(\text{B}-\text{P})$	$1,887 \pm 0,013 \text{ Å}$	в $(\text{NH}_2)_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ [479].

Изменение длины связей P—В в соединениях $(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{VX}_3$ подчиняется закономерности, подобной для комплексов $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{PX}_3$.

Данные для $r(\text{В—P})$ в $\text{N}_3\text{P} \cdot \text{VN}_3$ указывают на то, что в данном случае переход из твердого в парообразное состояние не играет существенной роли. Наше обсуждение будет сосредоточено на данных для парообразной фазы.

Экспериментальные данные по длине связи $r(\text{P—В})$ можно использовать для формулировки различных теорий и гипотез о химической связи и их проверки. Проиллюстрируем это рассмотрением соединений $\text{F}_3\text{P} \cdot \text{VN}_3$ и $\text{NF}_2\text{P} \cdot \text{VN}_3$. В некоторых теориях предполагается, что связь В—P в одном из этих соединений длиннее, в то время как в других — отстаивается противоположное мнение [499]. Однако в пределах ошибки эксперимента значения $r(\text{В—P})$ в обеих молекулах одинаковы. Аналогичное, хотя и более неопределенное, значение $r(\text{В—P})$ найдено для молекулы $\text{F}_3\text{P} \cdot \text{VN}_2\text{VN}_2 \cdot \text{PF}_3$. В молекулах $(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{VN}_3$ и $\text{CH}_3\text{N}_2\text{P} \cdot \text{VN}_3$ длину связи В—P можно также считать одинаковой; связь В—P несколько длиннее в комплексе с PN_3 [538] (табл. 12).

Данные табл. 12 показывают, что с точки зрения длины связи В—P могут образовываться две группы соединений, хотя различие между ними невелико. Такая закономерность согласуется с предсказаниями разных полуэмпирических моделей. В соответствии с теорией отталкивания валентных электронных пар, сильно электроотрицательный атом фтора, соединенный с фосфором, обуславливает укорочение связи В—P. Эта теория, обычно связываемая с именами Сиджвика и Поуэлла [566] и Гиллеспи и Найхолма [279], подробно рассмотрена в книге Гиллеспи [278]. В соответствии с другой точкой зрения, присутствие атома фтора снижает энергию d -орбиталей фосфора, облегчая взаимодействие $d_{\pi-p}$, что проявляется в укорочении связи В—P.

Удивителен тот факт, что более длинная донорно-акцепторная связь проявляется в более стабильном соединении $(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{VN}_3$, а более короткая — в менее стабильном $\text{F}_3\text{P} \cdot \text{VN}_3$. Подробно этот вопрос обсуждается в работе Брайана и Кусковского [138], которые подчеркивают, что обычно используемую корреляцию между длиной связи и стабильностью аддуктов следует применять с осторожностью.

Как уже отмечалось, интересно изучить изменение структуры донорного и акцепторного фрагментов аддуктов по сравнению с молекулами мономеров. Рассмотрим, например, структурные изменения в молекулах PF_3 и $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ при комплексообразовании. Выше было показано, что изменение длины связи В—P согласуется с теорией оттал-

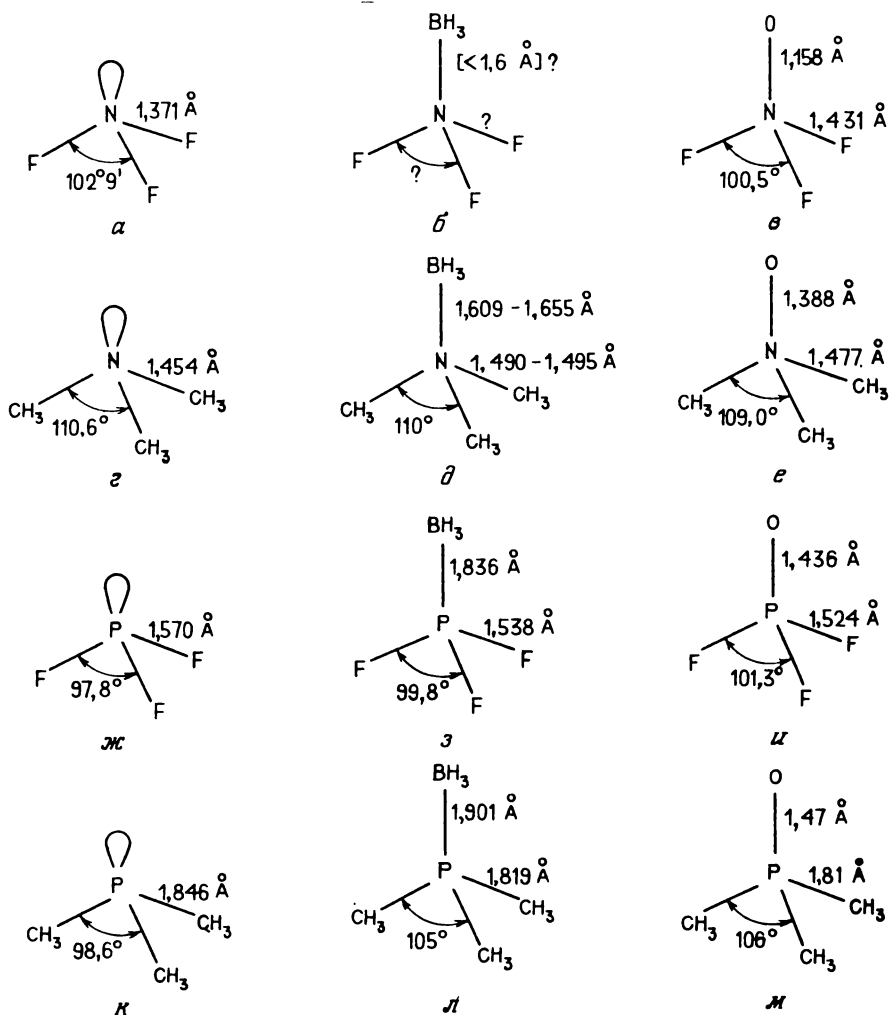


Рис. 9. Геометрические конфигурации молекул NR_3 , $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$, ONR_3 , PR_3 , $\text{R}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ и OPR_3 ($\text{R} = \text{F}$ или CH_3)!

Петля изображает свободную электронную пару. а — по данным [481]; б — еще не изучена; в — по данным [506]; г — по данным [85]; д — по данным [233, 546]; е — по данным [151]; ж — по данным [458]; з — по данным [392]; и — по данным [463]; к — по данным [66]; л — по данным [138]; м — по данным [663].

кивания валентных электронных пар. Изменение конфигурации PF_3 и $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ также следует этой модели. Новые структурные данные [389, 458, 463] по галогенидам фосфора подтвердили обоснованность применения теории отталкивания валентных электронных пар для этой груп-

пы соединений. Показано также, что геометрические параметры фторпроизводных, для которых, как считали ранее, необходимы дополнительные постулаты [278], хорошо согласуются с этой моделью [458].

Конфигурации связей в молекулах $R_3N \cdot BH_3$ и $R_3P \cdot BH_3$ ($R = F$ или CH_3), а также в молекулах NR_3 , PR_3 , ONR_3 и OPR_3 изображены на рис. 9. Если рассматривать электроотрицательность свободной электронной пары как "лиганда" равной нулю, в соединениях фосфора все изменения длин связей и валентных углов соответствуют модели отталкивания валентных электронных пар. Для производных азота такого соответствия не наблюдается. Хотя сравнение некоторых пар молекул, например, трифторид азота – триметиламин или окись трифторамина – окись триметиламина* хорошо согласуется с теорией отталкивания валентных электронных пар, это не имеет места для NF_3 и ONF_3 или $N(CH_3)_3$ и $ON(CH_3)_3$.

Геометрическая конфигурация молекулы окиси трифторамина указывает на интересные свойства связей. По данным электронографического исследования Плато, Хартфорда и Хэдберга [506], четыре лиганда атома азота расположены в вершинах углов почти правильного тетраэдра; молекула имеет симметрию C_{3v} . Межъядерные расстояния в ONF_3 соответствуют пяти ковалентным связям, образованным атомом азота. Что касается геометрии других соединений, содержащих группу NF_3 , то можно ожидать, что связь $B-N$ в молекуле $F_3N \cdot BH_3$ (еще не изученной) будет значительно короче, чем в других комплексах. Однако в настоящее время нельзя сделать окончательного заключения о стабильности этого гипотетического комплекса.

Сопоставление структур триметиламина и триметиламиноборана, а также триметилфосфина и триметилфосфиноборана показывает, что изменения в этих двух парах соединений имеют разный характер. Валентные углы $C-N-C$ в $N(CH_3)_3$ и $(CH_3)_3N \cdot BH_3$ одинаковы, в то время как в $(CH_3)_3P \cdot BH_3$ валентный угол $C-P-C$ значительно больше, чем в $P(CH_3)_3$ (рис. 9). Это согласуется с теорией отталкивания валентных электронных пар, согласно которой отталкивание сильнее на заполненной валентной оболочке, чем на незаполненной. Следовательно, валентные углы при атоме азота (второй период) не будут сильно

* Окись триметиламина – единственное соединение в этом ряду, для которого определение структуры относится к кристаллическому состоянию [151]. Все другие данные соответствуют парообразной фазе (библиографию см. в подписи к рис. 9).

отклоняться от тетраэдрического, тогда как углы при атоме фосфора (третий период) могут легко изменяться. Однако тот факт, что связь C—N длиннее в $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$, чем в $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, а в $(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ короче, чем в $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, не поддается такой простой интерпретации.

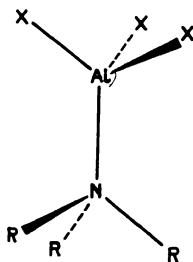
КОМПЛЕКСЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СВЯЗЬ АЛЮМИНИЙ—АЗОТ

Первые сообщения об исследованиях в парообразной фазе геометрии молекул комплексных соединений, содержащих связь алюминий—азот, появились в 1972 г. и с тех пор были опубликованы структуры только следующих четырех соединений:

- аммиакат трихлорида алюминия $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{NH}_3$;
- триметиламинотрихлорид алюминия $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$;
- триметиламиналан $\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$;
- триметиламинотриметилалюминий $(\text{CH}_3)_3\text{Al} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$

(библиографию см. табл. 13). Результаты электронографических исследований суммированы в табл. 13.

Для структурного анализа соединений $\text{X}_3\text{Al} \cdot \text{NR}_3$ типичны следующие предположения:



в целом молекулы обладают симметрией C_{3v} ;

все связи C—H в молекуле имеют одинаковую длину;

метильные группы обладают локальной симметрией C_{3v} , с осью симметрии, совпадающей со связями Al—C или N—C;

угол вращения вокруг связей Al—C или N—C таков, что связи C—H имеют шахматное расположение относительно связи Al—N.

Обычно при уточнении параметров по методу наименьших квадратов также используют модель, в которой донорные лиганды расположены в шахматном порядке относительно лигандов акцепторной группы. Такой выбор конформации молекул основан частично на дан-

Таблица 13

Геометрические конфигурации^а молекул алюминий-азотных комплексов в паробразной фазе, определенные электронографическим методом

$\text{AlX}_3 \cdot \text{NR}_3$	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ [314]	$\text{AlCl}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ [43]	$\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ [42]	$\text{Al}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ [52]
$r(\text{Al}-\text{N}), \text{Å}$	$1,996 \pm 0,019$	$1,945 \pm 0,035$	$2,063 \pm 0,008$	$2,099 \pm 0,010$
$r(\text{Al}-\text{X}), \text{Å}$	$2,100 \pm 0,005$	$2,121 \pm 0,004$	$1,560 \pm 0,011$	$1,987 \pm 0,005$
$\angle \text{X}-\text{Al}-\text{X}, \text{град}$	$116,3_5 \pm 0,4$	$(113,6)^б$	$(114,1)^б$	$(115,6)^б$
$\angle \text{X}-\text{Al}-\text{N}, \text{град}$	$(101,0)^б$	$104,9 \pm 0,7$	$104,3 \pm 1,1$	$102,3 \pm 0,3$
$r(\text{C}-\text{N}), \text{Å}$		$1,516 \pm 0,012$	$1,476 \pm 0,003$	$1,474 \pm 0,003$
$\angle \text{C}-\text{N}-\text{Al}, \text{град}$		$112,6 \pm 1,5$	$109,0 \pm 0,3$	$109,3 \pm 0,4$

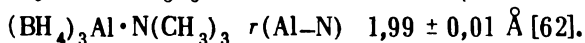
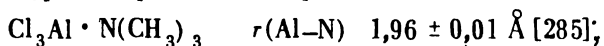
^а Параметры r_a .

^б Рассчитано из значения другого угла в предположении симметрии C_{3v} .

ных о структурах аналогичных молекул и частично непосредственно на результатах структурного анализа, поскольку шахматная форма лучше согласуется с экспериментальными данными, чем заслоненная. Например, заслоненную конформацию для триметиламинотрихлорида алюминия можно исключить на основе сопоставления теоретического и экспериментально полученного в электронографическом исследовании радиальных распределений [43]. Значительно труднее получить информацию о молекулярной конформации этих комплексных соединений, если лигандом является атом водорода, так как вклад пар атомов, включающих водород, в интенсивность электронного рассеяния относительно небольшой.

Поскольку соответствующие средние амплитуды колебаний особенно велики для связей, содержащих атомы водорода, конформационный анализ еще более затруднен. Например, в исследовании Альменнингена, Гундерсен, Хаугена и Холанда [42] было найдено, что заслоненная форма лучше согласуется с экспериментальными данными, чем шахматная, однако в этом случае валентный угол N—Al—H становится нереально малым и модель была отброшена. Аммиакат трихлорида алюминия обладает шахматной конформацией; барьер вращения при переходе из шахматной формы в заслоненную, согласно расчета по методу ППДП/2 [316], составляет 2,11 ккал/моль.

Для дополнения данных по величинам $r(\text{Al}-\text{N})$, полученным в пареобразной фазе (табл. 13), ниже приведены результаты двух рентгеноструктурных определений в кристаллической фазе*



Как и ожидалось, связь Al—N укорачивается с увеличением электроотрицательности лиганда (X) при атоме алюминия. С другой стороны, возрастание электроотрицательности лиганда (R) при атоме азота сопровождается удлинением связи Al—N. Эти явления связаны с увеличением акцепторной способности фрагмента X_3Al и снижением донорной способности фрагмента NR_3 соответственно [42]. Аналогичное наблю-

* Аналогичные соединения были исследованы советскими авторами: $\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (трибутиламиналан), $r(\text{Al}-\text{N}) = 1,98 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ (трипропиламиналан), $r(\text{Al}-\text{N}) = 1,96 \pm 0,05 \text{ \AA}$ [Семенов К.Н., Лобковский Э.Б., Булычев Б.М., Доросинский А.Л., ЖНХ, 16, 1740 (1971)]; $(\text{BH}_4)_3\text{Al} \cdot \text{NH}_3$ (моноаммиакат борогидрида алюминия), $r(\text{Al}-\text{N}) = 1,97 \pm 0,02 \text{ \AA}$ [Лобковский Э.Б., Доросинский А.Л., Семенов К.Н., Журн. структ. хим., 15, 70 (1974)]. — Приж. ред.

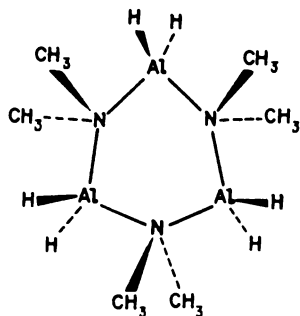
дение сделано Стакки [609]. Разумеется, сильные донорные и акцепторные свойства отдельных фрагментов влияют на геометрию всей молекулы. Например, в $\text{Cl}_3\text{Al}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$ связь $\text{Al}-\text{N}$ длиннее, чем в $\text{Cl}_3\text{Al}\cdot\text{NH}_3$ или кристаллическом $\text{Cl}_3\text{Al}\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$, из-за усиления донорных свойств; для последнего соединения $r(\text{Al}-\text{Cl}) = 2,094 \text{ \AA}$ [398]. В результате усиления акцепторных свойств связь $\text{C}-\text{N}$, по-видимому, длиннее в $\text{Cl}_3\text{Al}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$, чем в $(\text{CH}_3)_3\text{Al}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$ (ср. табл. 13).

Постепенное удлинение связей между четырехкоординированным алюминием и четырехкоординированным азотом обнаружено [442] в ряду AlN , RAINR , R_2AlNR_2 и R_3AlNR_3 , что иллюстрируется следующими данными:

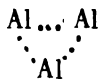
AlN	$r(\text{Al}-\text{N})$	$1,893 \text{ \AA}$ [347];
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{AlNC}_6\text{H}_5]_4$	$r(\text{Al}-\text{N})$	$1,914 \text{ \AA}$ [442];
$[(\text{CH}_3)_2\text{AlNHCH}_3]_2$	$r(\text{Al}-\text{N})$	$1,953 \text{ \AA}$ [284];
$(\text{CH}_3)_3\text{AlN}(\text{CH}_3)_3$	$r(\text{Al}-\text{N})$	$2,10 \text{ \AA}$ [52].

Первые три соединения исследовались рентгенографически в кристаллической фазе.

Результаты рентгеноструктурного исследования в кристаллической фазе [556] и электронографического исследования в парообразной фазе [555] молекулы пока являются предметом дискуссии. Значения, полу-



ченные для $r(\text{Al}-\text{N})$, $1,93 \text{ \AA}$ [556] и $1,97 \text{ \AA}$ [555], хорошо согласуются с приведенными выше данными. В соответствии с расчетами по методу ППДП/2, сильное взаимодействие связей в треугольнике



может играть важную роль в стабилизации предпочтительной конформации этого соединения [503].

Интересно сопоставить данные, полученные для $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ в кристаллической и парообразной фазах; они хорошо согласуются как относительно формы, так и большинства геометрических параметров молекулы. Например, среднее значение $r(\text{Al}-\text{Cl})$, определенное для кристалла, 2,123 Å [285] совпадает с полученным электронографически (табл. 13). Однако при более тщательном сопоставлении все же остается некоторая неопределенность в том случае, когда разница между кристаллографически неэквивалентными параметрами больше, чем отклонение их среднего значения от данных для парообразной фазы (например, для валентных углов $\text{C}-\text{N}-\text{C}$).

Что касается геометрии донора и акцептора по сравнению со структурами соответствующих свободных молекул, то здесь вновь наблюдаются небольшие деформации донорных фрагментов и большие изменения акцепторных фрагментов (см. табл. 5, 7 и 13). Это явление можно объяснить следующим образом. При комплексообразовании свободная электронная пара донора притягивается акцептором и ее взаимодействие со связывающими электронными парами донора ослабляется. Это ведет к увеличению валентных углов между донорными лигандами. С другой стороны, образующаяся координационная связь отталкивает связывающие электронные пары акцептора, что проявляется в уменьшении валентных углов между акцепторными лигандами. Еще одно следствие комплексообразования — появление новых несвязывающих взаимодействий, которые стремятся уменьшить валентные углы как в донорном, так и в акцепторном фрагментах. Таким образом, изменения при комплексообразовании действуют в направлении уменьшения валентных углов акцептора и геометрия из плоской или почти плоской переходит в пирамидальную. Не так легко предсказать изменение конфигурации связей донора, поскольку оно является результатом двух описанных конкурирующих эффектов. Вышесказанное иллюстрируется рис. 10.

Сопоставление геометрических конфигураций свободных и комплексных молекул имеет значение также при рассмотрении структуры мономерного AlCl_3 . Трудно ожидать, что валентный угол в AlCl_3 будет меньше угла $\text{Cl}-\text{Al}-\text{Cl}$ в комплексном хлориде алюминия.

Поскольку обсуждается равновесная или по крайней мере средняя структура AlCl_3 , для определения конфигурации атома алюминия в $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{NH}_3$ интересно иметь межъядерные расстояния в терминах

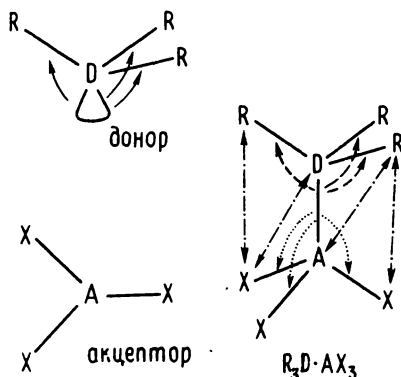


Рис. 10. Изменение геометрии молекулы при образовании комплекса с переносом заряда.

Слева: сильное отталкивание от неподеленной электронной пары в направлении связей. Справа: — — слабое отталкивание от связи D—A в направлении связей D—R, ···· отталкивание от связи D—A в направлении связей A—X, —· — отталкивание непосредственно не связанных атомов.

структуры r_α . Такой расчет был сделан при использовании величин

$$K = \frac{[\langle (\Delta x)^2 \rangle + \langle (\Delta y)^2 \rangle]}{2r}$$

из работы [196] и пренебрежении членом δr в выражении

$$r_\alpha \approx r_a + l^2/r - \delta r - K.$$

Получены следующие значения (температура сопла испарителя в электронографическом эксперименте составляла 522 K):

Пара атомов	r_a , Å	K , Å	r_α , Å
Al—Cl	2,100	0,006	2,096
Cl...Cl	3,569	0,002	3,572
Al—N	1,996	0,004	1,994
Cl...N	3,165	0,005	3,173

Соответствующий средний угол $\angle_{\alpha} \text{Cl}-\text{Al}-\text{Cl} = 116,9^\circ$. Плоскопирамидальная конфигурация фрагмента Cl_3Al в комплексе предполагает также плоскую среднюю структуру или небольшое отклонение от плоскостности для свободного AlCl_3 [316].

Наряду с изменениями геометрии молекул интересно исследовать влияние комплексообразования на силовые поля молекул и колебания. Подобные исследования были начаты для некоторых простых моделей [189], включая $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{NH}_3$ [196, 313].

Геометрическая конфигурация донорного (акцепторного) фрагмента в комплексе с переносом заряда будет промежуточной между конфигурациями мономерной молекулы и соответствующего положительного (отрицательного) иона [42]. На рис. 11 показаны эти соотношения для некоторых комплексов, содержащих связь алюминий–азот (по данным [52, 314]). Степень переноса заряда также представляет интерес для аддуктов и, согласно расчетам, составляет 0,38, 0,19 и 0,47 для $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{NH}_3$ [316], $\text{PH}_3 \cdot \text{BH}_3$ и $\text{HF}_2\text{P} \cdot \text{BH}_3$ [394] и $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ [60] соответственно.

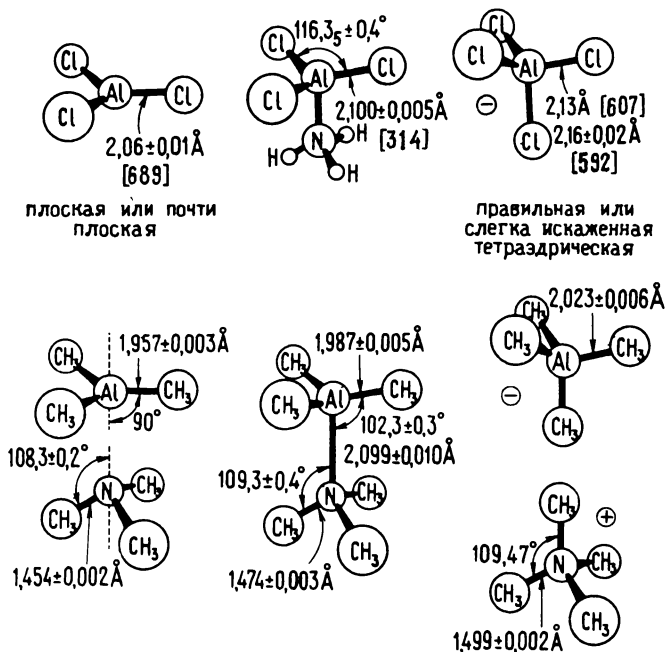


Рис. 11. Сопоставление геометрических конфигураций изолированных молекул, ионов и комплексов с переносом заряда (см. текст).

НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ДАННЫЕ

Дьюриг, Хадженс и Одом [231] выполнили подробное спектроскопическое исследование *триметиларсиноборана* $(\text{CH}_3)_3\text{As} \cdot \text{BH}_3$. Колебательный спектр твердого соединения, полученный при низкой температуре, интерпретировался на основе симметрии C_{3v} . Проанализирован микроволновой спектр четырех изотопозамещенных образцов. В предположении, что $r(\text{C}-\text{H}) = 1,09 \text{ \AA}$, $\angle \text{H}-\text{C}-\text{H} = 107^\circ$, $r(\text{B}-\text{H}) = 1,212 \text{ \AA}$ и $\angle \text{H}-\text{B}-\text{H} = 113,5^\circ$ [для двух последних параметров см. результаты для молекулы $(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$] определены следующие значения:

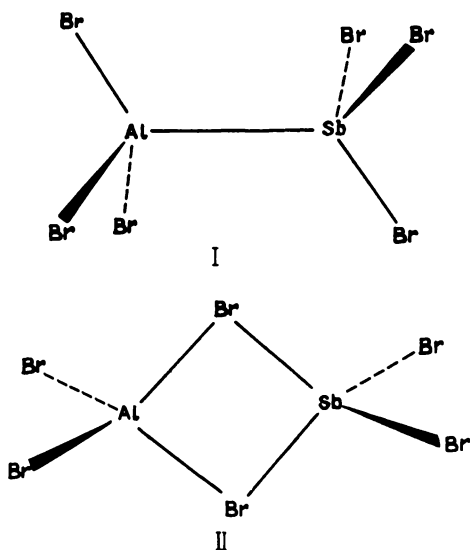
$$r(\text{As}-\text{B}) \quad 2,035 \text{ \AA};$$

$$r(\text{As}-\text{C}) \quad 1,945 \text{ \AA};$$

$$\angle \text{C}-\text{As}-\text{C} \quad 105^\circ.$$

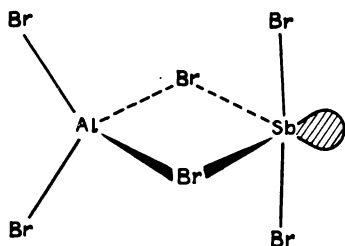
Обнаружено, что длина связи $\text{As}-\text{B}$ ненамного превышает сумму ковалентных радиусов ($2,02 \text{ \AA}$). Угол $\text{C}-\text{As}-\text{C}$ значительно увеличен, а расстояние $\text{As}-\text{C}$ несколько укорочено по сравнению со свободной молекулой триметиларсина $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ [$\angle \text{C}-\text{As}-\text{C} = 96 \pm 3^\circ$ и $r(\text{As}-\text{C}) = 1,959 \pm 0,01 \text{ \AA}$].

Спиридонов и Малкова [597] изучили геометрию молекулы комплекса *трибромида алюминия* с *трибромидом сурьмы* в парообразной фазе методом электронографии. Подробно были рассмотрены две модели:



Хорошее согласие между экспериментальным и теоретическим распределениями получено для модели I. Конфигурация фрагмента SbBr_3 по существу аналогична геометрии изолированной молекулы SbBr_3 [377]. Геометрия фрагмента AlBr_3 ($\angle \text{Br-Al-Br} = 110 \pm 2^\circ$) значительно отличается от плоской конфигурации, принятой для изолированной молекулы AlBr_3 . Найдены следующие длины связей: $r(\text{Al-Sb}) = 2,52 \pm 0,02 \text{ \AA}$ и $r(\text{Al-Br}) = 2,30 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Последнее значение является промежуточным между соответствующими параметрами, определенными в димере бромида алюминия Al_2Br_6 для мостиковой и концевой связей [19].

Согласно теории отталкивания валентных электронных пар, геометрию рассматриваемой молекулы можно представить моделью



приписывая для связей атома сурьмы тригонально-бипирамидальную конфигурацию с неподеленной электронной парой в экваториальном положении. В настоящее время эта модель проверяется по новым экспериментальным данным [585].

Конфигурация связей в аммиакате трихлорида галлия $\text{GaCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ установлена М. Харгиттаи, И. Харгиттаи и В. Спиридоновым [315]. Найдены следующие межъядерные расстояния [параметры r_a (Å)]:

$$r(\text{Ga-Cl}) \quad 2,142 \pm 0,005;$$

$$r(\text{Cl...Cl}) \quad 3,642 \pm 0,010;$$

$$r(\text{Ga-N}) \quad 2,057 \pm 0,011;$$

$$r(\text{Cl...N}) \quad 3,242 \pm 0,012.$$

Соответствующее значение угла $\text{Cl-Ga-Cl} = 116,4^\circ$. Поскольку до сих пор не проведен спектроскопический анализ этого соединения, невозможно рассчитать спектроскопическую поправку*.

Разность значений $r(\text{Ga-Cl})$ и $r(\text{Al-Cl})$ в комплексных соединениях ($\Delta r = 0,042 \text{ \AA}$) ненамного больше разности длин соответствующих концевых связей в Ga_2Cl_6 и Al_2Cl_6 ($0,034 \text{ \AA}$) (см. табл. 24 и 25).

* Имеется в виду расчет величин $K = \frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle + \langle (\Delta y)^2 \rangle}{2r}$ по спектроскопическим данным. — Прим. ред.

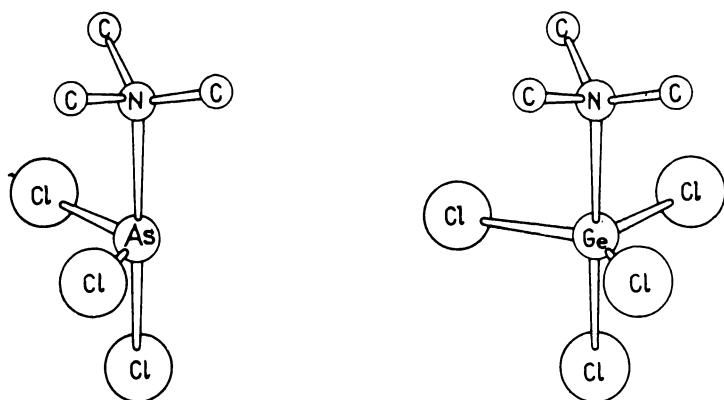


Рис. 12. Геометрические модели молекул $\text{Cl}_3\text{As} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ [665] и $\text{Cl}_4\text{Ge} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ [106] (атомы водорода исключены).

Величина $\Delta r = r(\text{Ga}-\text{N}) - r(\text{Al}-\text{N})$ составляет, однако, $0,06 \text{ \AA}$. Хотя ошибки в определении последних длин связей велики, вывод о том, что связь $\text{Ga}-\text{N}$ сравнительно слабее связи $\text{Al}-\text{N}$, представляется реальным. Это наблюдение, основанное на рассмотрении геометрии молекул, убедительно подтверждается масс-спектрометрическими данными. Обнаружено, что в $\text{Cl}_3\text{Ga} \cdot \text{NH}_3$ связь $\text{Ga}-\text{N}$ более слабая по сравнению со связью $\text{Ga}-\text{Cl}$, чем связь $\text{Al}-\text{N}$ по сравнению со связью $\text{Al}-\text{Cl}$ в $\text{Cl}_3\text{Al} \cdot \text{NH}_3$ [317].

В заключение упомянем о рентгеноструктурном исследовании кристаллических $\text{Cl}_3\text{As} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ [665] и $\text{Cl}_4\text{Ge} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ [106]. Тригонально-бипирамидальные конфигурации (рис. 12), найденные в обоих случаях, хорошо согласуются с моделью отталкивания валентных электронных пар,

Электроненасыщенные молекулы

Структуры молекул, которые будут рассмотрены в данной главе, обычно называют электроненасыщенными в том смысле, что они имеют слишком мало валентных электронов для образования двухэлектронных связей. Для интерпретации этого явления используют концепцию многоцентровых связей. Например, трехцентровые связи включают три перекрывающиеся атомные орбитали, образующие одну связывающую орбиталь с двумя электронами и две разрыхляющие орбитали, не содержащие электронов.

В течение длительного времени электронная и геометрическая структуры электроненасыщенных молекул привлекали большое внимание химиков, занимающихся исследованием структуры молекул. Уже накоплены данные о структурах некоторых классов соединений, например бороводородов, основанные прежде всего на рентгеноструктурных исследованиях кристаллической фазы (см., например, монографию [415]). Для других классов соединений, подобных борогидридам металлов, имеющиеся в литературе обсуждения спорных результатов указывают на необходимость дальнейших исследований.

В настоящей главе сделан обзор результатов исследований в паробразной фазе бороводородов, карборанов, борогидридов металлов и некоторых металлалкильных мостиковых структур. Для определения геометрии многих обсуждаемых здесь соединений большое значение имел метод микроволновой спектроскопии. Некоторые преимущества и ограничения этого метода уже упоминались. В связи с исследованием бороводородов и карборанов следует отметить два преимущества метода. Одно из них связано с тем, что бор встречается в виде двух изотопов ^{10}B и ^{11}B , с относительным содержанием 19 и 81% соответственно. Поэтому для изучения паров бороводородов и карборанов методом микроволновой спектроскопии имеется множество различных изотопозамещенных образцов, существующих в достаточных для спектроскопического обнаружения количествах. Другое преимущество — относительная жесткость структур типа "клетки", вследствие чего изменения геометрии изотопозамещенных образцов из-за нулевых колебаний незначительны.

Все же при применении физических методов встречаются разные трудности, которыми объясняется недостаточность структурных данных для бороводородов в парообразной фазе. Трудности обусловлены тем, что некоторые соединения не имеют постоянного дипольного момента и микроволновые спектроскопические исследования невозможны. Кроме того, относительно слабая рассеивающая способность атома водорода затрудняет электронографическое структурное исследование. Сложное строение молекул – еще одна причина возникающих трудностей, хотя среди довольно сложных производных карборана изучено несколько соединений. Небольшие молекулы карборанов исследовались почти исключительно методом микроволновой спектроскопии, тогда как электронография была применена для изучения более сложных молекул карборанов.

Определение структуры борогидридов металлов – нелегкая задача, поскольку часто не известна даже форма молекулы. До сих пор изучено только небольшое число соединений, однако некоторые из них были исследованы повторно для более точного определения или решения спорных вопросов при интерпретации данных. В случае электроненасыщенных соединений часто хорошие результаты дает совместное применение различных физических методов. Ниже рассмотрены исследования небольших молекул карборанов методом ЯМР и микроволновой спектроскопии [488], а также борогидридов металлов методами электронографии и колебательной спектроскопии.

БОРОВОДОРОДЫ

Молекулы простейшего бороводорода BH_3 впервые обнаружены методом масс-спектрометрии в 1964 г. [253, 570]. Общепринято мнение, что эта молекула имеет конфигурацию плоского треугольника (симметрия D_{3h}).

Водородно-мостиковая структура (рис. 13) *диборана* B_2H_6 точно установлена и хорошо известна. Это одна из простейших и, по-видимому, наиболее тщательно изученных электроненасыщенных молекул. Ее геометрия была окончательно установлена путем анализа колебательного спектра, выполненного Прайсом [511, 512], и электронографического исследования Хэдберга и Шомакера [325] после многочисленных обсуждений и повторных исследований (библиографию см. в работах [67, 325]). Хэдберг и Шомакер [325] использовали визуальную методику электронографии, однако результаты их раннего исследования

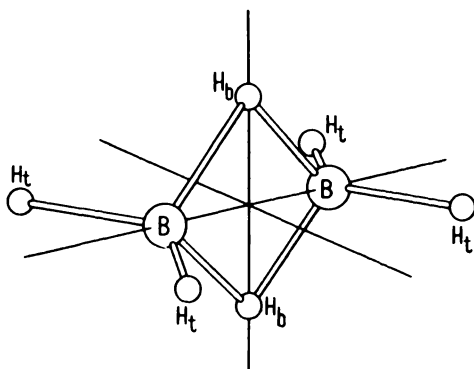


Рис. 13. Геометрическая конфигурация молекулы диборана B_2H_6 .

благополучно выдержали испытание при сравнении с более точным сектор-микрофотометрическим исследованием [67]. Как бы ни были удовлетворительны при сравнении с современными стандартами результаты визуального электронографического исследования, они могут дать информацию только о форме молекулы и межъядерных расстояниях; информацию о внутримолекулярном движении получить нельзя. Бартелл и Кэрролл [67] исследовали внутримолекулярное движение в диборане и влияние изотопного замещения на молекулярную структуру путем одновременного анализа данных, полученных для дейтерированного диборана B_2D_6 . Однако из-за экспериментальных ошибок были получены только частичные результаты.

Определенные Бартеллом и Кэрроллом [67] геометрические параметры имеют ясный физический смысл. Результаты электронографического эксперимента выражены через параметры r_g — значения межъядерных расстояний, усредненные по температуре. Используя эти данные* совместно с эффективной r_0 -структурой из ИК-спектра высокого разрешения [179] (для расстояния B—B параметр r_s), Кучицу [383] нашел среднюю структуру для основного колебательного состояния (r_2). Геометрические параметры B_2H_6 приведены в табл. 14. Межъядерные расстояния, определенные электронографически для B_2D_6 , можно найти в табл. 15.

* Поскольку наблюдаются сильные корреляции между разностью мостикового и концевого расстояний B—H и средними амплитудами колебаний этих связей [67], а также из-за того, что рассчитанные амплитуды [383] незначительно, но определенно выше экспериментальных величин, Кучицу [383] ввел поправки в электронографические значения r_g , прежде чем использовать их при расчете r_2 -структуры.

Таблица 14

Геометрические параметры молекулы B_2H_6 , определенные электронографически и методом ИК-спектроскопии

Параметр	r_g^a	r_0^b	r_z^B
$r(B-H_t), \text{Å}^\Gamma$	$1,196_0 (+0,008, -0,006)$	$1,200_5 \pm 0,0018$	$1,19_2 \pm 0,01$
$r(B-H_b), \text{Å}$	$1,339_3 (+0,002, -0,006)$	$1,320_4 \pm 0,0005$	$1,32_9 \pm 0,005$
$r(B-B), \text{Å}$	$1,775_0 \pm 0,003_5$	$1,762_8 \pm 0,0013$	$1,77_0 \pm 0,005$
$r(B...H_t), \text{Å}$	$2,588_1 \pm 0,009$		
$\angle H_t-B-H_b, \text{град}$		$121,0 \pm 0,3$	$121_8 \pm 3$
$\angle H_b-B-H_b, \text{град}$		$96,2 \pm 0,1$	$96_5 \pm 0,5$

^a Электронография [67].

^b Эффективные параметры, полученные из ИК-спектроскопического исследования [179].

^B Результаты комбинирования электронографических и спектроскопических данных [383].

^Г Здесь и далее H_t — концевой атом водорода, H_b — мостиковый атом водорода.

Таблица 15

Параметры межъядерных расстояний $r_g (\text{Å})$ молекулы B_2D_6 , определенные электронографически [67]

$r(B-D_t)$	$1,198_0 (+0,006, -0,005)$
$r(B-D_b)$	$1,333_5 (+0,002, -0,004)$
$r(B-B)$	$1,771_2 \pm 0,003_5$
$r(B...D_t)$	$2,572_3 \pm 0,008$

Средние амплитуды колебаний, определенные для диборана [67], следует рассмотреть более подробно. Кривые радиального распределения, определенные электронографически, приведены на рис. 14. Пики, отнесенные к межъядерным расстояниям, содержащим атом водорода, для V_2H_6 ниже и шире, чем соответствующие пики для V_2D_6 . Как отметили Бартелл и Кэрролл [67], это является следствием нулевых колебаний. Атомы водорода легче атомов дейтерия, поэтому соответствующие частоты и энергии нулевых колебаний выше, а амплитуды больше.

Внутримолекулярное движение ядер в диборане характеризуется амплитудами колебаний мостиковых связей (l_b), которые больше амплитуд колебаний концевых связей (l_t). Таким образом, более длинные мостиковые связи слабее коротких концевых связей. Отношение амплитуд колебаний для V_2H_6 и V_2D_6 одинаково: $l_b/l_t = 1,17 \pm 0,06$ и $1,18 \pm 0,05$ соответственно. Бартелл и Кэрролл [67] предложили объяснить эти величины при помощи правила Беджера [61], который установил соотношение

$$k = 1,86 \cdot 10^5 (r - d_{ij})^{-3}$$

между силовой постоянной k и длиной связи r ; $d_{ij} = 0,34 \text{ \AA}$ для связей В-Н. Используя выражение, связывающее амплитуду нулевых колебаний с силовой постоянной

$$l = (16\pi^2 \mu k / h^2)^{-1/4},$$

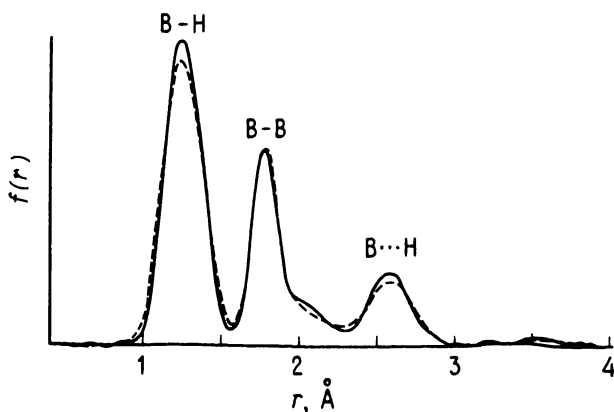


Рис. 14. Кривые радиального распределения, полученные из электронографических данных, для V_2H_6 (---) и V_2D_6 (—) [67].

которое справедливо для двухатомных молекул с приведенной массой μ , можно получить соотношение

$$l_b/l_t = \left(\frac{r_b - 0,34}{r_t + 0,34} \right)^{3/4},$$

дающее значение $1,12 \pm 0,01$ как для B_2H_6 , так и для B_2D_6 . Соответствие между значениями, полученными экспериментально и оцененными выше, подтверждает наличие разности значений l_b и l_t , найденных для диборана. Оценка Сивина и Визи [200] привела к несколько меньшим значениям отношения l_b/l_t : 1,03 для B_2H_{10} и 1,04 для B_2D_6 .

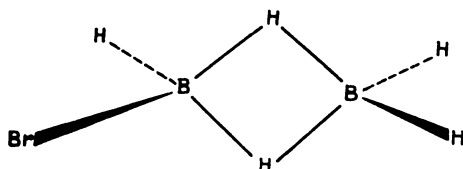
Полученные экспериментально и оцененные амплитуды колебаний по данным двух независимых исследований приведены в табл. 16.

В заключение сошлемся на более позднюю обзорную статью по диборану Лонга [419], в которой также суммированы расчеты и теоретические исследования.

Таблица 16

Средние амплитуды колебаний (Å) молекул B_2H_6 и B_2D_6 , определенные электронографически (ЭГ) и рассчитанные из спектроскопических (СП) данных

	ЭГ		СП			
	25° С [67]	0 К [383]	298 К [383]	0 К [200]	298 К [200]	
B_2H_6						
$B-H_t$	0,073 ₄ ± 0,006	0,084 ₅	0,084 ₅	0,0919	0,0920	
$B-H_b$	0,085 ₇ ± 0,009	0,101 ₅	0,101 ₅	0,0950	0,0951	
$B-B$	0,060 ₈ ± 0,002	0,059 ₉	0,061 ₁	0,0565	0,0573	
$B...H_t$	0,117 ₈ ± 0,005	0,129 ₁	0,122 ₇	0,1264	0,1332	
B_2D_6						
$B-D_t$	0,064 ₃ ± 0,005	0,072 ₃	0,072 ₃	0,0786	0,0787	
$B-D_b$	0,075 ₆ ± 0,006	0,086 ₈	0,087 ₁	0,0815	0,0818	
$B-B$	0,059 ₅ ± 0,002	0,059 ₄	0,060 ₈	0,0560	0,0570	
$B...D_t$	0,104 ₃ ± 0,005	0,106 ₄	0,117 ₇	0,1091	0,1202	

Первое структурное исследование бромдидборана B_2H_5Br 

выполнено Корнуэлом [167] методом микроволновой спектроскопии. Современный вариант этой же методики использован Фергюсоном и Корнуэлом [254] для более подробного анализа. Одна из интересных особенностей этого исследования заключается в двух независимых определениях $r(B-B)$, $r(B-Br)$ и $\angle B-B-Br$ в терминах r_s -структуры при помощи метода изотопного замещения. Два набора параметров идентичны в пределах оцененной ошибки:

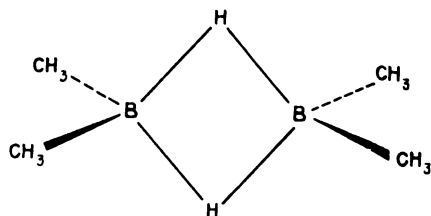
	Данные, основанные на исследовании $^{11}B_2H_5^81Br$	Данные, основанные на исследовании $^{10}B_2H_5^81Br$	Средние значения
$r_s(B-B)$, Å	$1,773_8 \pm 0,002_8$	$1,771_3 \pm 0,002_7$	$1,773 \pm 0,003$
$r_s(B-Br)$, Å	$1,927_9 \pm 0,006_3$	$1,931_5 \pm 0,004_9$	$1,930 \pm 0,005$
$\angle B-B-Br$, град	$121,47 \pm 0,33$	$121,30 \pm 0,25$	$121,4 \pm 0,3$

В дополнение к приведенным параметрам найдено расстояние между двумя мостиковыми атомами водорода ($1,954 \pm 0,002$ Å). Однако определить другие параметры оказалось невозможным из-за отсутствия большего числа независимых данных. Было установлено только, что полученные электронографически значения $r(B-H_t)$ и $\angle B-B-H_t$ для дидборана [67] согласуются с экспериментальными значениями моментов инерции для бромдидборана. Фергюсон и Корнуэлл [254] оценили поправки перехода от параметров $r_s(B-B)$ и $r_0(H_b \dots H_b)$ к параметрам r_z . Эти оценки основаны на сопоставлении геометрических конфигураций молекул бромдидборана и дидборана. Целью такого анализа было сравнить структуры, найденные электронографически для B_2H_6 и методом микроволновой спектроскопии для B_2H_5Br . Наиболее реалистичный путь сравнения заключается в сопоставлении результатов в терминах r_z -структуры, для которой эффекты молекулярных колебаний минимальны. Параметры r_z для дидборана приведены в табл. 14; для B_2H_5Br получены следующие исправленные значения:

$r_z(\text{B}-\text{B})$	$1,773 \pm 0,015 \text{ \AA};$
$r_z(\text{H}_b \dots \text{H}_b)$	$1,99_2 \pm 0,02_6 \text{ \AA}.$

Как можно видеть из данных по r_z , при замещении концевого атома водорода на бром межъядерные расстояния B—B и $\text{H}_b \dots \text{H}_b$ изменяются незначительно. Аналогично невелико изменение длины связи C—C в этилене и его производных [254]. Имеющиеся микроволновые спектроскопические данные допускают интерпретацию, в соответствии с которой в $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$ мостиковые атомы водорода неэквидистантны атомам бора или что мостиковые атомы водорода и атомы бора некопланарны.

Геометрия молекулы *тетраметилдидборана* $(\text{CH}_3)_2\text{BH}_2\text{B}(\text{CH}_3)_2$ изучена электронографически Кэрролом и Бартеллом [152]; ее форма аналогична молекуле дидборана:



Значение $r_{\text{B}}(\text{B}-\text{C}) = 1,590 \pm 0,003 \text{ \AA}$ несколько больше, чем в $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ (табл. 4). В тетраметилдидборане связь B—B ($1,840 \pm 0,010 \text{ \AA}$) значительно длиннее, чем в дидборане (табл. 14). Применимость различных теоретических концепций химической связи обсуждена Кэрролом и Бартеллом [152] при сопоставлении структур дидборана и его производных со структурами углеводородов.

Используя визуальную методику электронографии, Хэдберг и Стосик [326] подтвердили, что в *аминодидборане* $\text{H}_2\text{NB}_2\text{H}_5$ и *N, N-диметиламинодидборане* $(\text{CH}_3)_2\text{NB}_2\text{H}_5$ заместитель занимает положение одного или двух мостиковых атомов водорода. Конфигурация молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{NB}_2\text{H}_5$ изображена на рис. 15. Для молекулы $\text{H}_2\text{NB}_2\text{H}_5$ в предположении симметрии C_{2v} и при $r(\text{N}-\text{H}) = 1,02 \text{ \AA}$, $r(\text{B}-\text{H}_b) = 1,35 \text{ \AA}$, $\angle \text{H}-\text{N}-\text{H} = 109,5^\circ$ и $\angle \text{H}-\text{B}-\text{H} = 120^\circ$ найдены следующие значения длин связей (\AA) и валентных углов (град):

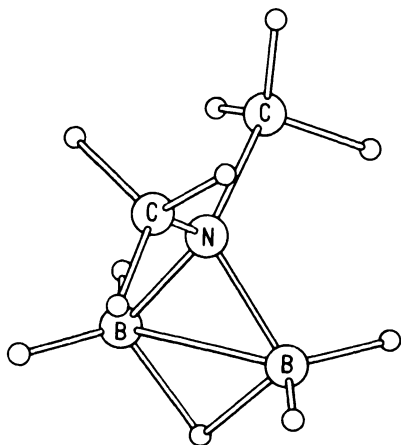


Рис. 15. Геометрическая конфигурация молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{NB}_2\text{H}_5$.

$$r(\text{B}-\text{N}) \quad 1,50_4 \pm 0,02_6;$$

$$r(\text{B}-\text{B}) \quad 1,93 \pm 0,09;$$

$$r(\text{B}-\text{H}_b) \quad 1,15 \pm 0,09;$$

$$\langle \text{B}-\text{N}-\text{B} \quad 76,2 \pm 2,8.$$

Угол ϵ между продолжением связи $\text{B}-\text{B}$ и плоскостью группы BH_2 , по определению увеличивающийся при повороте BH_2 от атома азота, равен $15 \pm 20^\circ$.

Повторное исследование диметильного производного методом микроволновой спектроскопии выполнено Коэном и Бодэ [162]. Их результаты вместе с данными Хэдберга и Стосика [326] приведены в табл. 17. Результаты визуального электронографического исследования

оказались правильными, хотя погрешности, указанные в ранней работе, велики.

Интересно сопоставить геометрию молекул двух аминодиборанов с молекулой диборана. Наблюдаемые изменения можно удовлетворительно объяснить снижением дефицита электронов в $(\text{CH}_3)_2\text{NB}_2\text{H}_5$ по сравнению, скажем, с B_2H_6 . Это проявляется, например, в увеличении относительной прочности связи $\text{B}-\text{N}$ по сравнению со связью $\text{B}-\text{H}_b$ в диборане [326].

Тетраборан B_4H_{10} и *пентаборан* B_5H_9 изучены при помощи визуальной методики электронографии [323, 352]. Конфигурации молекул изображены на рис. 16. Результаты электронографического исследования согласуются с данными рентгеноструктурного анализа кристаллической фазы как для тетраборана [480, 481], так и для пентаборана [228, 229]. Данные по структуре пентаборана также подтверждаются микроволновыми спектроскопическими результатами [338, 339]. Большие погрешности указаны для электронографических данных. В рентгеноструктурных исследованиях особенно плохо определены положения атомов водорода. Принимая все это во внимание, Липскомб [415] предложил следующие значения структурных параметров, которые представляют геометрию, установленную двумя дифракционными методами:

тетраборан: $r(B_1-B_2) = 1,84 \text{ \AA}$; $r(B_1-B_3) = 1,71 \text{ \AA}$;
 $\angle B_2-B_1-B_4 = 98^\circ$; $r(B-H_t) = 1,19 \text{ \AA}$; $r(B_1-H_b) = 1,33 \text{ \AA}$;
 $r(B_2-H_b) = 1,43 \text{ \AA}$.

пентаборан: $r(B-B) = 1,80 \text{ \AA}$ (в основании тетрагональной пирамиды); $r(B-B) = 1,69 \text{ \AA}$ (для других связей B-B).

Микроволновые спектроскопические данные [338] для пентаборана согласуются с геометрической конфигурацией, в которой скелет из атомов бора обладает структурой тетрагональной пирамиды, характеризующейся следующими геометрическими параметрами (нуме-

Таблица 17

Геометрические параметры N, N-диметиламинодиборана
 $(CH_3)_2NB_2H_5$

Параметр	а	б
$r(B-B), \text{ \AA}$	$1,916 \pm 0,004$	$1,92 \pm 0,11$
$r(B-H_t), \text{ \AA}$	$1,191 + 0,010$ $- 0,003$	
$r(B-H_b), \text{ \AA}$	$1,365 \pm 0,006$	
$r(B-N), \text{ \AA}$	$1,544 \pm 0,010$	$1,55_4 \pm 0,02_6$
$r(C-N), \text{ \AA}$	$1,488 \pm 0,010$	$1,48_3 \pm 0,02_9$
$\angle H_t-B-H_t, \text{ град}$	$119,6 \pm 0,5$	
$\angle B-H_b-B, \text{ град}$	$89,1 \pm 0,9$	
$\angle B-N-B, \text{ град}$	$76,8 \pm 1$	$76,4 \pm 5,5$
$\angle C-N-C, \text{ град}$	$110,0 \pm 1$	$111,5 \pm 2,5$
$\angle C-N-B, \text{ град}$		$116,2 \pm 1,0$
$\angle \epsilon, \text{ град}^B$	$16,7 \pm 1$	

а Микроволновая спектроскопия [162].

б Визуальная методика электронографии [326].

в Угол между плоскостью группы BH_2 и плоскостью, перпендикулярной оси симметрии C_{2v} .

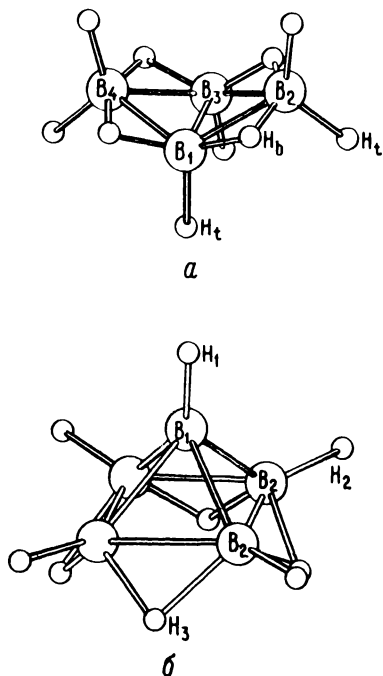


Рис. 16. Геометрические конфигурации молекул тетраборана (а) и пентаборана (б).

Декаборан $B_{10}H_{14}$ — самая большая молекула бороводородов, геометрия которой изучена в парообразной фазе. Электронографическое исследование Вилкова, Матрюкова и Акишина [651] было направлено прежде всего на то, чтобы установить, имеется ли существенное различие между структурами в парообразной и кристаллической фазах, Последняя определена Каспером, Лухтом и Харкером [357]. В основном путем сопоставления различных кривых радиального распределения

рация атомов показана на рис. 16):

$$r(B_1-B_2) = 1,687 \pm 0,005 \text{ \AA};$$

$$r(B_2-B_2) = 1,800 \pm 0,003 \text{ \AA}.$$

Модель молекулы имеет симметрию C_4 или C_{4v} . Действительно, принимая симметрию C_{4v} и $r(B_1-H_1) = r(B_2-H_2) = 1,22 \text{ \AA}$, можно также получить параметры

$$r(B_2-H_3) = 1,35 \pm 0,02 \text{ \AA};$$

$$\angle B_1-B_2-H_2 = 136^\circ 10' \pm 30'.$$

Козн и Боде [161] применили микроволновую спектроскопию для исследования 1-метилпентаборана (9) $1-C_2H_5B_5H_8$ главным образом, чтобы изучить внутримолекулярное движение. Найденные форма молекулы и длины связей показаны на рис. 17. Установлено практически свободное вращение вокруг оси $B-C^*$. Мы вернемся к обсуждению некоторых характерных особенностей пентаборанов при рассмотрении малых карборанов.

* Недавно структура молекулы 1-метилпентаборана(9) изучена электронографически [Wieser J. D., Moody D. C., Huffman J. C., Hilderbrandt R. L., Schaeffer, J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1074 (1975)]. Форма молекулы согласуется с геометрией, найденной микроволновым методом (рис. 17). Для сравнения ниже приведены электронографические данные по длинам связей (параметры r , \AA), указанным на рис. 17: B_1-C $1,595 \pm 0,005$, B_1-B_2 $1,711 \pm 0,002$, B_2-B_2 $1,805 \pm 0,003$ (B_1 — атом бора в вершине, B_2 — атом бора в основании пирамиды). — Прим. ред.

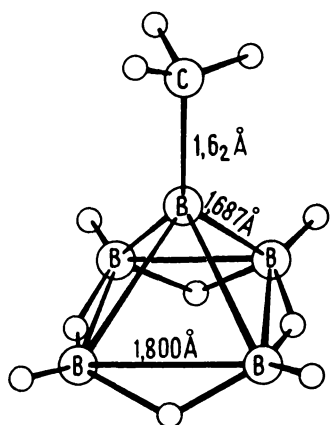


Рис. 17. Геометрическая конфигурация молекулы 1-метилпентаборана(9)-t и длины связей, определенные методом микроволновой спектроскопии [162].

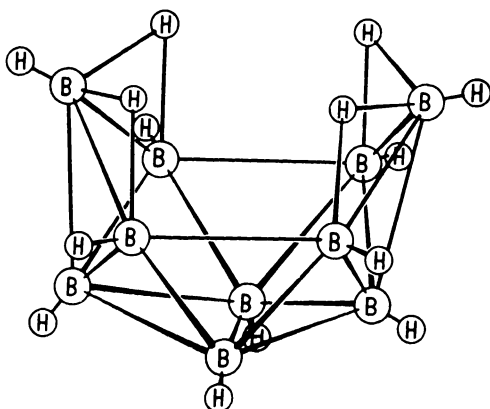


Рис. 18. Декаборан $B_{10}H_{14}$.

найдено, что структуры в двух фазах по существу идентичны в пределах экспериментальной ошибки. Максимумы электронографической кривой радиального распределения соответствуют следующим межъядерным расстояниям (Å), отнесение которых также указано:

- 1,175, $r(B-H)$;
- 1,785, $r(B-B)$;
- 2,81, $r(B \dots H)$, $r(B \dots B)$;
- 3,88, $r(B \dots B)$, $r(B \dots H)$.

Конфигурация молекулы изображена на рис. 18.

КАРБОРАНЫ

Карбораны могут быть получены из бороводородов путем замещения одного или нескольких атомов бора на углерод. Атом углерода изоэлектронен группе B-H или иону B⁻. Впервые синтез карборанов был осуществлен в начале 60-х годов, и с тех пор их структура привлекает большое внимание. Возможно, необычно высокая устойчивость является наиболее важной особенностью химического поведения

карборанов. С точки зрения структуры надо отметить, что атом углерода имеет координационное число больше четырех.

МакНил, Галлахер, Шолер и Бауэр [446] для определения геометрии молекулы *1,5-дикарба-κ-клозо-пентаборан(5)* $1,5\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_5$ использовали метод электронографии. Была подтверждена тригонально-бипирамидальная конфигурация с симметрией D_{3h} . Атомы углерода расположены в аксиальных положениях. Найдены следующие длины связей (Å) и валентные углы (град):

$r(\text{B}-\text{C})$	$1,556 \pm 0,002;$	$\langle \text{B}-\text{C}-\text{B}$	$73,05 \pm 0,01;$
$r(\text{B}-\text{B})$	$1,853 \pm 0,002;$	$\langle \text{C}-\text{B}-\text{B}$	$53,48 \pm 0,01;$
$r(\text{C}-\text{H})$	$1,071 \pm 0,007;$	$\langle \text{C}-\text{B}-\text{C}$	$93,16 \pm 0,01.$
$r(\text{B}-\text{H})$	$1,183 \pm 0,006;$		

Расстояние от атома углерода в вершине до плоскости, в которой расположены три атома бора, составляет $1,131 \text{ \AA}$.

Синтез *2-карбагексаборана(9)* CB_5H_9 описан Данксом и Готорном [230], которые изучили также ЯМР-спектр. Установлено, что молекула имеет две пары эквивалентных атомов бора, три мостиковых атома водорода и атом бора в вершине. Соответствующая конфигурация пентагональной пирамиды изображена на рис. 19. Микроволновой спектр CB_5H_9 проанализирован Чунгом и Бодэ [154]. Для образца с естественным содержанием изотопов определены следующие межъядерные расстояния $\text{B}-\text{B}$ (Å):

$r(\text{B}_3-\text{B}_4)$	$1,759;$
$r(\text{B}_4-\text{B}_5)$	$1,830;$
$r(\text{B}_1-\text{B}_3)$	$1,782;$
$r(\text{B}_1-\text{B}_4)$	$1,781.$

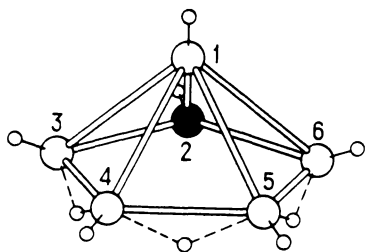


Рис. 19. 2-Карбагексаборан(9) [230].

Погрешность равна или немного больше $0,007 \text{ \AA}$. Микроволновой спектр полностью соответствует конфигурации, предложенной Данксом и Готорном

[230]. Для определения положения атома углерода необходимы дополнительные предположения о положении атомов водорода. Однако координаты атома углерода зависят от выбора этих допущений. Изо-

точное замещение атома углерода представляет экспериментальное решение проблемы. Для определения положения атома углерода был выполнен расчет по методу ППДП/2 при заданном положении атомов водорода. Результаты оказались нечувствительны к разумным изменениям в положениях атомов водорода; получены следующие значения параметров:

$r(\text{C}-\text{B}_1)$	1,713 Å;
$r(\text{C}-\text{B}_3)$	1,530 Å;
$\langle \text{H}-\text{C}-\text{B}_1$	130°.

Анализ ЯМР-спектра 2,3-дикарба-клозо-гексаборана(6) $2,3\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ оказался полезным также для определения формы и симметрии моле-

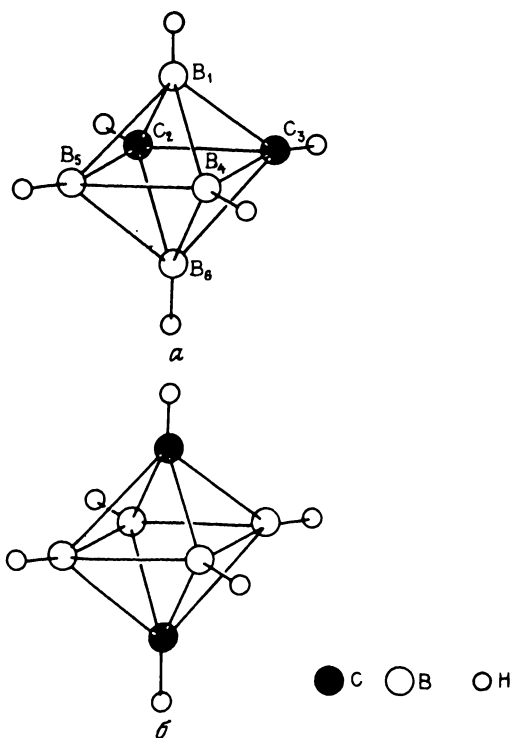


Рис. 20. 2,3-Дикарба-клозо-гексаборан(6) $2,3\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ [92] (а) и 1,6-дикарба-клозо-гексаборан(6) $1,6\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ [433] (б).

кулы [560]. Геометрия молекулы подробно определена в микроволновом спектроскопическом исследовании [91]. Геометрическая конфигурация и нумерация положений атомов изображены на рис. 20,а. С использованием тринадцати изотопозамещенных образцов определены межъядерные расстояния (Å):

$$\begin{array}{ll} r(\text{C}_2\text{--C}_3) & 1,540 \pm 0,005; & r(\text{B}_1\text{--B}_4) & 1,721 \pm 0,015; \\ r(\text{B}_4\text{--C}_3) & 1,605 \pm 0,005; & r(\text{B}_4\text{--B}_5) & 1,752 \pm 0,005; \\ r(\text{B}_1\text{--C}_2) & 1,627 \pm 0,015; & r(\text{C}_2\text{--B}_4) & 2,297 \pm 0,005; \\ & & r(\text{B}_1\text{--B}_6) & 2,434 \pm 0,005. \end{array}$$

Подобно 1,5-дикарба-κ-клозо-пентаборану(5), 1,6-дикарба-κ-клозо-гексаборан(6) $1,6\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ не имеет постоянного дипольного момента и поэтому не может быть исследован методом микроволновой спектроскопии. Геометрия молекулы $1,6\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ недавно установлена в двух независимых электронографических исследованиях [433, 446]. Электронографические данные, которые согласуются с ЯМР- и ИК-спектрами [560], отвечают тетрагонально-бипирамидальной конфигурации с симметрией D_{4h} (рис. 20,б). Ниже приведены межъядерные расстояния (Å), полученные в двух исследованиях:

	Мастрюков и др.[433]	МакНил и др. [446]
$r(\text{B--C})$	$1,635 \pm 0,004$	$1,633 \pm 0,004$
$r(\text{B--B})$	$1,725 \pm 0,012$	$1,720 \pm 0,004$
$r(\text{B--H})$	$1,15 \pm 0,03$	$1,244 \pm 0,012$
$r(\text{C--H})$	1,11 (принято)	$1,103 \pm 0,004$

Валентные углы (град) определены МакНилом, Галлахером, Шолером и Бауэром [446]:

$$\begin{array}{ll} \text{B}_2\text{--C--B}_3 & 63,55 \pm 0,02; \\ \text{C--B--B} & 58,22 \pm 0,02; \\ \text{C--B--C} & 83,73 \pm 0,02; \\ \text{B}_2\text{--C--B}_4 & 96,26 \pm 0,02. \end{array}$$

Здесь вновь, как и в случае 1,5- $C_2B_3H_5$, погрешности, указанные для валентных углов, по-видимому, нереально малы. Расстояние от атома углерода, находящегося в вершине, до плоскости, в которой расположены четыре атома бора, составляет 1,090 Å.

Микроволновое спектроскопическое исследование 2,3,4,5-тетракарбагексаборана(6) $C_4B_2H_6$ выполнено Пассинским и Бодэ [498]. Установлена пентагонально-пирамидальная структура, показанная на рис. 21, и получены следующие межъядерные расстояния (Å):

$r(C_2-C_3)$	$1,436 \pm 0,008;$
$r(C_3-C_4)$	$1,424 \pm 0,007;$
$r(B_1-C_2)$	$1,709 \pm 0,003;$
$r(B_1-C_3)$	$1,697 \pm 0,015;$
$r(B_6-C_2)$	$1,541 \pm 0,007;$
$r(B_1-B_6)$	$1,886 \pm 0,003.$

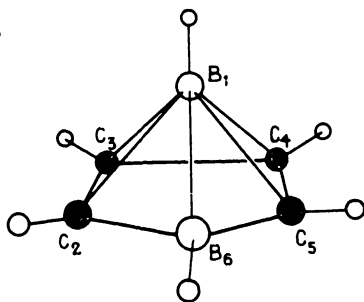


Рис. 21. 2,3,4,5-Тетракарбагексаборан(6) $C_4B_2H_6$.

Для расстояний, включающих атом C_2 , из-за неопределенности выбора знака координаты c этого атома получен также другой набор параметров. Авторы отдают предпочтение приведенным выше значениям. Было отмечено также, что вследствие относительно коротких связей в основании пентагональной пирамиды структура напоминает π -соединения типа циклопентадиенила с атомом бора в вершине. Результаты этого определения согласуются с более ранними исследованиями ЯМР- и ИК-спектров [490].

Хлорпроизводное рассмотренного выше соединения 2-хлор-1,6-дикарбагексаборан(6) $C_2B_4H_5Cl$ имеет постоянный дипольный момент; его микроволновое спектроскопическое исследование выполнено МакКоуном и Бодэ [445]. При помощи образцов, изотопозамещенных по бору, структура определена только частично. Принимая для модели молекулы симметрию C_{2v} , как показано на рис. 22, можно определить геометрические параметры, характеризующие скелет тяжелых атомов. Без применения изотопозамещенных по углероду образцов с использо-

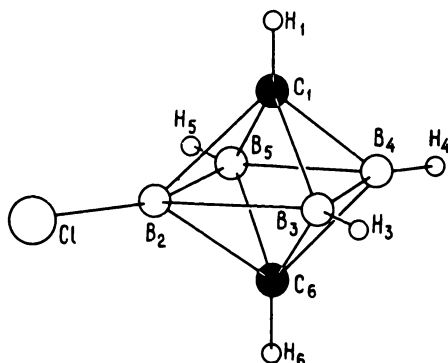


Рис. 22. 2-Хлор-1,6-дикарбагексаборан(6) $C_2B_4H_5Cl$ [445].

ванием различных допущений рассчитаны значения $r(B-C)$. Результаты мало зависят от выбора теоретических предположений. Таким образом были найдены следующие длины связей (Å) и валентные углы (град):

$r(B_2-Cl)$	$1,823 \pm 0,010;$	$r(C_6-B_2)$	$1,59 \pm 0,04;$
$r(B_2-B_3)$	$1,671 \pm 0,010;$	$r(C_6-B_4)$	$1,61 \pm 0,04;$
$r(B_3-B_4)$	$1,702 \pm 0,005;$	$r(C_6-B_3)$	$1,63 \pm 0,04;$
$\langle B_2-B_3-B_4$	$87,7 \pm 0,5;$		
$\langle B_3-B_4-B_5$	$91,0 \pm 0,2;$		
$\langle B_3-B_2-B_5$	$93,6 \pm 0,5.$		

Анализ ЯМР- и ИК-спектров *2,4-дикарбагептаборана(7)* $C_2B_5H_7$ дал ценную информацию о конфигурации молекулы [489], согласно которой молекула не имеет мостиковых атомов водорода и содержит две пары неэквивалентных атомов бора. Была предложена также структура типа "клетки". Однако информацию о положении атомов углерода получить не удалось. Расчет по методу МО [336] показал, что предпочтительна структура, в которой атомы углерода в основании пентагональной пирамиды отделены друг от друга атомом бора. Однако с уверенностью нельзя исключить и другие возможные структуры. Одной из целей микроволнового исследования Бодэ и Пойттера [91] был выбор между структурами, изображенными на рис. 23. Результаты подтвердили правильность предсказания Хоффмана и Липскомба [336]. Найдены следующие длины связей (Å) и валентные углы:

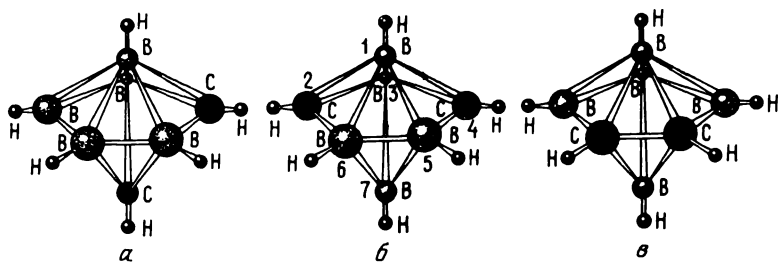


Рис. 23. Три геометрические конфигурации молекулы $C_2B_5H_7$. Модель *б* подтверждена микроволновым спектроскопическим исследованием [91].

$r(C_2-B_6)$	1,5627;	$r(B_5-B_6)$	1,6508;
$r(C_2-B_3)$	1,5455;	$r(B_1-B_5)$	1,8146;
$r(C_2-B_1)$	1,7077;	$r(B_1-B_3)$	1,8177;
$\angle C_2-B_3-C_4$	$99^\circ 52'$;		
$\angle B_3-C_4-B_5$	$116^\circ 51'$;		
$\angle C_4-B_5-B_6$	$103^\circ 13'$;		
$\angle B_1-B_3-B_7$	$79^\circ 42'$.		

Ошибка определения приведена только для угла $C_2-B_3-C_4$ ($\pm 30'$).

Известно, что три изомера *дикарба-κлозо-додекаборана*(12) $C_2B_{10}H_{12}$ отличаются положениями атомов углерода в икосаэдрическом скелете (рис. 24). Геометрия молекул всех трех изомеров в паробразной форме установлена методом электронографии.

Первое исследование *о-карборана* проведено Вилковым, Мاستрюковым, Акишиным и Жигачом [652]. Из-за сложности молекулы полное определение ее геометрии даже не предполагалось. Одна из задач исследования заключалась в установлении относительной ориентации связи углерод-углерод в скелете тяжелых атомов. В то время существовало два противоположных мнения о конфигурации молекулы *о-карборана*. Согласно одному из них, связь C-C дополняет скелет атомов бора декаборана до правильного икосаэдра (рис. 24, *а*) [336, 548]. Другие авторы [685] предполагали структуру, в которой пара атомов углерода соединена со скелетом из атомов бора таким образом, как будто она является этиленовым фрагментом, причем результирующая конфигурация напоминает "корзину" (рис. 25). В первом электроногра-

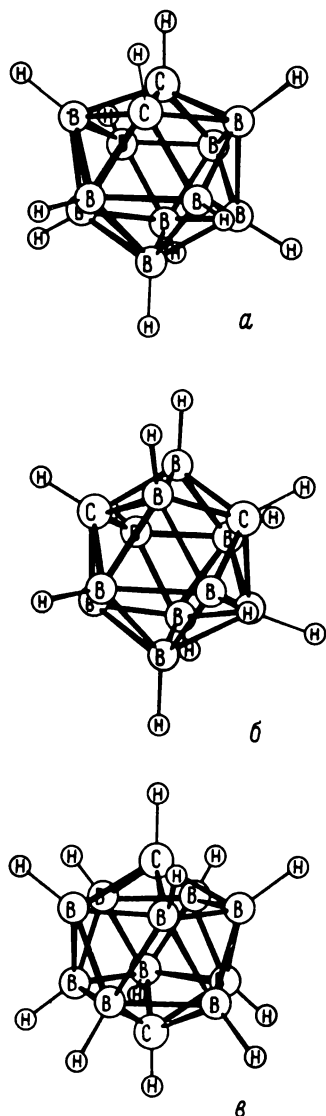


Рис. 24. *a* — 1,2-Дикарбаклозо-додекаборан(12) (*o*-карборан); *b* — 1,7-дикарбаклозо-додекаборан(12) (*ж*-карборан); *c* — 1,12-дикарбаклозо-додекаборан(12) (*п*-карборан) [114].

фическом исследовании *o*-карборана не удалось установить конфигурацию молекулы, поскольку с экспериментальными данными одинаково хорошо согласовались две модели: 1) конфигурация икосаэдра с $r(\text{C}-\text{C}) = 1,68 \text{ \AA}$ и $r(\text{B}-\text{C}) = 1,70 \text{ \AA}$; 2) конфигурация типа "корзины" с $r(\text{C}-\text{C}) = 1,40 \text{ \AA}$ и $r(\text{B}-\text{C}) = 1,60 \text{ \AA}$. Средняя длина связи B—B равна $1,76 \pm 0,01 \text{ \AA}$; установлено, что значение $r(\text{B}-\text{C})$ находится в интервале $1,60-1,70 \text{ \AA}$.

Дальнейшие исследования производных карборана однозначно подтвердили существование икосаэдрической конфигурации. Р. Бон и М. Бон [114] при помощи электронографического метода показали, что это верно и для *o*-карборана. Определенные длины связей приведены в табл. 18. Полученные данные хорошо согласуются с результатами ранней работы. Однако в работе [114] найдено незначительное искажение икосаэдрической конфигурации *o*-карборана; определены также средние амплитуды колебаний.

Структура *C, C'*-диметил-*o*-карборана $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}(\text{CH}_3)_2$ определена электронографически Вилковым и др. [654]. Установлена икосаэдрическая конфигурация; модель молекулы изображена на рис. 26. По длинам связей получены только частичные данные. Лучшее всего соответствовала экспериментальным данным модель, в которой $r(\text{C}-\text{C}) = 1,70 \pm 0,01 \text{ \AA}$ и $r(\text{B}-\text{C}) = 1,75 \pm 0,05 \text{ \AA}$.

При электронографическом исследовании [653] *ж*-карборана (*неокарборана*) была принята икосаэдрическая конфигурация. На основе анализа главным обра-

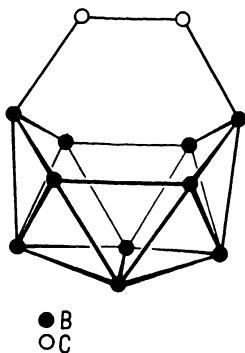


Рис. 25. Конфигурация типа "корзины", первоначально предложенная для *o*-карборана.

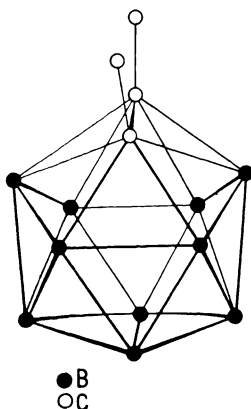


Рис. 26. Бор-углеродный скелет *C,C'*-диметил-*o*-карборана $C_2B_{10}H_{10}(CH_3)_2$.

Таблица 18

Длины связей (значения r_g , Å) в *o*-, *m*- и *n*-карборанах, по данным электронографического исследования [114]

	<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>
$r(C-C)$	$1,653 \pm 0,049$		
$r(B-C)$	$1,711 \pm 0,014$	$1,720 \pm 0,009$	$1,710 \pm 0,011$
$r(B-B)^a$		$1,831 \pm 0,052$	
	$1,802 \pm 0,013$	$1,791 \pm 0,015$	$1,792 \pm 0,007$
	$1,789 \pm 0,009$	$1,817 \pm 0,013$	$1,772 \pm 0,013$
$r(C-H)$	1,15 (принято)	1,15 (принято)	$1,15 \pm 0,09$
$r(B-H)$	1,216 (принято)	1,216 (принято)	$1,216 \pm 0,021$

^a Расстояния B-B следующие (сверху вниз): B_6-B_{11} и B_7-B_{11} в *o*-карборане; B_2-B_3 , B_2-B_6 и B_5-B_6 (и связи B-C, более удаленные от атомов углерода) в *m*-карборане; B_2-B_3 и B_2-B_7 в *n*-карборане. Нумерация положений атомов показана на рис. 24.

зом экспериментальных кривых радиального распределения получены следующие длины связей (Å):

$$r(\text{B}-\text{B}) = r(\text{B}-\text{C}) \quad 1,77_5 \pm 0,01;$$

$$r(\text{B}-\text{H}) \quad 1,21 \pm 0,03.$$

Таким образом, связь B—B в неокарборане длиннее, чем в аналогичных боранах и борорганических соединениях. Позднее это было подтверждено Р. Боном и М. Бон [114] (см. табл. 18).

Билл и Липскомб [87] при рентгеноструктурном исследовании наблюдали значительное искажение икосаэдрической конфигурации кристаллического дибромпроизводного неокарборана. Искажение оказалось особенно сильным вблизи атомов углерода. Установлено, что длина одной из связей B—B составляет $1,89 \pm 0,04 \text{ Å}$. Электронографические данные не согласуются с этой структурой [434].

Электронографическое исследование *B, B'-дидиоднеокарборана* $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{I}_2$ прежде всего должно было установить положение атомов иода [650]. Предположение об икосаэдрической конфигурации подтверждено изучением различных выбранных моделей. Интенсивность рассеяния для смеси, содержащей 9,10-дидиодкарборан-1,7 и 5,12-дидиодкарборан-1,7 в равных количествах, хорошо аппроксимировала экспериментальные данные. Однако не может быть исключено присутствие 2,9-дидиодкарборана-1,7. Используемая выше нумерация атомов поясняется рис. 24

В предположении икосаэдрической конфигурации скелета B_{10}C_2 в *C, C'-дидиоднеокарборане* $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{I}_2$ при помощи метода электронографии найдена длина связи C—I [435] $1,97 \pm 0,02 \text{ Å}$. Однако экспериментальные данные могут быть аппроксимированы только большими значениями $r(\text{C}-\text{I})$, если уточнение параметров проводить на основе модели с искаженным икосаэдрическим скелетом.

В случае больших молекул карборанов наиболее точное электронографическое определение структуры достигнуто для *n-карборана* [114]. Этому способствовала высокая симметрия молекулы. Найденные конфигурации и длины связей представлены на рис. 24 и в табл. 18 соответственно. Искажение икосаэдрического скелета можно представить таким образом, как будто правильный икосаэдр сжат приблизительно на 10% вдоль оси C...C. Бон и Бон [114] объясняли искажение структуры необычно большим углом $\text{H}-\text{B}_2-\text{B}_7$ ($130,0 \pm 1,8^\circ$), который на 8° больше значения, соответствующего правильной структуре.

Ниже будет проведено только сопоставление геометрических параметров в аналогичных молекулах без обсуждения характера связей

в карборанах*. Например, интересно проследить удлинение связей при увеличении координационного числа атомов скелета. Сначала рассмотрим координацию и длины связей атомов углерода. Для четырехкоординированных атомов углерода в $1,5\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_5$ и $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ (табл. 4) значения $r(\text{B}-\text{C})$ составляют 1,556 и 1,578 Å соответственно. В $1,6\text{-C}_2\text{B}_4\text{H}_6$ атомы углерода пятикоординированы и $r(\text{B}-\text{C}) = 1,635$ Å. Длина связи $\text{B}-\text{C}$ в хлорпроизводном этого соединения не известна с достаточной точностью. В молекуле $1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ атомы углерода шестикоординированы и $r(\text{B}-\text{C}) = 1,710$ Å. Мастрюков и др. [433] предложили эмпирическую формулу, связывающую длину связи $\text{B}-\text{C}$ с координационным числом атома углерода n_{C}

$$r(\text{B}-\text{C}) = (1,311 \pm 0,066 n_{\text{C}}) \text{ \AA}.$$

Подобную зависимость, хотя и менее выраженную, можно наблюдать для связей $\text{B}-\text{B}$ (табл. 19). Обсужденные выше данные дополнены результатами рентгеноструктурного анализа кристаллического гексаборана [154]. По-видимому, только длинная связь $\text{B}-\text{B}$ (1,853 Å) в $1,5\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_5$ является исключением. МакНил и др. [446] отметили заметное расхождение данных для этого соединения с данными для аналогичных структур.

Таблица 19

Изменение длины связей $\text{B}-\text{B}$ (Å) при увеличении координационного числа^а

Координационное число атомов бора, участвующих в связи	5,5	5,6	6,6
Пентаборан		1,69	1,80
1-Метилпентаборан		1,69	1,80
Гексаборан	1,60	1,74	1,75–1,80
2-Карбагексаборан(9)		1,76–1,78	1,78–1,83
1,6-Дикарба- <i>κ</i> -клозо-гексаборан(6)	1,72 ₅		
2-Хлор-1,6-дикарбагексаборан(6)	1,70		
2,4-Дикарбагептаборан(7)	1,65	1,81–1,82	

^а Библиографию см. в тексте.

* Здесь следует упомянуть также подробное исследование Уильямса [677] и работы [155, 246, 374], в которых проведены расчеты по методу МО.

Изменение длин связей В–В в больших молекулах карборанов подчиняется определенной закономерности [114]. Значения $r(\text{В–В})$ связей, лежащих ближе к атомам углерода, больше, чем значения более удаленных связей В–В. Это явление объясняется электроотрицательностью атомов углерода, которые оттягивают электроны от соседних атомов [114].

БОРОГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ

В настоящее время методом электронографии изучена геометрия молекул борогидридов бериллия, алюминия и циркония в парообразной фазе. Была предпринята также попытка микроволнового исследования борогидрида бериллия. Структурное определение борогидридов металлов представляет собой сложную задачу из-за характерных особенностей связей в этих соединениях. И здесь вновь оказалось плодотворным сочетание дифракционных методов со спектроскопическими исследованиями, в первую очередь с колебательным анализом. Однако несмотря на повторные исследования, в изученных структурах остался ряд неясностей.

С тех пор как впервые был синтезирован борогидрид бериллия BeV_2H_8 [140] были выдвинуты многочисленные предположения о геометрии его молекулы. Силбиджер и Бауэр [569] выполнили первое электронографическое исследование этого соединения с использованием визуальной методики. На основе положений пяти максимумов и четырех минимумов на электронограмме была предложена модель с линейным скелетом H–В–Ве–В–Н . Остальные шесть атомов водорода образуют искаженный октаэдр вокруг атома бериллия. Это модель I на рис. 27; симметрия D_{3d} или D_{3h} . Однако анализ ИК-спектров и теоретические исследования (библиографию см. в работах [39, 41, 74]) приводят к модели с двумя водородными мостиками (симметрия D_{2d} , модель II на рис. 27). Бауэр [74] установил, что электронографические данные по существу согласуются с моделью II, если выбрать значительно различающиеся валентные углы $\text{H}_b\text{–В–Н}_b$ и $\text{H}_t\text{–В–Н}_t$ и длины связей $r(\text{В–Н}_b)$ и $r(\text{Ве–Н}_b)$. Модель II была общепринята до 1967 г., когда Альменнинген, Гундерсен и Холанд [39, 41] опубликовали результаты нового электронографического исследования, проведенного с применением сектор-микрофотометрической методики. Эта работа показала, что три атома металла находятся в вершинах углов приблизительно правильного треугольника. Такая конфигурация имеет симметрию C_{2v}

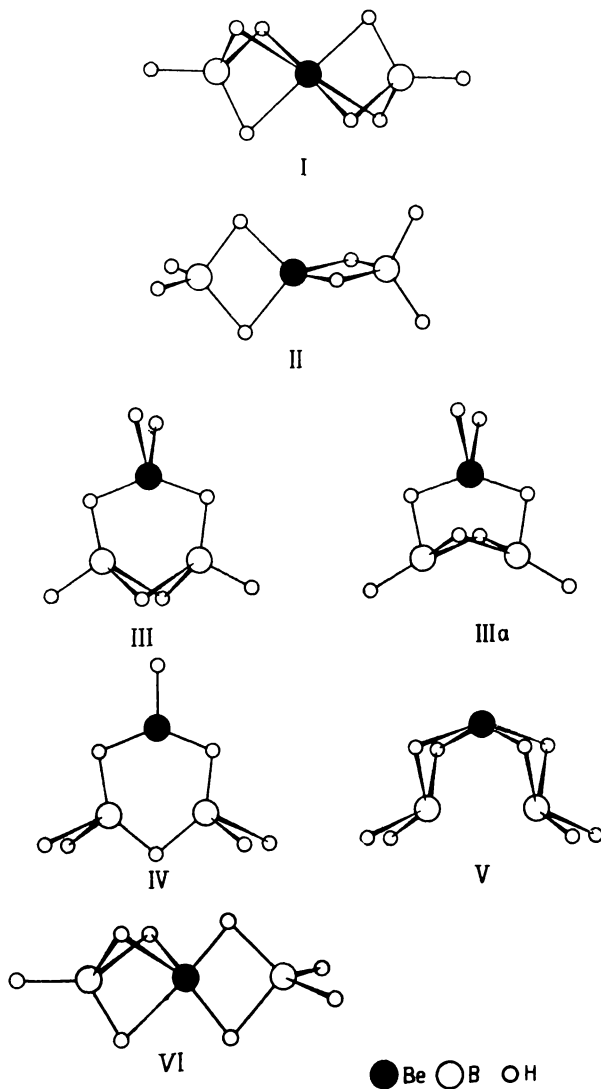
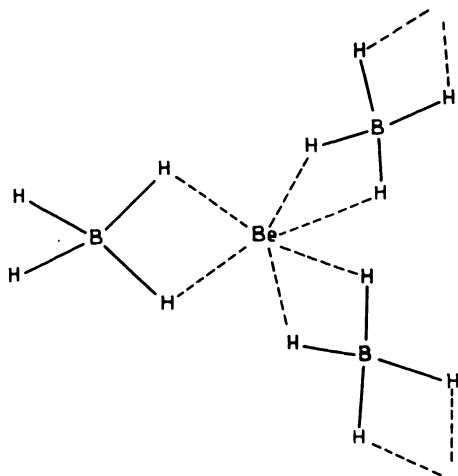


Рис. 27. Модели молекулы борогидрида бериллия BeB_2H_8 .

(модели III или IIIa на рис. 27). Альменнинген, Гундерсен и Холанд [39, 41] исключили не только модель I, но и модель IV (рис. 27), которую предложили Кук и Морган [164] на основе анализа ИК-спектра и масс-спектрометрического исследования. Эти авторы привели доводы

в пользу того, что в молекуле атом бериллия сильно связан, а наличие иона BeV_2H_4^+ , который преобладает в масс-спектре при 70 эВ, указывает на то, что его предшественником является молекула с конфигурацией, соответствующей модели IV. Однако Литцов [418] предположил модели II или III на основе того, что преобладает ион BeV_2H_4^+ по сравнению, например, с BeV_2H_3^+ . Остов этих конфигураций содержит только мостиковые атомы водорода, тогда как модели IV должен соответствовать ион BeV_2H_3^+ .

Более позднее исследование ИК-спектра в парообразной фазе [165, 166] привело к гипотезе о тригональной конфигурации с симметрией C_{2v} (модель V на рис. 27), в которой атом бериллия связан только с мостиковыми атомами водорода. Некоторые особенности спектра можно объяснить присутствием димерных форм. Загрязнение дибораом может влиять на спектр, как это позднее показал Ниблер [473]. Результаты другого исследования ИК-спектра и измерений дипольного момента подтверждают нелинейный скелет $\text{B}-\text{Be}-\text{B}$ [474]. Именно такое расположение атомов показали эксперименты по отклонению молекулярного пучка [695], в которых была установлена полярность изучаемых молекул. Однако попытки получить микроволновой спектр соединения оказались безуспешными [464]. Кроме того, в ряде опытов не удалось воспроизвести результаты предшествующих электронографических измерений, что было необходимо для более подробного структурного анализа [293]. Мариник и Липскомб [431] определили структуру в кристаллической фазе, представляющую спиральный полимер:



Однако эти данные не давали решения проблемы о конфигурации свободных молекул. Действительно, колебательные спектры указывают на значительные структурные изменения при переходе между кристаллической и парообразной фазами [475].

Присутствие димерных форм в парообразной фазе не было обнаружено при тщательном анализе ИК- и КР-спектров [473]. Некоторые особенности и изменение спектров с температурой указывают на возможное присутствие двух конфигураций вместо одной в зависимости от условий эксперимента. Этим можно объяснить различия между распределениями интенсивностей, полученными в разных электронографических экспериментах. Особенно интересны результаты, полученные Ниблером [473] при применении методики матричной изоляции. С использованием матрицы инертного газа пар был охлажден до 20 К; при этом в спектре обнаруживаются значительные изменения. Ниблер пришел к заключению, что в матрице существует только одна конфигурация, тогда как в паре – две. Спектр в матрице согласуется с моделью I (рис. 27), обладающей симметрией C_{3v} .

Одновременно со спектроскопическими экспериментами Ниблера [473] Гундерсен, Л. Хэдберг и К. Хэдберг [289] провели новый электронографический анализ образцов того же приготовления. Полученные результаты не подтвердили точки зрения о том, что молекула имеет треугольный скелет из тяжелых атомов; установлена конфигурация, первоначально предложенная Силбиджером и Бауэром [569]. Данные по рассеянию электронов согласуются с моделью, включающей линейную цепь В–Ве–В с тремя мостиковыми атомами водорода между центральным и концевым атомами. Таким образом, центральный атом шестикоординирован. Модель с линейным скелетом Ве–В–В также не может быть исключена, хотя она представляется менее вероятной. Оказалось невозможным различить модели типа I (рис. 27), обладающие симметрией D_{3d} или C_{3v} . В последнем случае атом бериллия находится не на одинаковых расстояниях от двух атомов бора. В работе [289] для характеристики модели молекулы приведены разности длин связей (Å) и валентных углов (град) и следующие значения главных геометрических параметров, выбранных в качестве средних:

$$r(\text{Ве–В}) = 1,790 \pm 0,015,$$

$$0 \leq \Delta r(\text{Ве–В}) \leq 0,10;$$

$$r(\text{Be}-\text{H}_b) = 1,303 \pm 0,012,$$

$$0 \leq \Delta r(\text{B}-\text{H}_b) \leq 0,12;$$

$$r(\text{B}-\text{H}_t) = 1,16 \pm 0,04,$$

$$\langle \text{H}_b - \text{B} - \text{H}_t = 117,5 \pm 1,2;$$

$$0 \leq \Delta \langle \text{H}_b - \text{B} - \text{H}_t \rangle \leq 10.$$

Сопоставление результатов различных исследований показывает, что используемые образцы приготавливались разными способами. Действительно, ни одна из двух основных типов молекулярных конфигураций, обнаруженных в парообразной фазе, не противоречит полимерной структуре, найденной для кристаллической фазы [431].

Результаты расчетов *ab initio* [432] свидетельствуют в пользу трех структур – II, VI и I (рис. 27) – и предполагают существование в парообразной фазе двух или трех конформеров. Такие же выводы сделаны Олриксом [9].

В общем структура молекулы борогидрида бериллия является типично электрононенасыщенной и представляет собой редкий пример образования трех водородных мостиков между двумя атомами. Другая интересная особенность модели с симметрией C_{3v} – асимметричное положение атома бериллия между двумя атомами бора. Однако ни одна из этих особенностей не является уникальной в стереохимии бора. Так, в молекуле *бис*-(циклопентадиенил)бериллия, имеющей симметрию C_{5v} , атом бериллия ближе к одному из колец, чем к другому, на 0,43 Å. Согласно Ниблеру [473], на образование структуры борогидрида бериллия сильно влияют электростатические силы.

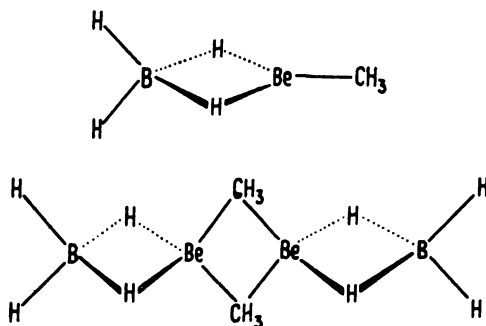
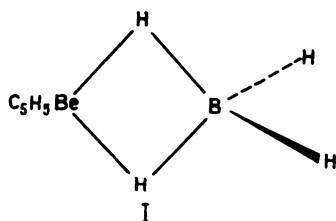


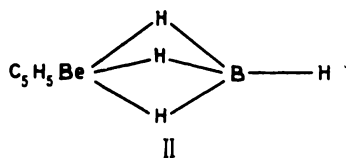
Рис. 28. Геометрические конфигурации, предложенные для мономерных и димерных молекул борогидрида метилбериллия [165].

Следует также упомянуть исследования двух производных борогидрида бериллия в парообразной фазе. Кук и Морган [165] провели спектроскопический анализ борогидрида метилбериллия CH_3BeBH_4 . В парообразной фазе установлено наличие смеси мономерной и димерной форм. Предложенные конфигурации молекул изображены на рис. 28. Структура мономера согласуется с геометрией молекулы диметилбериллия $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$, определенной электронографически [44] и методом колебательной спектроскопии [381]. Однако конфигурация димера похожа на конфигурацию димера триметилалюминия (стр. 105).

Дрю, Гундерсен и Холанд [220] уточнили геометрические параметры борогидрида циклопентадиенилбериллия $\text{C}_5\text{H}_5\text{BeBH}_4$ для двух моделей. Одна из них включает два мостиковых атома водорода и фрагмент BeBH_4 с симметрией C_{2v} :



В другой модели атомы бериллия и бора связаны тремя мостиковыми атомами водорода, и фрагмент BeBH_4 обладает симметрией C_{3v} :



Обе модели согласуются с электронографическими данными. Параметры, полученные для фрагмента $\text{C}_5\text{H}_5\text{Be}$ (см. табл. 52), не зависят от выбора полной симметрии молекулы. Для группы BeBH_4 в двух вариантах уточнения параметров получены следующие длины связей (Å):

	Модель I	Модель II
$r(\text{Be}-\text{B})$	$1,88 \pm 0,01$	$1,89 \pm 0,01$
$r(\text{B}-\text{H}_a)$	$1,17 \pm 0,03$	$1,16 \pm 0,02$
$r(\text{B}-\text{H}_b)$	$1,29 \pm 0,05$	$1,28 \pm 0,03$
$r(\text{Be}-\text{H}_b)$	$1,78 \pm 0,09$	$1,70 \pm 0,05$

Таким образом, разница между данными для двух моделей не превышает пределов ошибки. Интересно, что в этом случае связь $\text{Be}-\text{B}$ значительно длиннее, чем в борогидриде бериллия [289].

Первое электронографическое исследование борогидрида алюминия $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ выполнено Бичем и Бауэром [81] с использованием визуальной методики. Показано, что атом алюминия связан со всеми тремя атомами бора и все углы $\text{B}-\text{Al}-\text{B}$ близки к 120° . Положение атомов водорода установлено при анализе ИК-спектров, проведенном Прайсом [513], который пришел к заключению, что образуется мостиковая структура, подобная диборану. Конфигурация молекулы изображена на рис. 29. Используя современную технику электронографии,

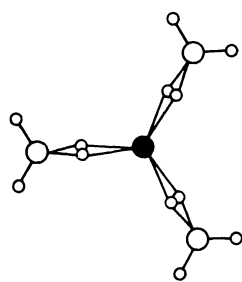


Рис. 29. Геометрическая конфигурация молекулы борогидрида алюминия $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$.

Альменнинген, Гундерсен и Холанд [40] в дополнение к точному определению геометрических параметров установили симметрию молекулы и изучили внутримолекулярное движение. Подробно были рассмотрены две модели. В одной из них линия, соединяющая мостиковые атомы водорода, перпендикулярна плоскости AlB_3 . Шесть мостиковых атомов водорода образуют вокруг атома алюминия тригональную призму, следовательно, молекула имеет симметрию D_{3h} . Поворачивая тетраэдры BH_4 вокруг оси $\text{Al}-\text{B}$, можно получить модель с симметрией D_3 . Электронографические данные хорошо согласуются с симметрией D_{3h} , за исключением отклонений кривых радиального распределения в области больших межатомных расстояний. Эти отклонения

могли быть уменьшены при небольшом искажении симметрии D_{3h} . При уточнении по методу наименьших квадратов найдено, что торсионный поворот тетраэдра BH_4 вокруг оси $Al-B$ составляет $17,2 \pm 2,4^\circ$. Однако эти авторы не исключают модель с симметрией D_{3h} , поскольку модель D_3 может быть следствием эффектов сокращения. Найдены следующие длины связей (Å) и валентные углы (град):

$r(Al-B)$	$2,143 \pm 0,003;$	$\langle N_b-Al-N_b$	$73,4 \pm 0,8;$
$r(Al-N_b)$	$1,801 \pm 0,006;$	$\langle N_b-B-N_b$	$114,0 \pm 0,2;$
$r(B-N_b)$	$1,283 \pm 0,012;$	$\langle N_t-B-N_t$	$116,2 \pm 0,2.$
$r(B-N_t)$	$1,196 \pm 0,012;$		

Электронографическое определение молекулярной структуры борогидрида циркония $Zr(BH_4)_4$ в парообразной фазе выполнено независимо Плато и Хэдбергом [507] и Спиридоновым и Мамаевой [598]. За исключением некоторых деталей, наблюдается хорошее соответствие между данными этих исследований. Данные для парообразной фазы согласуются также с результатами низкотемпературного рентгенографического исследования кристаллической фазы [203]. Результаты более полного электронографического исследования приведены в табл. 20.

Таблица 20

Структурные параметры $Zr(BH_4)_4$, определенные электронографически Плато и Хэдбергом [507]

Параметр	r_a	l_a
$Zr-B, \overset{\circ}{A}$	$2,308 \pm 0,010$	$0,045 \pm 0,010$
$Zr-N_t, \overset{\circ}{A}$	$2,211 \pm 0,04$	$0,139 \pm 0,055$
$B-N_t, \overset{\circ}{A}$	$1,18 \pm 0,12$	$0,07 \pm 0,12$
$B-N_b, \overset{\circ}{A}$	$1,272 \pm 0,05$	$0,072 \pm 0,044$
$Zr \dots N_t, \overset{\circ}{A}$	$3,48 \pm 0,12$	$0,18 \pm 0,20$
$B \dots B, \overset{\circ}{A}$	$3,770 \pm 0,016$	$0,10 \pm 0,04$
$\langle N_b-B-N_b, \text{град}$	$108,4 \pm 2,1$	
Торсионный угол для групп BH_4 , град		

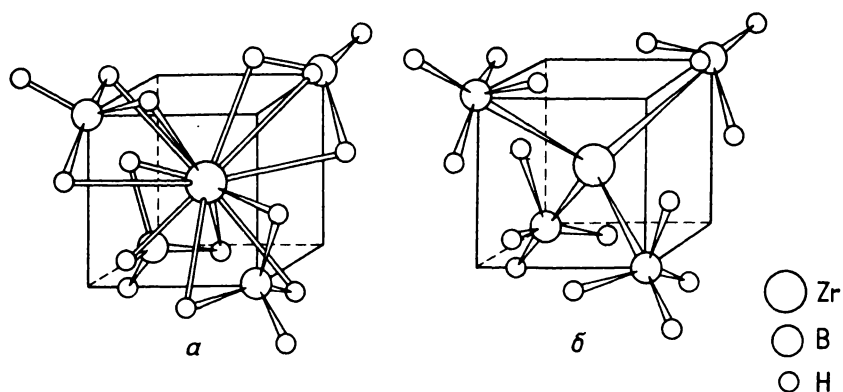


Рис. 30. Геометрическая конфигурация молекулы борогидрида циркония $Zr(BH_4)_4$ по данным [507] (а) и [598] (б).

Основное различие в интерпретации электронографических данных касается скорее типа связи, чем геометрии молекулы. Согласно Плато и Хэдбергу [507], молекула включает три мостиковых атома водорода, связывающих атом циркония с каждым из атомов бора (рис. 30, а). С другой стороны, Спиридонов и Мамаева [598] предположили, что центральный атом и группы BH_4 соединены связями $Zr-B$ (рис. 30, б). Однако в настоящее время при помощи физических методов невозможно однозначно решить вопрос о том, образуется химическая связь между этими двумя атомами или нет. ИК-Спектр парообразного $Zr(BH_4)_4$ [107] согласуется со следующими электронографическими результатами: молекула обладает высокой симметрией, ее геометрия характеризуется тремя мостиковыми атомами водорода, образующими связь между центральным атомом и каждым из атомов бора.

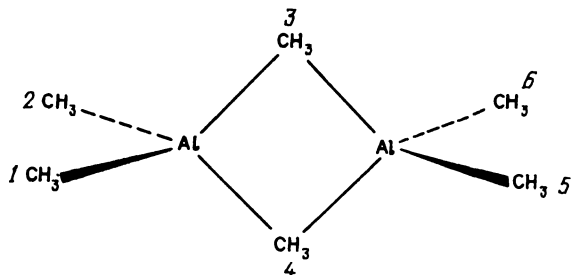
АЛКИЛЫ МЕТАЛЛОВ

Молекулы алкилов металлов* соединены друг с другом подобно тому, как две части молекулы диборана. В свете интересных свойств связей алкилов металлов удивительно, что изучение их геометрических конфигураций в парообразной фазе проводилось пока только выборочно.

* Типичными представителями являются, например, соединения алкилов алюминия [457].

По существу димер борогидрида метилбериллия (рис. 28), который уже обсуждался, также принадлежит к этому классу соединений.

Подробно исследована молекулярная структура димера триметилалюминия $Al_2(CH_3)_6$. Электронографические данные соответствуют симметрии D_{2h} [49]:



Найденные длины связей и валентные углы приведены в табл. 21. Результаты для парообразной фазы хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного исследования кристаллической фазы [658]. Интересно отметить, что для парообразной фазы найдены отрицательное ($-0,115 \pm 0,080$ Å) сокращения расстояний $C_1 \dots C_5$ и $C_1 \dots C_6$ соответственно. Это было интерпретировано как результат торсионного колебания концевых групп AlC_2 около оси $Al-Al$. Альменнинген, Хальворсен и Холанд [49] приписали различия между соответствующими

Таблица 21

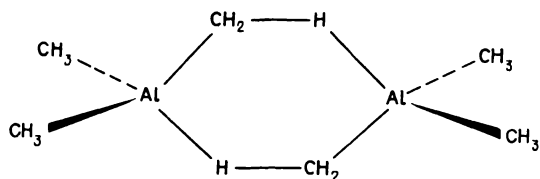
Длины связей (Å) и валентные углы (град) в молекуле димера триметилалюминия $Al_2(CH_3)_6$

	а	б	
$r(C-H)$ средн	$1,117 \pm 0,002$		
$r(Al-Cl)$	$1,957 \pm 0,003$	$1,956 \pm 0,002$,	$1,949 \pm 0,002$
$r(Al-C_3)$	$2,140 \pm 0,004$	$2,125 \pm 0,002$,	$2,123 \pm 0,002$
$r(Al-Al)$	$2,619 \pm 0,005$	$2,606 \pm 0,002$	
$\angle Al-C-Al$	$75,5 \pm 0,1$	$75,7 \pm 0,1$	
$\angle C_1-Al-C_2$	$117,3 \pm 1,5$	$123,2 \pm 0,1$	

^а Структура в парообразной фазе (параметры r_a), определенная электронографическим методом [49].

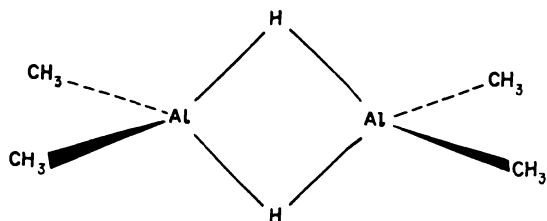
^б Результаты рентгеноструктурного исследования кристаллической фазы [340].

структурными параметрами, полученными в электронографическом и рентгенографическом исследованиях, влиянию межмолекулярных сил в решетке кристалла и отсутствию этих сил в паре. Электрононенасыщенную мостиковую структуру димера триметилалюминия можно считать аналогичной структуре диборана. Единственное различие заключается в том, что в $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ мостиковыми являются атомы углерода метильных групп. Однако именно последняя точка зрения все еще обсуждается. Согласно работе [149], мономерные части соединены двухэлектронными связями, показанными ниже:



Это заключение основано на уточнении данных Вранка и Амма [658]. Однако, как было отмечено Коттоном [170], эти данные были недостаточно прецизионны для дальнейшего уточнения, выполненного Байрзом и др. [149]. Более позднее рентгеноструктурное исследование [340] дало точные положения атомов водорода и исключило наличие мостиковых атомов водорода. Некоторые геометрические параметры, определенные Хаффманом и Штрайбом [340] для кристаллического димера триметилалюминия, приведены в табл. 21. Электронографические данные в пользу трехцентровой связи в паровом $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ неубедительны. Хотя нейтронографическое исследование проводится для кристаллической фазы, именно оно наиболее желательно, поскольку этот метод лучше всего подходит для определения положений мостиковых атомов водорода.

Геометрическая конфигурация молекулы *димера диметилалюминия* $[\text{HAl}(\text{CH}_3)_2]_2$ определена электронографически Альменнингом и др. [33, 34]. Для симметрии D_{2h}



получены следующие геометрические параметры:

$$\begin{array}{ll} r(\text{C-H}) & 1,117 \pm 0,005 \text{ \AA}; & r(\text{Al-C}) & 1,947 \pm 0,003 \text{ \AA}; \\ r(\text{Al-H}) & 1,676 \pm 0,019 \text{ \AA}; & r(\text{Al-Al}) & 2,617 \pm 0,006 \text{ \AA}; \\ & & \angle \text{C-Al-C} & 118,5 \pm 0,9^\circ; \\ & & \angle \text{Al-H-Al} & 102,5 \pm 1,6^\circ. \end{array}$$

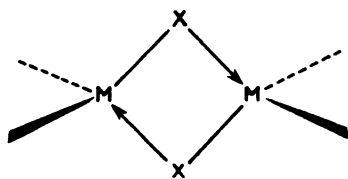
Интересно сопоставить структурные параметры для $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ и $[\text{Al}(\text{CH}_3)_2]_2$. Значения $r(\text{Al-Al})$ и $l(\text{Al-Al}) = 0,079 \text{ \AA}$ одинаковы в обеих молекулах. Расстояние Al-Al относительно мало*, что указывает на сильную связь Al-Al. Это, по-видимому, особенность всех электроненасыщенных молекул [400]. Другие связи длиннее и соответственно слабее. Валентные углы внутри кольца в обеих молекулах существенно различаются вследствие разницы длин связей $r(\text{Al-C})$ и $r(\text{Al-H})$.

* Удвоенный ковалентный радиус равен $2,52 \text{ \AA}$ [500].

Комплексы с мостиковыми атомами галогенов

Мы начнем эту главу с упоминания трех важных обзорных работ. Бауэр и Портер [80] сделали обзор литературы по структурным и термохимическим исследованиям галогенидов металлов в парообразной фазе, проведенным до 1963 г. включительно. Новиков и Гаврюченков [484] суммировали данные по высокотемпературным парам смешанных галогенидов. Спиридонов [619] подвел итог высокотемпературных электрографических исследований комплексных галогенидов в парообразной фазе, выполненных в Московском государственном университете.

Изучение комплексных галогенидов в парообразной фазе не менее интересно и результативно, чем исследование кристаллической фазы. Это хорошо демонстрируется быстро возрастающим объемом литературы по данному вопросу. Структурная информация по парообразным комплексным галогенидам имеет большое значение как для теории (химическая связь), так и для практики (например, термодинамические расчеты в металлургии). В парах галогенидов процессы полимеризации приводят к различным комплексным молекулам. Образование связи с участием галогенидного мостика обычно обусловлено донорными свойствами галогенов:



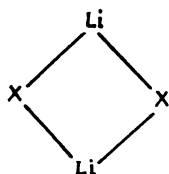
Согласно экспериментальным данным, мостиковые связи в кольце эквивалентны. Для исследования структуры парообразных галогенидов часто необходимы повышенные температуры.

Проведенное ниже обсуждение димерных, тримерных, тетрамерных галогенидов и смешанных комплексных галогенидов включает также информацию по мономерным формам.

ДИМЕРЫ

Среди галогенидов щелочных металлов тенденция к ассоциации растет при переходе от цезия к литию (см., например, работы [78, 98, 103, 243, 373, 456, 514]). До настоящего времени геометрические конфигурации изучены только для солей лития [10, 15, 79] и фторида таллия [581].

Электроннографические экспериментальные данные согласуются с моделью плоского кольца:



Соответствующие геометрические параметры приведены в табл. 22. В этих работах плоскостная конфигурация кольца была принята, а не определена, что обусловлено относительно слабой рассеивающей спо-

Таблица 22

Геометрические параметры парообразных галогенидов лития

Галогенид	$r(\text{Li}-\text{X}), \text{Å}$	$\langle \text{X}-\text{Li}-\text{X}, \text{град}$
LiCl^{a}	$2,02067 \pm 0,00006$	
$\text{Li}_2\text{Cl}_2^{\text{б}}$	$2,23 \pm 0,03$	108 ± 4
$\text{LiBr}^{\text{в}}$	$2,17042 \pm 0,00004$	
$\text{Li}_2\text{Br}_2^{\text{г}}$	$2,35 \pm 0,02$	110 ± 4
$\text{LiI}^{\text{в}}$	$2,39191 \pm 0,00004$	
$\text{Li}_2\text{I}_2^{\text{г}}$	$2,54 \pm 0,02$	116 ± 4

^а Микроволновая спектроскопия, параметр r_e [406].

^б Визуальная методика электронографии [79].

^в Микроволновая спектроскопия, параметр r_e (библиографию см. в работе [406]).

^г Визуальная методика электронографии [15], см. также работу [10].

способностью атома лития и большой амплитудой колебания атомной пары Li ... Li; это затрудняет определение параметра $r(\text{Li} \dots \text{Li})$. Изучение ИК-спектров, включая исследования методом матричной изоляции [577], подтверждает предположение о плоскостности кольца Li_2X_2 . Дальнейшие доказательства получены в эксперименте по отклонению молекулярного пучка [147] (см. табл. 1), в котором было установлено отсутствие постоянного дипольного момента.

Электроннографические исследования указывают также на существование димерных форм в парах других щелочных галогенидов. Длины связей, найденные в ранних работах методом электронографии с применением визуальной методики для тех компонент, которые предполагались мономерными формами, оказались больше, чем полученные методом микроволновой спектроскопии (табл. 23). Различие нель-

Таблица 23

Длины связей (Å) в галогенидах натрия, калия, рубидия и цезия, определенные для парообразной фазы методами электронографии (ЭГ) и микроволновой спектроскопии (МВ)

Галогенид	$r_{\text{ЭГ}}^{\text{а}}$	$r_{\text{МВ}}^{\text{б}}$	$r_{\text{ЭГ}} - r_{\text{МВ}}$
NaF	2,02	1,92593 ± 0,00006	0,09
NaCl	2,45	2,3606 ± 0,0001	0,09
NaBr	2,57	2,50201 ± 0,00004	0,07
NaI	2,80	2,71143 ± 0,00004	0,09
KF	2,20	2,17144 ± 0,00005	0,03
KCl	2,70	2,6666 ± 0,0001	0,03
KBr	2,86	2,82075 ± 0,00005	0,04
KI	3,09	3,04781 ± 0,00005	0,04
RbF	2,32	2,26554 ± 0,00005	0,05
RbCl	2,83	2,78670 ± 0,00006	0,04
RbBr	2,97	2,94471 ± 0,00005	0,03
RbI	3,17	3,17684 ± 0,00005	-0,01
CsF	2,33	2,3453 ± 0,0001	-0,02
CsCl	2,91	2,9062 ± 0,0001	0,00
CsBr	3,07	3,07221 ± 0,00005	0,00
CsI	3,31	3,31515 ± 0,00006	-0,01

^а Визуальная методика [12–14, 17].

^б Параметры r_e (библиографию см., например, в работе [406]).

зя объяснить только разницей в физическом смысле параметров, определяемых двумя методами. Во вращательных спектрах вследствие простоты и высокой разрешающей способности отнесение вращательных переходов мономеров может быть сделано однозначно даже при наличии в парах наряду с мономерами димеров. С другой стороны, в электронографическом эксперименте имеет место суперпозиция электронного рассеяния от мономера и димера. Поэтому в соответствии с относительным содержанием мономер

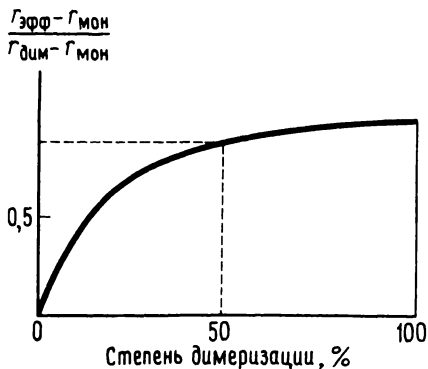


Рис. 31. Зависимость величин $(r_{эфф} - r_{мон}) / (r_{дим} - r_{мон})$ от степени димеризации [15].

ра и димера структурный анализ дает эффективную длину связи, если не принимать во внимание состав пара. Таким образом, например, пар галогенидов натрия содержит приблизительно 35% димера [452], и длины связей, определенные электронографически, значительно отличаются от спектроскопических значений. Однако для соединений цезия димеризация не обнаружена [452], в этом случае длины связей, полученные обоими методами, практически одинаковы. Корреляция между отношением мономер–димер и эффективной длиной связи $r_{эфф}$ иллюстрируется кривой, приведенной на рис. 31. Значения $r_{эфф}$ могут быть рассчитаны из теоретических кривых радиального распределения для различного состава пара. На основе кривых, аналогичных показанной на рис. 31, Акишин и Рамбиди [15] сделали следующие заключения: 1) различие между $r_{эфф}$ и $r_{дим}$ (длина связи в димере) мало даже при наличии значительного количества мономера; 2) если известны $r_{мон}$ (длина связи в мономере) и состав пара, можно получить значение $r_{дим}$. Длины связей в мономере были измерены методом микроволновой спектроскопии с высокой точностью (табл. 22 и 23). Соответственно можно оценить величину $r_{дим}$ или, зная $r_{мон}$ и $r_{эфф}$, состав пара, т.е. степень димеризации [18]. При помощи современной методики структурного анализа, по-видимому, можно определять как длины связей, так и степень димеризации.

Интересно отметить, что связь металл–галоген в димере галогенидов щелочных металлов длиннее соответствующей связи в моно-

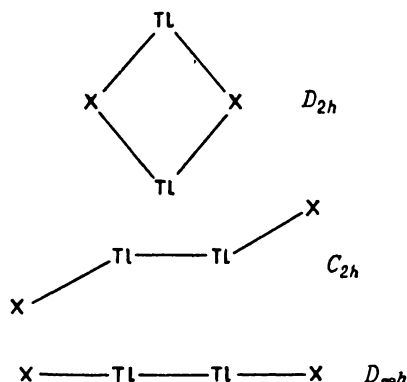
мере. Дальнейшее удлинение связи обнаружено для соединений лития в кристаллической фазе (см. [79]):

хлорид лития $2,57 \text{ \AA}$;

бромид лития $2,75 \text{ \AA}$;

иодид лития $3,00 \text{ \AA}$.

Димерная форма преобладает в парах галогенидов таллия(I) [183, 363, 364]. Эти соединения являлись объектом многочисленных спектроскопических исследований (см., например, работу [127] и приведенную в ней библиографию). Из различных возможных моделей более подробно изучены три:



Электронографические данные по фториду таллия(I) [580] показывают, что относительное содержание димера в паре составляет 80%. Эти результаты согласуются с конфигурацией плоского кольца (симметрия D_{2h}). В качестве окончательных результатов приводятся следующие значения параметров (\AA):

$$\begin{array}{ll} r(\text{Tl}-\text{F}) & 2,29 \pm 0,02; & l(\text{Tl}-\text{F}) & 0,09_5 \pm 0,01_5; \\ r(\text{Tl} \dots \text{Tl}) & 3,68 \pm 0,01; & l(\text{Tl} \dots \text{Tl}) & 0,14 \pm 0,01. \end{array}$$

Согласно исследованию ИК-спектра в матрице [127], молекулы Tl_2F_2 имеют линейную конфигурацию.

Существование димеров галогенидов щелочноземельных металлов подтверждается экспериментальными наблюдениями [101], однако структурных данных пока не получено.

При испарении хлоридов, бромидов и иодидов алюминия(III), галлия(III) и индия(III) образуются димерные молекулы Me_2X_6 с мости-

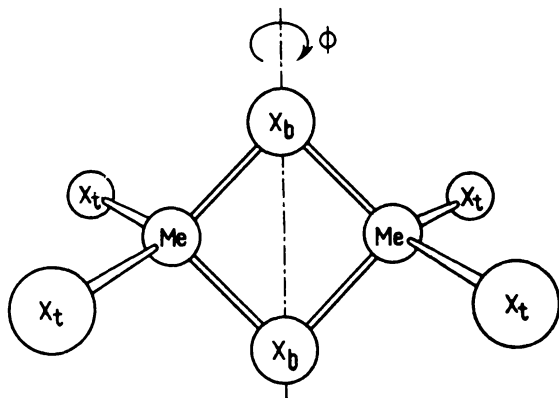


Рис. 32. Геометрическая конфигурация молекул Me_2X_6 ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Fe}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

ковой структурой. Молекулы состоят из двух тетраэдров с общим ребром (симметрия D_{2h}) (рис. 32); атомы металлов ($\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) расположены в центрах тетраэдров, а атомы галогенов ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) – в их вершинах. Соединения алюминия и галлия исследовались несколько раз [11, 19, 20, 142, 495, 561, 606, 687]. Некоторые структурные данные приведены в табл. 24 и 25. Шен [561] отметил наличие торсионного колебания большой амплитуды около мнимой оси, соединяющей атомы галогенов (рис. 32).

В парах иодида алюминия и бромида галлия присутствуют как мономерные, так и димерные молекулы [561]. Для мономеров установлена симметрия D_{3h} со следующими геометрическими параметрами (в случае GaBr_3):

$$r(\text{Ga}-\text{Br}) \quad 2,243 \pm 0,040 \text{ \AA}; \quad \angle \text{Br}-\text{Ga}-\text{Br} \quad 120,0 \pm 1,2^\circ.$$

Структурные данные для мономерных хлорида и иодида алюминия приведены в табл. 7.

При помощи визуальной методики электронографии [606] для димеров галогенидов индия установлена мостиковая структура с симметрией D_{2h} и получены следующие средние значения длин связей (\AA):

In_2Cl_6	$r(\text{In}-\text{Cl})$	2,46;
In_2Br_6	$r(\text{In}-\text{Br})$	2,58;
In_2I_6	$r(\text{In}-\text{I})$	2,76.

Геометрические параметры димерных молекул хлорида, бромиды и иодида алюминия
в паробразной фазе

Параметр	Al ₂ Cl ₆		Al ₂ Br ₆		Al ₂ I ₆	
	а	б	а	в	а	а
r (Al-X), Å	2,065 ± 0,003	2,07 ± 0,01	2,222 ± 0,005	2,22 ± 0,02	2,449 ± 0,093	
r (Al-X) _б , Å	2,252 ± 0,003	2,26 ± 0,02	2,414 ± 0,007	2,38 ± 0,02	2,634 ± 0,030	
<X _т -Al-X _т , град	123,4 ± 1,6	120 ± 1	122,8 ± 3,3	118 ± 3	115,0 ± 7,4	
<X _б -Al-X _б , град	91,0 ± 1,6	91 ± 1	92,3 ± 0,9	82 ± 3	99,6 ± 4,5	
φ, град	23,4 ± 6,0		23,3 ± 14,0		25,0 (принято)	

а Электронография [56]. Параметр φ — среднеквадратичная амплитуда деформационного колебания около мнимой оси, проходящей через два мостиковых атома галогена.

б Электронография [142].

в Электронография [19].

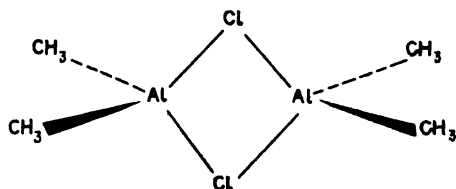
Геометрические параметры димерных молекул хлорида и бромида галлия
в паробразной фазе

Параметр	Ga ₂ Cl ₆		Ga ₂ Br ₆	
	а	б	а	б
$r(\text{Ga}-\text{X})$, Å	$2,099 \pm 0,002$	$2,09 \pm 0,02$	$2,245 \pm 0,003$	$2,25 \pm 0,02$
$r(\text{Ga}-\text{X})_b$, Å	$2,300 \pm 0,003$	$2,29 \pm 0,02$	$2,446 \pm 0,009$	$2,35 \pm 0,02$
$\angle X_t-\text{Ga}-X_t$, град	$124,6 \pm 1,8$	112 ± 3	$128,1 \pm 3,0$	110 ± 3
$\angle X_b-\text{Ga}-X_b$, град	$88,3 \pm 0,8$	91 ± 3	$91,1 \pm 2,2$	93 ± 3
φ , град	$20,5 \pm 3,3$		$25,0$ (принято)	

а См. табл. 24, примечание а.

б Электронография [11].

Геометрия молекулы димера хлорида диметилалюминия $[(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}]_2$ установлена в современном электронографическом исследовании [118]. Конфигурация с симметрией D_{2h}



характеризуется приведенными ниже длинами связей (Å) и валентными углами (град):

$r(\text{Al}-\text{C})$	$1,935 \pm 0,004;$
$r(\text{Al}-\text{Cl})$	$2,303 \pm 0,003;$
$\angle \text{C}-\text{Al}-\text{C}$	$126,9 \pm 0,8 ;$
$\angle \text{Cl}-\text{Al}-\text{Cl}$	$89,4 \pm 0,5.$

Как это соединение, так и димер бромида диметилалюминия $[(\text{CH}_3)_2\text{AlBr}]_2$ были изучены при помощи визуальной методики [125]. Ниже приводятся молекулярные параметры для бромпроизводного, заимствованные из этого раннего исследования:

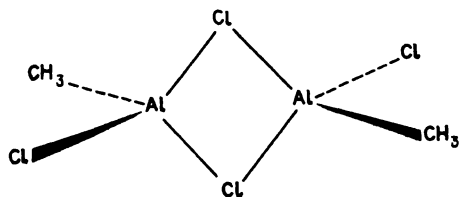
$r(\text{Al}-\text{C}), \text{Å}$	$1,98 \pm 0,08;$	$\angle \text{C}-\text{Al}-\text{C}, \text{град}$	$122,5 \pm 7,5;$
$r(\text{Al}-\text{Br}), \text{Å}$	$2,42 \pm 0,03;$	$\angle \text{Br}-\text{Al}-\text{Br}, \text{град}$	$90 \pm 3.$

По-видимому, во всех молекулах Me_2X_6 концевые связи короче мостиковых. Подобное изменение установлено для $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ (табл. 21). Таким образом, этот факт не является следствием различия характеристик связей в двух типах соединений [660, 661]. Примечательное постоянство разности между длинами мостиковых и концевых связей хорошо демонстрируется следующими данными:

	Cl	Br	I
$r(\text{Al}-\text{X})_b - r(\text{Al}-\text{X})_t, \text{Å}$	0,19	0,16	0,18
$r(\text{Al}-\text{X})_t / r(\text{Al}-\text{X})_b, \text{Å}$	0,92	0,93	0,91

Уэйд [660] детально изучил корреляцию между разностью длин мостиковых и концевых связей и энергиями связей. Был также сделан вывод о том, что мостиковые связи всегда подвержены более сильным отталкивательным взаимодействиям, чем концевые. Таким образом, даже при формально одинаковом порядке связей мостиковая связь будет слабее концевой. Эта тенденция усиливается, когда порядок концевой связи становится больше порядка мостиковой. Формальный порядок концевой связи в электрононенасыщенных мостиковых структурах составляет 1,0, тогда как порядок мостиковой связи равен 0,5. Для галогенидов, у которых имеется дативная связь, направленная от атома галогена к атому металла, порядок концевой связи больше единицы, и мостиковую связь можно рассматривать как одианную.

Концевая связь Al—Cl в димерном хлориде алюминия имеет фактически ту же длину, что и в мономере (см. табл. 7). С другой стороны, концевая связь Al—C в димерном хлориде диметилалюминия значительно короче, чем в мономерном или димерном триметилалюминии (см. табл. 7 и 21). Другим важным экспериментальным фактом является то, что валентный угол C—Al—C в $[(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}]_2$ больше валентного угла $\text{Cl}_t\text{—Al—Cl}_t$ в димерном триметилалюминии. Оба явления можно приписать большему участию s-орбитали в образовании связи Al—C_t в $[(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}]_2$, чем в $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ [118]. Данные для парообразной фазы можно дополнить результатами рентгеноструктурного исследования [31] кристаллического димерного дихлорида метилалюминия:



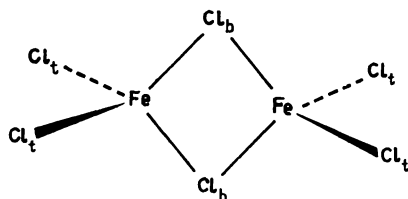
где

$r(\text{Al—Cl}_t), \text{ \AA}$	$2,05 \pm 0,01;$	$\angle \text{Al—Cl}_b\text{—Al, град}$	$91,1 \pm 0,5;$
$r(\text{Al—Cl}_b), \text{ \AA}$	$2,26 \pm 0,01;$	$\angle \text{Cl}_t\text{—Al—Cl}_b, \text{ град}$	$105,8 \text{ и}$
			$107,6 \pm 0,5;$
$r(\text{Al—C}), \text{ \AA}$	$1,93 \pm 0,03;$	$\angle \text{C—Al—Cl}_t, \text{ град}$	$124,5 \pm 1,5.$

Концевые заместители снова находятся в *анти*-положении; этот факт подтверждается данными метода колебательной спектроскопии [424, 666]. Структура в общих чертах согласуется со структурой молекул Al_2Cl_6 и $[(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}]_2$ в парообразной фазе. Мостиковые связи $\text{Al}-\text{Cl}$ в обеих молекулах Al_2Cl_6 и $(\text{CH}_3\text{AlCl}_2)_2$ короче, чем в $[(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}]_2$.

Результаты исследования димерной формы молекулы бромида алюминия в парообразной и кристаллической фазах [522] согласуются, однако количественное сопоставление вряд ли уместно из-за больших погрешностей. Структура хлорида алюминия в кристаллической фазе отличается: молекул Al_2Cl_6 не имеется вообще, и каждый атом алюминия окружен шестью атомами хлора [105].

Согласно электронографическим данным Засорина, Рамбиди и Акишина [691], геометрическая конфигурация димерной молекулы *хлорида железа(III)* Fe_2Cl_6 аналогична геометрической конфигурации, соответствующей соединению алюминия,



Определены следующие значения параметров:

$$r(\text{Fe}-\text{Cl}_t), \text{ \AA} \quad 2,11 \pm 0,03;$$

$$r(\text{Fe}-\text{Cl}_b), \text{ \AA} \quad 2,28 \pm 0,03;$$

$$\angle \text{Cl}_t-\text{Fe}-\text{Cl}_t, \text{ град} \quad 128 \pm 3;$$

$$\angle \text{Cl}_b-\text{Fe}-\text{Cl}_b, \text{ град} \quad 92 \pm 3.$$

Длина концевой связи в пределах экспериментальной ошибки согласуется с длиной связи в мономерном FeCl_3 ($2,14 \pm 0,01 \text{ \AA}$), определенной в электронографическом исследовании перегретого пара хлорида железа(III) [520].

ТРИМЕРЫ

С увеличением числа экспериментальных исследований паров галогенидов становится известным все большее и большее число тримерных галогенидов с мостиковой структурой. Так, например, исследование

ИК-спектра по методике матричной изоляции показало, что в парах фторида лития наряду с молекулами LiF и Li_2F_2 присутствуют молекулы Li_3F_3 . Однако до сих пор геометрия молекул определена только для двух тримеров: хлорида меди(I) и бромид рения(III).

Уонг и Шомакер [682] установили симметрию D_{3h} для молекул тримера хлорида меди(I) Cu_3Cl_3 . С применением визуальной методики метода электронографии эти авторы получили для длины мостиковой связи $\text{Cu}-\text{Cl}$ значение $2,160 \pm 0,015 \text{ \AA}$ и следующие значения валентных углов: $\angle \text{Cu}-\text{Cl}-\text{Cu} = 90^\circ$ и $\angle \text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl} = 150^\circ$. Бромид и иодид меди(I) были изучены ранее (см. [614]) без определения состава пара; соответственно найдены только длины связей (Å):

$$r(\text{Cu}-\text{Br}) \quad 2,25;$$

$$r(\text{Cu}-\text{I}) \quad 2,40.$$

Позднее данные для этих соединений были интерпретированы на основе структуры, аналогичной Cu_3Cl_3 [80].

Сектор-микрорентгенометрическая методика электронографии была применена Угаровым, Виноградовым, Засориным и Рамбиди [641] при изучении тримера бромид рения(III) Re_3Br_9 . Конфигурация молекулы с симметрией D_{3h} приведена на рис. 33. Найдены следующие длины связей (Å) и валентные углы (град):

$$r(\text{Re}-\text{Re}) \quad 2,46 \pm 0,02;$$

$$r(\text{Re}-\text{Br})_b \quad 2,55 \pm 0,02;$$

$$r(\text{Re}-\text{Br})_t \quad 2,43 \pm 0,02;$$

$$\angle \text{Re}-\text{Br}-\text{Re} \quad 57 \pm 2;$$

$$\angle \text{Br}_t-\text{Re}-\text{Br}_t \quad 142 \pm 6.$$

Межъядерное расстояние $\text{Re}-\text{Re}$ оказалось поразительно коротким, значительно короче, чем удвоенный ковалентный радиус ($1,283 \text{ \AA}$ [500]). Таким образом, в дополнение к галогенидным мостикам здесь между атомами рения, по-видимому, существует химическая связь.

Согласно масс-спектрометрическими данным [144, 525], в парах бромид и хлорида рения(III) в температурном интервале $240-350^\circ\text{C}$ существуют почти исключительно тримерные фрагменты Re_3X_3 . Следует отметить, что в электронографическом исследовании Re_3Br_9 температура составляла $300-400^\circ\text{C}$. Структура, найденная в паробразной фазе, хорошо согласуется с результатами рентгенографического исследования кристаллических галогенидов рения [96, 172]. В кристалле структурные фрагменты Re_3X_9 связаны друг с другом галоген-

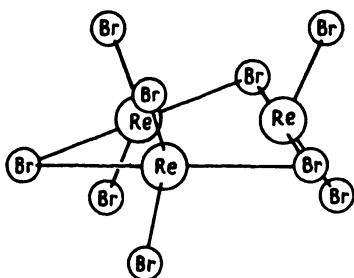


Рис. 33. Геометрическая конфигурация молекулы Re_3Br_9 .

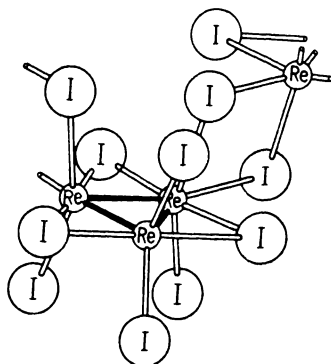


Рис. 34. Внутри- и межмолекулярные мостиковые связи $\text{Re}-\text{I}$ в кристаллическом иодиде рения [96].

нидными мостиками, и межмолекулярные связи имеют почти ту же длину, что и внутримолекулярные мостиковые связи $\text{Re}-\text{X}$. Для Re_3I_9 это иллюстрирует рис. 34.

ТЕТРАМЕРЫ

В соответствии со спектроскопическими исследованиями, как фторид диэтилалюминия $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlF}$ [396], так и фторид диметилалюминия $(\text{CH}_3)_2\text{AlF}$ [667] в жидкой фазе состоят из тетрамерных фрагментов. Для последнего соединения ИК-спектр и спектр КР, содержащие всего несколько линий, интерпретированы на основе модели плоского 8-членного кольца с симметрией D_{4h} . Однако, согласно электронографическим результатам [288], тетрамерные молекулы *фторида диметилалюминия* $[(\text{CH}_3)_2\text{AlF}]_4$ в парообразной фазе неплоские, и некоторые неплоские модели высокой симметрии (например, C_{4v} , D_{2d}) могут быть исключены. Хорошее согласование с экспериментальными данными получено для модели с симметрией C_s (рис. 35). Тем не менее это может быть только одна из возможных моделей с низкой симметрией, которые воспроизводят измерения в одинаковой степени. Получены следующие значения наиболее важных длин связей (параметры r_a , Å) и валентных углов (град):

$r(\text{Al}-\text{C})$	$1,947 \pm 0,004;$
$r(\text{Al}-\text{F})$	$1,810 \pm 0,003;$
$\angle \text{C}-\text{Al}-\text{C}$	$131,2 \pm 1,9;$
$\angle \text{F}-\text{Al}-\text{F}$	$92,3 \pm 1,2;$
$\angle \text{Al}-\text{F}-\text{Al}$	$146,1 \pm 2,6.$

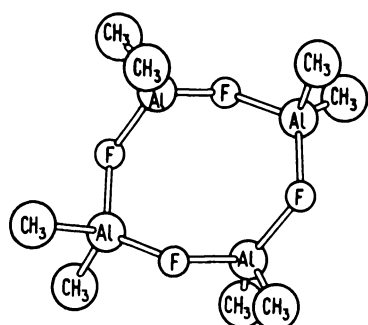


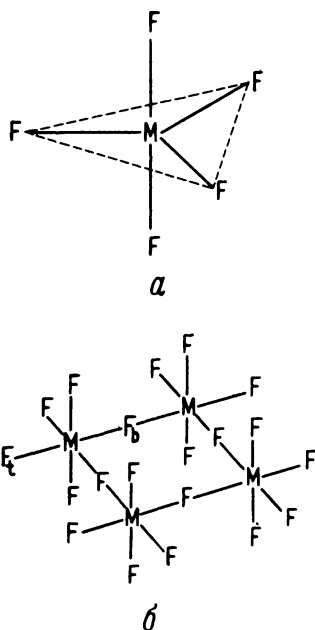
Рис. 35. Тетрамер фторида диметилалюминия $[(\text{CH}_3)_2\text{AlF}]_4$.

Таким образом, в этом соединении связь Al—F значительно длиннее, чем в мономерном AlF_3 , в то время как связь Al—C имеет по существу ту же длину, что и в мономерном триметилалюминии (см. табл. 7). Хотя электрографическое исследование не установило однозначно конформацию кольца, можно с уверенностью исключить существование в парообразной фазе значительных количеств ассоциированных форм ниже четырехмерных. Этот экспериментальный факт осо-

бенно важен, поскольку валентные углы в 8-членных кольцах таковы, что они могут также проявиться в почти плоском 6-членном кольце, не вызывая напряжения. Однако в такой плоской или почти плоской молекуле связи Al—C будут стремиться расположиться в шахматном порядке, приводя к энергетически невыгодной конфигурации. В соответствии с этим образование стабильных тетрамерных форм можно объяснить свойствами потенциала вращения вокруг связи Al—F [288].

Рис. 36. Модели молекул и геометрические параметры мономерного (а) и тетрамерного (б) пентафторида ниобия [531].

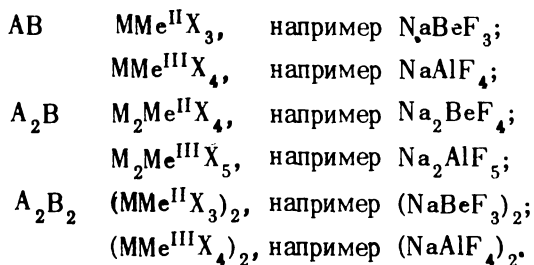
а — $r(\text{Nb}-\text{F}) = 1,88 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $r(\text{Ta}-\text{F}) = 1,86 \pm 0,02 \text{ \AA}$; б — $r(\text{Nb}-\text{F})_t = 1,87 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $r(\text{Nb}-\text{F})_b = 2,02 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $r(\text{Ta}-\text{F})_t = 1,87 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $r(\text{Ta}-\text{F})_b = 2,00 \pm 0,03 \text{ \AA}$.



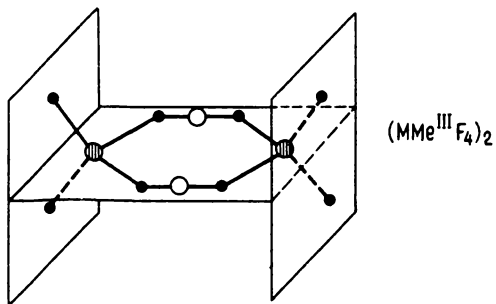
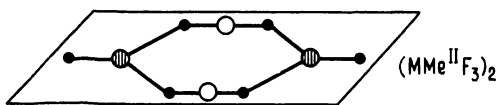
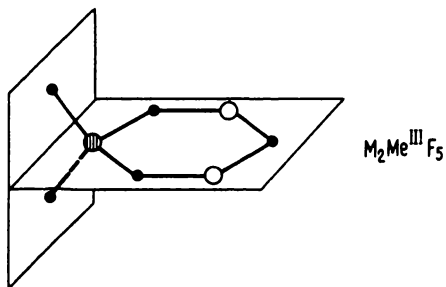
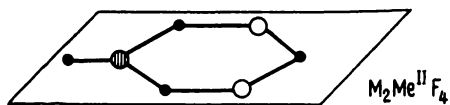
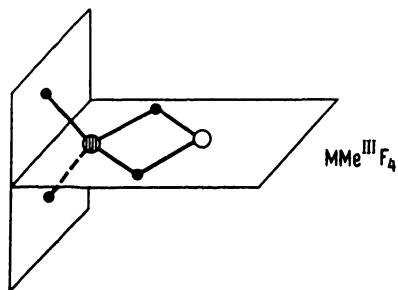
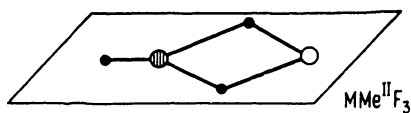
Электроннограммы *пентафторида тантала* существенно изменяются при изменении температуры сопла испарителя. Аналогичное явление наблюдалось для *пентафторида ниобия*. По данным Романова и Спиридонова [531], пары обоих соединений при температурах 30 и 50°C содержат тетрамерные формы с 8-членными кольцами, а при температурах 200°C и выше – мономерные формы с тригонально-бипирамидальной конфигурацией. Форма молекул и найденные длины связей приведены на рис. 36. Концевые связи в обоих тетрамерах, а также в мономерах в пределах экспериментальной ошибки имеют одинаковую длину. Мостиковые связи значительно длиннее. Структуры обоих тетрамеров в кристаллической фазе аналогичны структурам в парообразной фазе, причем концевые связи на 0,1 Å короче (по рентгеноструктурным данным Эдвардса [239]). Поскольку тетрамерные формы не могут быть обнаружены в масс-спектре, интересно отметить, что новый электронографический эксперимент по пентафториду тантала подтвердил существование тетрамерных ассоциатов в парях [585].

СМЕШАННЫЕ ГАЛОГЕНИДЫ

Большое число смешанных галогенидов общей формулы $M^n Me^m X_{n+m}$ (M и Me – n - и m -валентные металлы, X – галоген) недавно изучено в парообразной фазе различными физико-химическими методами. Шольц и Сидоров [564] предложили следующую классификацию наиболее общих типов соединений, основанную на их масс-спектрометрических исследованиях (использованы обозначения $A = M^I X$ и $B = Me^I X_2$ или $Me^{III} X_3$):



Геометрия молекул в парообразной фазе определена только для соединений, принадлежащих классу AB, и именно они будут рассмотрены ниже. Однако, основываясь на аналогии и спектроскопических данных, Шольц и Сидоров [564] также предложили конфигурации молекул соединений классов A_2B и A_2B_2 (рис. 37).



⊕ Me, ○ M, ● F

Рис. 37. Геометрические конфигурации, предложенные Шольц и Сидоровым [564] для молекул смешанных галогенидов,

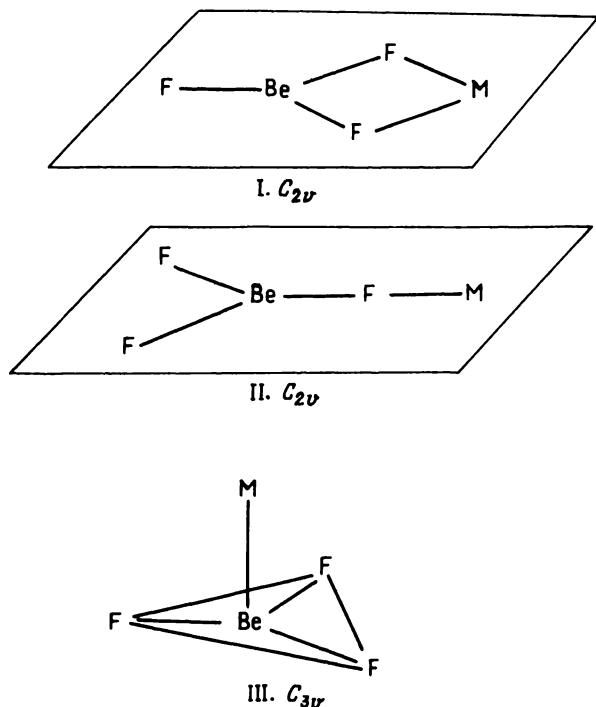


Рис. 38. Модели молекул $M^I\text{BeF}_3$ ($M = \text{Li}, \text{K}$).

Проводя электронографическое исследование *фторбериллатов лития, натрия и калия*, Спиридонов, Ерохин и Брезгин [591] прежде всего изучили модели молекул с симметрией C_{2v} и C_{3v} (рис. 38). Для NaBeF_3 получены только частичные результаты. Для группы BeF_3 предполагается конфигурация правильного треугольника с атомом бериллия в центре. Длина связи $\text{Be}-\text{F}$ найдена равной $1,49 \text{ \AA}$. Для LiBeF_3 [120] и KBeF_3 [591] получены более полные данные. В обеих молекулах группы BeF_3 обладают такой же конфигурацией, как и в молекуле NaBeF_3 ; $r(\text{Be}-\text{F}) = 1,49 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Из всех конфигураций, изображенных на рис. 38, лучшее согласование с экспериментальными данными достигнуто для модели с симметрией C_{2v} . Атом лития или калия расположен на линии, перпендикулярной одному из ребер треугольника BeF_3 , и эта линия проходит через атом бериллия. Длины связей $\text{Li}-\text{F}$ и $\text{K}-\text{F}$ равны $1,72 \pm 0,05$ и $2,41 \pm 0,2 \text{ \AA}$ соответственно.

Интересно сопоставить значения $r(\text{Ве}-\text{F})$ для смешанных галогенидов в парообразной и конденсированной фазах [141, 516] с длиной аналогичной связи ВеF_2 в парообразной [21] и конденсированной [471, 516] фазах. В смешанных галогенидах в парообразной фазе длина связи $\text{Ве}-\text{F}$ имеет промежуточное значение между длинами связей в парообразном ($1,40 \pm 0,03 \text{ \AA}$) и конденсированном ВеF_2 ($1,55-1,56 \text{ \AA}$).

В исследованиях молекул $\text{MMe}^{\text{III}}\text{X}_4$ с экспериментальными данными сопоставлялись различные модели (рис. 39). Спектры, полученные в первом исследовании LiAlF_4 [440, 510], приписаны модели с симметрией C_{3v} (III, рис. 39), в которой три атома фтора связаны с атомом лития, а последний расположен на оси, перпендикулярной одной из граней тетраэдра AlF_4 . Бюхлер и Берковитц-Мэттак [143] по аналогии с мостиковыми структурами молекул Li_2X_2 и Al_2X_6 предпочли модель с симметрией C_{2v} (I, рис. 39). Эти модели были использованы Сидоровым и Колосовым [568] в термодинамических расчетах. ИК-спектроскопические исследования с использованием методики матричной изоляции [197, 198] также подтвердили предположение о симметрии C_{2v} . Однако не следует считать, что расхождения полностью устранены.

Электроннографическое исследование *тетрафторалюмината натрия* NaAlF_4 выполнено Спиридоновым и Ерохиным [590]. Представляется вероятной структура, содержащая два мостиковых атома фтора. Межядерные расстояния приведены в табл. 26. Хорошее согласование между экспериментальным и теоретическим распределениями интенсив-

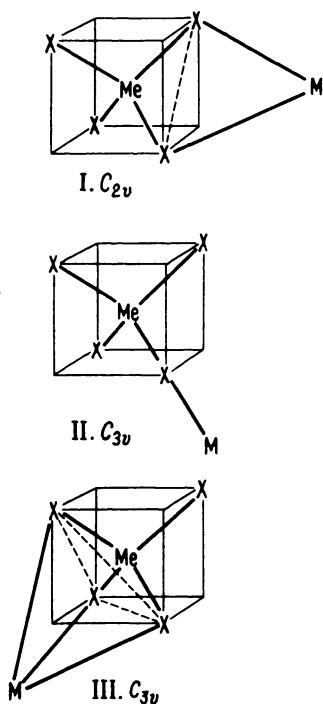


Рис. 39. Модели молекул $\text{M}^{\text{III}}\text{Me}^{\text{III}}\text{X}_4$.

ностей может быть еще улучшено путем изгиба треугольника



по отношению к оси $F_b \dots F_b$, как показано на рис. 40, на угол приблизительно 26° . Вследствие экспериментальных погрешностей и большой амплитуды колебаний, которая обусловлена по крайней мере частично высокой температурой эксперимента (1150 K), трудно судить, насколько реален этот эффект для равновесной структуры.

Большое разнообразие молекулярных форм типично для паров смешанных галогенидов. Поэтому параллельно с исследованием гео-

Таблица 26

Межъядерные расстояния, определенные электронографически, и средние амплитуды колебаний l , рассчитанные из спектроскопических данных, для молекулы NaAlF_4^a

	$r, \text{Å}^b$	$l, \text{Å}^B$
$\text{Al}-\text{F}_t$	$1,69' \pm 0,02$	0,058
$\text{Al}-\text{F}_b$	$1,69 \pm 0,02$	0,063
$\text{Na}-\text{F}_b$	$2,11 \pm 0,02$	0,139
$\text{Al} \dots \text{Na}$	$2,58 \pm 0,03$	0,129
$\text{F}_b \dots \text{F}_b$	$2,76 \pm 0,03$	0,113
$\text{F}_t \dots \text{F}_t$	$2,76 \pm 0,03$	0,220
$\text{F}_b \dots \text{F}_t$	$2,76 \pm 0,03$	0,152

^a Нумерация положений атомов приведена на рис. 40.

^б Температура 1150 K [590].

^B Температура 1000 K [198].

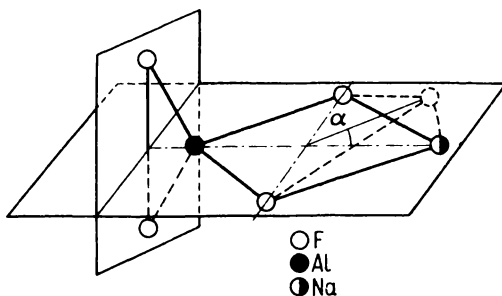


Рис. 40. Геометрическая конфигурация молекулы NaAlF_4 [590].

метрии молекулы очень важно тщательно изучить состав пара. В электронографическом исследовании NaAlF_4 условия были выбраны на основе масс-спектрометрических данных [567], чтобы обеспечить максимальную концентрацию мономерной формы. Тем не менее Спиридонов и Ерохин [590] изучили возможное влияние присутствия некоторого количества димерной формы на определенные структурные параметры. Этот эффект оказался малым из-за больших амплитуд колебаний, соответствующих тем межъядерным расстояниям, которые встречаются только в димерных молекулах.

Результаты электронографического исследования *тетраалюмината калия* KAlCl_4 [592] показали, что конфигурация молекулы полностью аналогична конфигурации NaAlF_4 . Отклонение валентного угла Cl-Al-Cl от тетраэдрического значения не превышает $\pm 5^\circ$. Концевые и мостиковые связи Al-Cl одинаковы в пределах $0,1 \text{ \AA}$. Другие параметры следующие:

$$\begin{aligned} r(\text{K-Cl}), \text{ \AA} & 2,84 \pm 0,02; \\ r(\text{Al-Cl}), \text{ \AA} & 2,16 \pm 0,02; \\ \angle \text{Cl-K-Cl}, \text{ град} & 77. \end{aligned}$$

Аналогичная конфигурация установлена для *тетраалюриттриата калия* K_2YCl_4 [588]; $r(\text{K-Cl}) = 2,85 \pm 0,01 \text{ \AA}$ и $r(\text{Y-Cl}) = 2,54 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Электронографическое исследование *тетраалюритриата таллия* (l) TlCl_4 [589] представило хорошую возможность для более подробного изучения геометрии молекулы по сравнению с обсуждавшимися выше соединениями. Причина в том, что положение тяжелого (большой атомный номер) атома таллия из-за более высокой рассеивающей

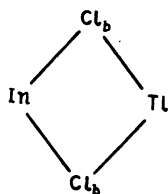
способности можно определить с большей точностью, чем положения атомов натрия или калия. Установлено, что общая геометрия аналогична геометрии других галогенидов $MMe^{III}X_4$. Найдены следующие геометрические параметры:

$$r(In-Cl), \text{ \AA} \quad 2,37 \pm 0,01;$$

$$r(Tl-Cl), \text{ \AA} \quad 2,91 \pm 0,02;$$

$$\angle Cl-Tl-Cl, \text{ град} \quad 83.$$

Для фрагмента $InCl_4$ валентный угол соответствует тетраэдрическому (в пределах 3°) и длины связей $In-Cl$ одинаковы (в пределах $0,1 \text{ \AA}$). Изгиб по отношению к оси $Cl_b \dots Cl_b$ в 4-членном кольце



не превышает 20° (см. угол изгиба α на рис. 40).

На основе найденных геометрических конфигураций можно сделать общие выводы, следуя в основном рассуждениям Спиридонова [619] и Рамбиди [517]. Во всех определенных структурах связи M^I-X на $0,1-0,2 \text{ \AA}$ длиннее, чем в соответствующих молекулах галогенидов. Здесь мы отсылаем читателя к данным табл. 23 и значению $r_e = 2,4848 \pm \pm 0,0001 \text{ \AA}$ для $TlCl$, определенному методом микроволновой спектроскопии [427]. В то же время средние амплитуды колебаний связей M^I-X аномально велики — значительно больше, чем для обычных химических связей ($0,03-0,07 \text{ \AA}$). Например, значения $l(K-Cl) = 0,13 \text{ \AA}$ в $KAlCl_4$ [592] и $l(Na-F) = 0,14 \text{ \AA}$ в $NaAlF_4$ [198] указывают на довольно слабую связь щелочной металл-галоген и относительно слабую связь между атомом металла и остальной частью молекулы.

Однако AlX_4 и другие тетраэдрические фрагменты представляют в значительной мере автономными и относительно жесткими. На это указывают правильная или близкая к правильной геометрическая конфигурация, одинаковые или почти одинаковые длины связей и по крайней мере для $NaAlF_4$ приблизительно одинаковые средние амплитуды колебаний $l(Me-X)_t$ и $l(Me-X)_b$, приведенные в табл. 26. Подобные

заклучения, по-видимому, можно распространить на трифторбериллатные группы в LiBeF_3 , NaBeF_3 и KBeF_3 .

При рассмотрении фрагментов MeX_4 интересно отметить, что структурные свойства групп AlX_4 систем MAlX_4 в конденсированной фазе аналогичны [619]. Это предполагает, что переход из одной фазы в другую не оказывает значительного влияния на структуру фрагмента AlX_4 .

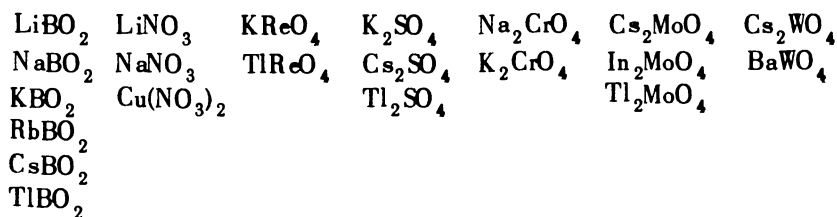
Следует отметить значительное различие между структурой тетраэдрического фрагмента смешанного галогенида и конфигурацией связей атома алюминия в димере Al_2Cl_6 . В Al_2Cl_6 концевая связь $\text{Al}-\text{Cl}$ значительно короче, чем мостиковая (табл. 24). В смешанном галогениде длина связи $\text{Al}-\text{Cl}$ правильного или почти правильного тетраэдрического фрагмента AlCl_4 промежуточна между длинами двух типов связей $\text{Al}-\text{Cl}$ в сильно искаженной тетраэдрической группе AlCl_4 молекулы Al_2Cl_6 .

Подводя итог, можно сказать, что в структурах MAlX_4 имеется значительная подвижность атома металла M , с одной стороны, и симметричность конфигурации и жесткость фрагмента AlX_4 — с другой. Эти свойства указывают скорее на динамический характер конфигурации, чем на статическую геометрию. В динамическом образовании атом M принадлежит всем четырем атомам галогенов с одинаковой вероятностью. В соответствии с этим предложена структурная формула $\text{M}^{\delta+}[\text{AlX}_4]^{\delta-}$, которая также выражает полярный характер связи [619].

Соли кислородсодержащих кислот

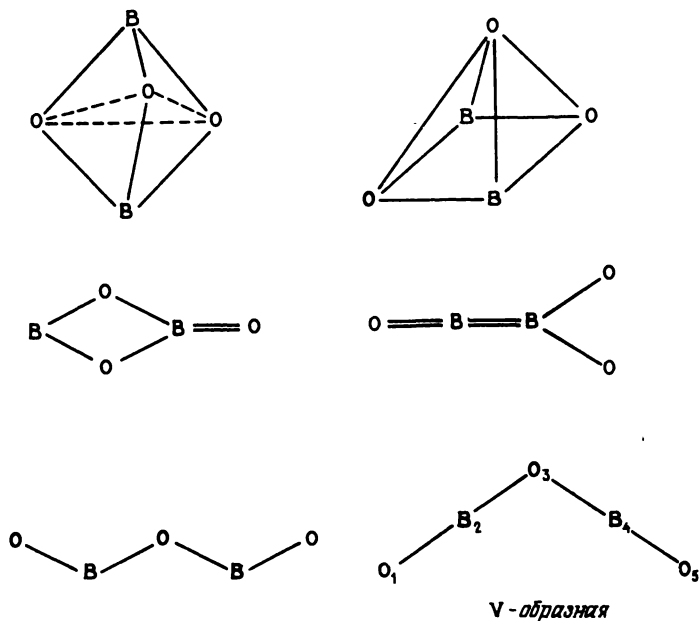
Многие экспериментальные исследования посвящены доказательству существования стабильных молекул в пара́х солей кислородсодержащих кислот. Масс-спектрометрическим и другими физико-химическими методами изучены процессы испарения, в частности метаборатов [331], нитратов щелочных элементов [281, 306], нитрата меди(II) [509], сульфата цезия [599], хроматов щелочных элементов [8], молибдата индия [102] и перрената таллия(I) [557]. Для определения геометрических конфигураций этих труднолетучих соединений, как правило, используют высокотемпературную электронографию. Очень полезно дополнять эти исследования спектроскопическими данными. Для рассматриваемого класса соединений особое значение имеет методика матричной изоляции.

В общей части уже упоминались экспериментальные трудности и сложности интерпретации данных в случае использования метода электронографии при высоких температурах. Желательно повторить ряд исследований, при помощи усовершенствованной методики, и результаты для некоторых солей кислородсодержащих кислот дают основания надеяться, что эти повторные работы могут оказаться важными. В таких исследованиях можно проверить обоснованность общих выводов о форме молекул, а также более тщательно изучить структурные особенности. Именно повторное изучение геометрических конфигураций солей Me_2XO_4 (Me — одновалентный металл, $X=S, Cr, Mo, W$) выявило координационный характер этих структур. Совсем неочевидно, что метабораты и нитраты также являются координационными соединениями, но их по крайней мере можно рассматривать как граничный случай. Изучена геометрия молекул следующих солей кислородсодержащих кислот:



МЕТАБОРАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Мы начнем обсуждение результатов исследований метаборатов щелочных элементов с *оксида бора* B_2O_3 и *метаборной кислоты* HBO_2 . В электронографических и спектроскопических исследованиях были испытаны многочисленные модели окиси бора, из которых только некоторые приведены ниже:



При помощи визуальной методики электронографии Акишин и Спиридонов [22] установили V-образную конфигурацию, что соответствует результатам исследования колебательного спектра [673]. Найдены следующие значения параметров: $r(B-O) = 1,36 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $r(B=O) = 1,20 \pm 0,03 \text{ \AA}$ и $\angle B-O-B = 95^\circ$. Цепь атомов $O-B-O$ является линейной. Впоследствии эти результаты были дополнены другими электронографическими данными и получены более точные значения параметров [249, 251]. Электронограмма в первую очередь определяется относительно жесткими фрагментами $O-B-O$, в то время как точную информацию о валентном угле $B-O-B$ получить трудно из-за движения большой амплитуды. Вопрос о том, можно или нельзя различить два типа связей

бор—кислород на основе электронографических данных, в последних цитированных выше работах рассмотрен очень тщательно. На основе подробных сопоставлений был сделан вывод, что разность между двумя длинами связей не превышает $0,1 \text{ \AA}$. Исследование ИК-спектра в аргоновой матрице [582] подтвердило V-образную конфигурацию молекулы с симметрией C_{2v} , однако не согласовалось с ранними электронографическими данными относительно небольшого валентного угла В-О-В . В более позднем электронографическом исследовании использованы данные по интенсивности в важной области малых углов рассеяния и получено значение $\angle \text{В-О-В} = 132 \pm 5^\circ$. Найдены следующие межъядерные расстояния и средние амплитуды колебаний:

	$r_g, \text{ \AA}$	$l, \text{ \AA}$
$\text{В-О}_{\text{средн}}$	$1,26_5 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$
$\text{O}_1 \dots \text{O}_3$	$2,53 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$
$\text{В}_2 \dots \text{O}_5$	$3,52 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,02$
$\text{В}_2 \dots \text{В}_4$	$2,33 \pm 0,05$	$0,20 \pm 0,05$
$\text{O}_1 \dots \text{O}_5$	$4,66 \pm 0,10$	$0,35 \pm 0,10$

Структуры метаборатов щелочных элементов, так же как и окись бора, содержат линейную цепь О-В=О . Форма их молекул по существу аналогична форме молекулы метаборной кислоты



которая установлена при исследовании ИК-спектра, полученного для паробразной фазы [672].

Результаты ИК-спектроскопических [145, 558] и электронографических [23, 25, 248, 250, 251, 627] исследований геометрических конфигураций молекул метаборатов щелочных элементов и молекулы метабората таллия(I) хорошо согласуются. Как и в случае окиси бора, в тщательных повторных исследованиях постепенно были получены более точные данные, и наиболее поздние из них (табл. 27) соответствуют следующим температурам (К) экспериментов:

Длины связей и валентные углы в метаборатах щелочных металлов
и некоторых родственных простых соединениях

Молекула	$r(\text{B}=\text{O}), \text{Å}$	$r(\text{B}-\text{O}), \text{Å}$	$\angle \text{O}-\text{B}-\text{O},$ град	$r(\text{M}-\text{O}), \text{Å}$	$\angle \text{M}-\text{O}-\text{B},$ град
$\text{B}_2\text{O}_3^{\text{a}}$	$1,21^{+0,05}$ $-0,01$	$1,31^{+0,01}$ $-0,05$	180		
$\text{LiBO}_2^{\text{б}}$	$1,19^{+0,05}$ $-0,01$	$1,29^{+0,01}$ $-0,05$	180		
$\text{Li}_2\text{O}^{\text{в}}$				$1,60 \pm 0,02$	
$\text{NaBO}_2^{\text{б}}$	$1,20^{+0,05}$ $-0,01$	$1,30^{+0,01}$ $-0,05$	180	$2,14 \pm 0,03$	106 ± 5
$\text{KBO}_2^{\text{б}}$	$1,21^{+0,05}$ $-0,01$	$1,31^{+0,01}$ $-0,05$	180	$2,36 \pm 0,03$	100 ± 5
$\text{KOH}^{\text{г}}$				$2,18 \pm 0,01$	
$\text{RbVO}_2^{\text{б}}$	$1,21^{+0,05}$ $-0,01$	$1,31^{+0,01}$ $-0,05$	180	$2,54 \pm 0,02$	
$\text{RbOH}^{\text{д}}$				$2,301 \pm 0,002$	
$\text{CsVO}_2^{\text{е}}$ (среднее значение)	$1,25 \pm 0,01$		180	$2,65 \pm 0,05$	140 ± 5
$\text{CsOH}^{\text{д}}$				$2,391 \pm 0,02$	
$\text{TlVO}_2^{\text{е}}$ (среднее значение)	$1,25 \pm 0,01$		180	$2,38 \pm 0,05$	140 ± 5
$\text{Tl}_2\text{O}^{\text{а}}$				$2,15 \pm 0,02$	

^а Электронография [627]; ошибки определены так, как это описано для метаборатов (стр. 134).

^б Электронография, параметры r_g [250].

^в Электронография [630].

^г Микроволновая спектроскопия [393].

^д Микроволновая спектроскопия, равновесная длина связи [409].

^е Электронография [248].

LiVO_2	$1550 \pm 50,$
NaVO_2	$1480 \pm 50,$
KVO_2	$1280 \pm 50,$
RbVO_2	$1200 \pm 50,$
CsVO_2	$1100 \pm 50,$
TlVO_2	$1100 \pm 50.$

Погрешности, указанные в табл. 27 для параметров $r(\text{V}=\text{O})$ и $r(\text{V}-\text{O})$, требуют некоторого пояснения. По существу электронографический анализ дает среднее значение длин связей. Найдено также, что разность между длинами двух типов связей, не превышает 0,1 Å. Таким образом, длины связей, приведенные в табл. 27, относятся к крайним возможным значениям с соответствующими пределами ошибки [250].

Связи $\text{M}-\text{O}$ в метаборатах, по-видимому, длиннее, чем в родственных окисях и гидроокисях. Это может указывать на более слабую связь металл-кислород в метаборатах. В литературе имеются описания свойств связей, которые подчеркивают либо ионный, либо ковалентный характер связи в метаборатах (см., например, [145, 558]). Согласно Спиридонову [586], для описания структуры метаборатов можно применить динамическую модель, подобную модели для смешанных галогенидов или солей кислородсодержащих кислот,

НИТРАТЫ

Для обсуждения результатов исследований нитратов важно знать структуру азотной кислоты HNO_3 . В соответствии с микроволновыми спектроскопическими исследованиями Миллена и Мортонга [451] и Кокса и Ривероса [178], молекула HNO_3 плоская и группа NO_2 слегка наклонена относительно связи $\text{O}-\text{N}$:

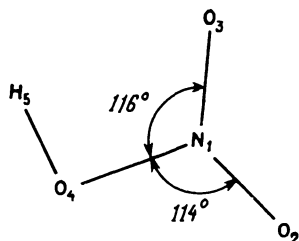


Таблица 28

Геометрические параметры парообразных молекул азотной кислоты^а

Параметр	б	в	г
$r(N_1-O_2)$, Å	$1,206 \pm 0,005$	1,199	$1,22 \pm 0,01$
$r(N_1-O_3)$, Å		1,211	
$r(N_1-O_4)$, Å	$1,405 \pm 0,005$	1,406	$1,40 \pm 0,01$
$r(O-H)$, Å	0,96 (принято)	0,964	
$\angle O_2-N_1-O_3$	$130^\circ \pm 20'$	$130^\circ 16'$	$135 \pm 2,5^\circ$
$\angle O_2-N_1-O_4$	$114^\circ \pm 20'$	$113^\circ 51'$	
$\angle O_3-N_1-O_4$	$116^\circ \pm 20'$	$115^\circ 53'$	
$\angle N_1-O_4-H_5$	$102^\circ \pm 30'$	$102^\circ 9'$	

а Нумерация положений атомов приведена на стр. 134.

б. Микроволновая спектроскопия [451].

в Микроволновая спектроскопия [178].

г Визуальная методика электронографии [27].

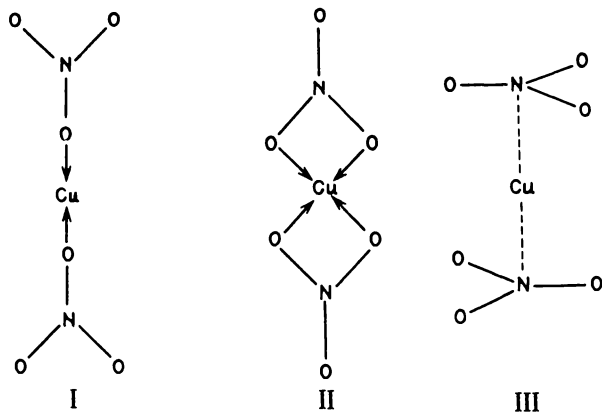
Геометрические параметры, определенные методом микроволновой спектроскопии, приведены в табл. 28 вместе с результатами несколько менее полного визуального электронографического исследования [27]. С учетом экспериментальной ошибки согласование между данными двух методов удовлетворительное.

Для нитрата лития $LiNO_3$ и нитрата натрия $NaNO_3$ при помощи сектор-микрофотометрической методики электронографии найдены молекулярные структуры, аналогичные азотной кислоте, и получены следующие геометрические параметры [367]:

	$LiNO_3$	$NaNO_3$
$r(Me-O)$, Å	1,60	1,90
$r(N-O)$, Å	1,40	1,40
$r(N=O)$, Å	1,22	1,22
$\angle Me-O-N$, град	105	105
$\angle O=N=O$, град	135	135

Ошибка определения длин связей составляет 1% приведенных значений. Более поздние данные для TiNO_3 [342] поставили под сомнение справедливость вышеприведенной модели для молекул нитратов, поэтому целесообразно повторное исследование.

Нитрат меди(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — удивительно летучее соединение. В первых экспериментах по рассеянию электронов, которые были выполнены без вращающегося сектора [397], была достаточной температура сопла испарителя 175–185°С. Определение молекулярной структуры оказалось сложной задачей, поскольку с полученными данными хорошо согласовались теоретические распределения интенсивностей, рассчитанные для нескольких моделей. Ранее исследование [76] привело к заключению, ошибочному, как было показано позднее, что две нитрогруппы присоединены к атому меди различным способом. Согласно более поздним данным, структура обладает более высокой симметрией. Из рассмотренных моделей три изображены ниже:



Возможность поворота вокруг оси $\text{N}-\text{Cu}-\text{N}$ подробно изучена для модели II. В качестве окончательного результата приводится плоская модель II. Такой же вывод сделан на основе данных электронографического исследования [366]. Геометрические параметры, полученные в этих двух исследованиях, хорошо согласуются и составляют

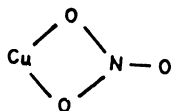
$r(\text{Cu}-\text{O})$, Å	$2,00 \pm 0,02$;
$r(\text{Cu}-\text{N})$, Å	$2,30 \pm 0,03$;
$\angle \text{O}-\text{N}-\text{O}$, град	120 ± 2 ;
$\angle \text{O}-\text{Cu}-\text{O}$, град	70.

Ходченков [366] для длин связей азот–кислород приводит только среднее значение ($1,30 \text{ \AA}$), хотя этот автор при проверке моделей использовал два значения. Окончательные значения оказались такими же, что и определенные Лавилла и Бауэром [397]

$$r(\text{N}=\text{O}) \quad 1,24 \text{ \AA};$$

$$r(\text{N}-\text{O}) \quad 1,32 \text{ \AA}.$$

Более позднее электронографическое исследование [343] подтвердило модель II для $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с плоскими группами:



Однако установлено, что две нитрогруппы лежат не в одной плоскости. Расчеты по методу МО показали, что для равновесной конфигурации диэдрический угол $\theta = 90^\circ$. Из электронографических данных получено среднее значение угла $84,5^\circ$ (температура эксперимента $190 \pm 5^\circ \text{C}$). Авторы не указывают, была ли сделана попытка сопоставить расчетное значение с экспериментальными данными*. Геометрические параметры, определенные в этом электронографическом исследовании, следующие:

$$r_a(\text{Cu}-\text{O}), \text{ \AA} \quad 1,96 \pm 0,02;$$

$$r_a(\text{N}-\text{O}), \text{ \AA} \quad 1,31 \pm 0,01;$$

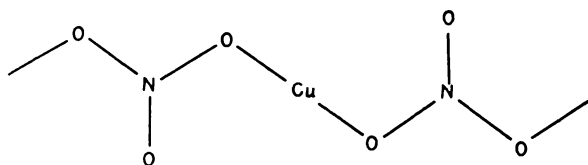
$$r_a(\text{N}=\text{O}), \text{ \AA} \quad 1,23 \pm 0,01;$$

$$\angle \text{O}-\text{Cu}-\text{O}, \text{ град} \quad 70 \pm 2.$$

Таким образом, длина связи $\text{N}=\text{O}$ одинакова ($1,218 \pm 0,004 \text{ \AA}$) в пара́х и кристалле нитрата меди(II), как это следует из рентгенографических данных [696]. Однако конфигурация молекул в кристалле отлична от конфигурации в парообразной фазе. В кристалле параллель-

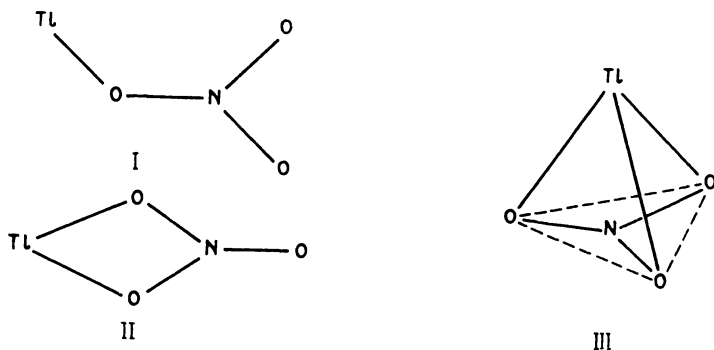
* Такое сопоставление для диэдрического угла θ сделано в более подробной работе этих же авторов (Ищенко А.А., Засорин Е.З., Спиридонов В.П., Иванов А.А., Координационная химия, в печати), показавшей полное согласование эксперимента и расчета. — Прим. ред.

ные цепи из NO_3^- -групп связаны друг с другом атомами Cu [662]:

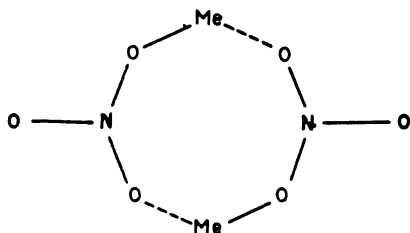


Сделано предположение [6], что при сублимации эти цепи рвутся с образованием молекул.

Предварительные результаты по электронографическому исследованию *нитрата таллия* (I) TlNO_3 указывают [342] на динамическую структуру в парообразной фазе. Экспериментальные данные наилучшим образом могут быть аппроксимированы тремя моделями (I, II и III) с относительным содержанием 18, 71 и 11% соответственно.

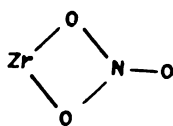


Методами КР- и ИК- спектроскопии изучены структуры нитратов щелочных элементов, TlNO_3 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, и изолированных в матрицах [574]. Во всех случаях спектры обусловлены стабильными мономерными формами. Только для нитратов щелочных элементов можно было обнаружить присутствие некоторого количества димерных форм, для которых предложена структура



В мономерах нитратов щелочных элементов установлено значительное искажение нитрогруппы, которое обусловлено поляризующим действием катиона. Искажение значительно меньше в $TlNO_3$ и $Cu(NO_3)_2$, причем оба соединения обладают более ковалентным характером. ИК-Спектр нитрата меди(II) подтверждает модель с симметрией D_{2h} , предложенную Лавилла и Бауэром [397].

Тусеев, Засорин и Спиридонов [635] выполнили электронографический структурный анализ молекулы *тетранитрата циркония* $Zr(NO_3)_4$; установлено плоское строение фрагмента



Межъядерное расстояние цирконий – азот равно $2,650 \pm 0,014 \text{ \AA}$; $l = 0,08 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Определены также следующие длины связей и амплитуды колебаний (\AA):

	r_a	l
Zr–O	$2,219 \pm 0,006$	$0,052 \pm 0,012$
N–O	$1,284 \pm 0,007$	$0,038 \pm 0,016$
N=O	$1,184 \pm 0,010$	$0,036 \pm 0,017$

Указанные погрешности представляют не полные ошибки, а стандартные отклонения, полученные по методу наименьших квадратов. Конфигурация лигандов вокруг атома циркония представляет искаженный тетраэдр.

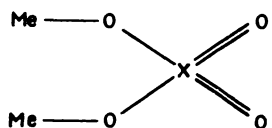
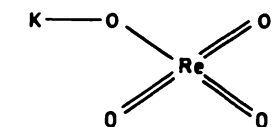
СОЕДИНЕНИЯ $MeReO_4$ ($Me = K, Tl$), Me_2XO_4 ($Me = K, Cs, In, Tl$ и $X = S, Cr, Mo, W$) и $BaWO_4$

Для электронографического исследования большинства этих соединений необходимы очень высокие температуры сопла испарителя ($^{\circ}C$):

$KReO_4$	800–900
$TlReO_4$	570
K_2SO_4	1300–1500
Cs_2SO_4	

Tl_2SO_4	700
Na_2CrO_4	1000–1200
K_2CrO_4	
Cs_2MoO_4	1050
In_2MoO_4	1000
Tl_2MoO_4	630–730
Cs_2WO_4	900
$BaWO_4$	1800–2000

Визуальные электронографические данные для $KReO_4$ [593], Cs_2SO_4 [594], Na_2CrO_4 и K_2CrO_4 [595] были интерпретированы на основе модели классических ковалентных структур. Согласно этой модели, геометрическая конфигурация представляет искаженный тетраэдр с атомом X в центре и атомами кислорода в вершинах. Атом щелочного металла соединен с атомом кислорода, как показано на рис. 41. Такая структура имеет два типа связей X–O, в грубом приближении соответствующих одинарной и двойной связям, что изображается классическими структурными формулами:



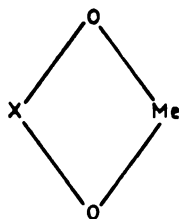
Параметры, определенные при помощи визуальной методики, приведены в табл. 29.

Структурные формулы, приведенные выше и известные по элементарным учебникам, значительно отличаются от тех, которые были установлены для этого типа соединений в твердом и жидком состояниях. Для последних найдено правильное или почти правильное тетраэдрическое расположение атомов кислорода вокруг центрального атома (см., например, данные табл. 33 и приведенную в ней библиографию).

Толчком к развитию структурной химии солей кислородсодержащих кислот послужила работа Бюхлера, Стоффера и Клемперера [148], в которой из экспериментов по отклонению молекулярного пучка было установлено отсутствие постоянного электрического дипольного момента для молекул Cs_2SO_4 . Поскольку этот результат противоречил структуре, определенной в электронографическом исследовании при помощи визуальной методики, Спиридонов и Лутошкин [596] повторили эксперимент, используя сектор-микрофотометрическую методику. Они изучили также структуры *сульфата калия* K_2SO_4 и *хромата калия* K_2CrO_4 .

В настоящее время выполнены электронографические исследования *молибдата цезия* Cs_2MoO_4 , *вольфрамата цезия* Cs_2WO_4 [638], *перрената таллия(I)* TlReO_4 [530] и *вольфрамата бария* BaWO_4 [344]. Геометрические конфигурации молекул, найденные в сектор-микрофотометрических исследованиях, значительно отличаются от полученных из визуальных электронографических данных. Поэтому необходимы новые исследования соединений, не изученных повторно.

Что касается структур, полученных с использованием современных методик, установлено, что группа XO_4 в пределах экспериментальной ошибки представляет собой правильный тетраэдр. Атомы щелочного элемента (Тl и Ва) расположены на осях, перпендикулярных ребрам тетраэдра XO_4 (рис. 42). В случае соединений Me_2XO_4 эту модель называют также "бидицической структурой", поскольку она состоит из двух 4-членных колец



плоскости которых взаимно перпендикулярны,

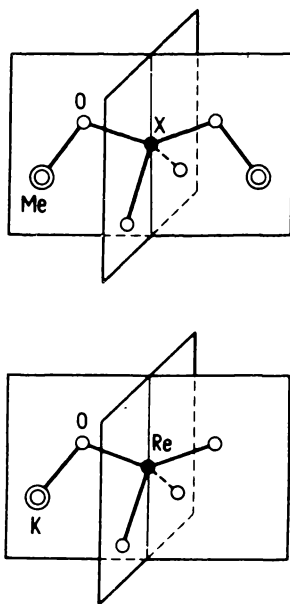


Рис. 41. Ранее принятые модели для паробразных молекул Me_2XO_4 ($\text{Me} = \text{K}, \text{Na}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Cr}$) и KReO_4 .

Таблица 29

Геометрические параметры для соединений $MeXO_4$ ($Me = K, X = Re$) и Me_2XO_4 ($Me = Cs, K; X = S, Cr$), определенные при помощи визуальной методики электронографии

Молекула	$KReO_4$ [593]	Cs_2SO_4 [594]	Na_2CrO_4 [595]	K_2CrO_4 [595]
Параметр				
$r(X=O), \text{Å}$	1,75	1,43	1,60	1,60
$r(X-O), \text{Å}$	1,95	1,62	1,80	1,80
$r(Me-O), \text{Å}$	2,20	2,50	1,90	2,20
$\angle O=X=O, \text{град}$		120	135	135
$\angle O-X-O, \text{град}$		105	105	105
$\angle O-X=O, \text{град}$	95			
$\angle Me-O-X, \text{град}$	105	105	105	105

- Примечания:** 1. Ошибки определения параметров в цитируемых работах не приведены.
2. Результаты повторного электронографического исследования с использованием сектор-микрофотометрической методики для Cs_2SO_4 и K_2SO_4 приведены в табл. 30. Эти результаты значительно отличаются от приведенных (см. текст), поэтому и для других соединений представляется необходимым повторное исследование.

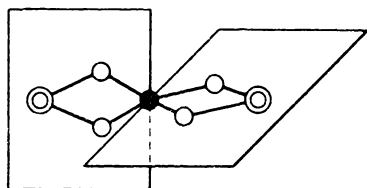


Рис. 42. "Биклическая структура" солей кислот, содержащих группу XO_4 ($X = S, Cr, Mo, W$). Геометрические параметры суммированы в табл. 30 и 31. Значения $r(S-O)$ значительно меньше, чем для одинарной связи (1,69 Å)*. Значения в области 1,40–1,44 Å обычно приписывают двойной связи $S=O$ [63], поэтому можно считать, что связь сера-кислород в K_2SO_4 и Cs_2SO_4 в паровой фазе имеет характер двой-

* Это значение рассчитано на основе формулы Шомакера и Стивенса [547] с использованием ковалентных радиусов по Полингу [500].

Таблица 30

Геометрические параметры для молекул K_2SO_4 , Cs_2SO_4 и K_2CrO_4 , определенные Спиридоновым и Лутошкиным [596] с использованием сектор-микрофотометрической методики электронографии

Параметр	K_2SO_4	Cs_2SO_4	K_2CrO_4
$r(X-O), \text{Å}$	$1,47 \pm 0,01$	$1,48 \pm 0,01$	$1,66 \pm 0,01$
$r(Me-O), \text{Å}$	$2,45 \pm 0,03$	$2,60 \pm 0,03$	$2,45 \pm 0,03$
$\angle O-Me-O, \text{град}$	59*	55*	67*
$l(Me-O), \text{Å}$	0,15*	0,25*	0,12*

Примечание. Группа XO_4 – правильный тетраэдр, ошибка определения $\angle O-X-O$ составляет $\pm 10^\circ$; возможная разность длин связей $X-O$ не больше 0,1 Å [596]. Для значений, отмеченных звездочкой, ошибки определения не указаны.

Таблица 31

Геометрические параметры молекул Cs_2MoO_4 и Cs_2WO_4 , определенные Угаровым, Ежовым и Рамбиди [638], с использованием сектор-микрофотометрической методики электронографии

Параметр	Cs_2MoO_4	Cs_2WO_4
$r(X-O), \text{Å}$	$1,80 \pm 0,02$	$1,82 \pm 0,02$
$r(Cs-O), \text{Å}$	$2,80 \pm 0,03$	$2,78 \pm 0,03$
$r(Cs... X), \text{Å}$	$3,50 \pm 0,03$	$3,50 \pm 0,03$
$r(Cs... O), \text{Å}$	$4,81 \pm 0,10$	$4,84 \pm 0,10$
$r(Cs... Cs), \text{Å}$	7,00 (рассч.)	$7,00 \pm 0,12$
$\angle O-X-O, \text{град}$	105 ± 4	104 ± 4
$l(X-O), \text{Å}$	$0,06 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,02$
$l(Cs-O), \text{Å}$	$0,26 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,03$
$l(Cs... X), \text{Å}$	$0,21 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,02$
$l(Cs... O), \text{Å}$	$0,45 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,04$
$l(Cs... Cs), \text{Å}$	0,50	$0,45 \pm 0,05$

ной связи. Тогда из последних данных можно заключить, что в парообразной фазе структуры солей и соответствующих кислот различны. Геометрическая конфигурация молекулы серной кислоты была до сих пор определена только в кристаллической фазе [157]. Рентгенографическим методом найдены две разные связи сера-кислород

$$r(\text{S}-\text{O}) \quad 1,535 \pm 0,015 \text{ \AA};$$

$$r(\text{S}=\text{O}) \quad 1,426 \pm 0,015 \text{ \AA}.$$

Аналогично, структуры азотной [27, 178, 451] и хлорной [26, 156] кислот в парообразной фазе характеризуются двумя различными связями центральный атом-кислород.

Интересно также сопоставить структуры хроматной, молибдатной и вольфраматной групп со структурой полимерных окисей в K_2CrO_4 и Cs_2MoO_4 длина связей X-O (X=Cr, Mo) имеет промежуточное значение между мостиковыми и концевыми связями в окисях.

Таблица 32

Длина связей в солях Me_2XO_4 (Me = K, Cs; X = S, Cr, Mo, W)
и некоторых родственных простых соединениях

Молекула	Связь	Расстояние, \AA
LiF	Li-F	$1,563892 \pm 0,000050$ (см. [406]) ^a
Li ₂ O	Li-O	$1,60 \pm 0,02$ [630] ^b
KF	K-F	$2,17144 \pm 0,00005$ (см. [406]) ^a
KOH	K-O	$2,18 \pm 0,01$ [393] ^a
K ₂ SO ₄	K-O	$2,45 \pm 0,03$ [596] ^b
K ₂ CrO ₄	K-O	$2,45 \pm 0,03$ [596] ^b
CsF	Cs-F	$2,3453 \pm 0,0001$ (см. [406]) ^a
CsOH	Cs-O	$2,391 \pm 0,002$ [409] ^a
Cs ₂ SO ₄	Cs-O	$2,60 \pm 0,03$ [596] ^b
Cs ₂ MoO ₄	Cs-O	$2,80 \pm 0,03$ } параметры r_g [638]
Cs ₂ WO ₄	Cs-O	$2,78 \pm 0,03$ }

^a Микроволновая спектроскопия.

^b Сектор-микрофтометрическая методика электронографии.

В табл. 32 длины связей атом щелочного металла – кислород в солях кислородсодержащих кислот сопоставлены с аналогичными данными для других соединений. В солях кислородсодержащих кислот связи $M-O$, по-видимому, более длинные, чем в гидроокисях, связи в которых в свою очередь, как и ожидалось, имеют длину, сопоставимую с длиной связи $Me-F$ в соответствующих фторидах.

Заслуживают внимания структурные особенности солей кислородсодержащих кислот. Одна из них – большие средние амплитуды колебаний связей $Me-O$. Некоторые амплитуды колебаний приведены в табл. 30 и 31, другие будут даны ниже. Как длины связей, так и амплитуды колебаний связей $Me-O$ указывают на то, что взаимодействие между атомом металла и остальной частью молекулы довольно слабое.

Сравнение структур солей в различных фазах облегчается тем, что выполнены многочисленные рентгеноструктурные исследования кристаллических соединений, содержащих ионы SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} или WO_4^{2-} (см., например, [63, 614, 615], а также библиографию к табл. 33). Ион XO_4^{2-} в кристалле, по-видимому, имеет тетраэдрическую конфигурацию. Правильная тетраэдрическая конфигурация обнаружена также для ионов SO_4^{2-} в рентгеноструктурных исследованиях расплавов Li_2SO_4 , Na_2SO_4 и K_2SO_4 [643]. Что касается длин связей $S-O$, то данные по кристаллической фазе слишком разбросаны для соответствующего сопоставления. Некоторые более новые и точные данные по гидратированным сульфатам собраны в обзорной статье Бэнистера, Мура и Пэдди [63]. Значение $r(S-O)$ равно $1,473 \pm 0,003 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с результатами для парообразной фазы. Аналогично, геометрические параметры для Li_2SO_4 , Na_2SO_4 и K_2SO_4 , приведенные в табл. 33 и относящиеся к парообразной и жидкой фазам, существенно не различаются. То же можно сказать о данных по молибдатам и вольфраматам. Таким образом, на структуру групп XO_4 мало влияет фаза и даже природа атома щелочного металла Me .

В молибдатах и вольфраматах щелочных металлов центральный атом всегда находится в тетраэдрическом окружении из четырех атомов кислорода, в то время как в случае других металлов были найдены октаэдрические структуры XO_6 . Как среди тетраэдрических, так и среди октаэдрических систем можно наблюдать постоянство

Таблица 33

Длина связей $r(X-O)$ для тетраэдрических групп XO_4 в молекулах солей в парообразном, жидком и твердом состояниях

Соединение	Длина связей, Å	Фаза	Метод ^а	Литература
<i>Сульфаты</i> $r(S-O)$				
Li_2SO_4	1,46	Жидкая	РГ	643
Na_2SO_4	1,48	"	РГ	643
K_2SO_4	1,46	"	РГ	643
	$1,47 \pm 0,01$	Парообразная	ЭГ	596
Cs_2SO_4	$1,48 \pm 0,01$	"	ЭГ	596
Tl_2SO_4	$1,48 \pm 0,01$	"	ЭГ	639
<i>Хроматы</i> $r(Cr-O)$				
K_2CrO_4	$1,66 \pm 0,01$	Парообразная	ЭГ	596
$PbCrO_4$	1,65	Твердая	РГ	615
<i>Молибдаты</i> $r(Mo-O)$				
K_2MoO_4	$1,76 \pm 0,01$	Твердая	РГ	270
Cs_2MoO_4	$1,80 \pm 0,01$	Парообразная	ЭГ	638
In_2MoO_4	$1,81 \pm 0,02$	"	ЭГ	628
Tl_2MoO_4	$1,81 \pm 0,02$	"	ЭГ	629
$MnMoO_4$	1,761	Твердая	РГ	2
<i>Вольфраматы</i> $r(W-O)$				
Li_2WO_4	1,79	Твердая	РГ	684
K_2MoO_4	1,79	"	РГ	380
Cs_2WO_4	1,82	Парообразная	ЭГ	638
$CaWO_4$	1,785	Твердая	РГ	359
	1,788	"	РГ	686
	1,771	"	РГ	139
$Al_2(WO_4)_3$	$1,783 \pm 0,023$	"	РГ	180
$Sc_2(WO_4)_3$	$1,761 \pm 0,046$	"	РГ	1

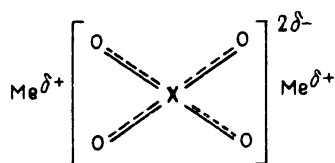
^а РГ – рентгенография, ЭГ – электронография.

значений $r(\text{X-O})$, но имеется значительная разница между величинами, относящимися к обеим группам. Для иллюстрации ниже представлены некоторые расстояния X-O в октаэдрических структурах, которые следует сопоставить со значениями в случае тетраэдрического окружения, приведенными в табл. 33:

Соединение MeXO_4	$r(\text{X-O})$, Å (среднее значение)	Литература
CoMoO_4	1,991	Цитировано в [2]
NiWO_4	$1,92 \pm 0,21$	[362]
MnWO_4	$1,95 \pm 0,19$	Цитировано в [2]
CuWO_4	1,941	[368]
FeWO_4	1,940	Цитировано в [368]

Таким образом, например, средняя длина связи W-O в октаэдрической структуре на $0,15 \text{ Å}$ больше, чем в тетраэдрической. Это не является неожиданным, если учесть более сильное отталкивание соседних электронных пар в случае более высокой координации.

Возвращаясь к структурным особенностям солей Me_2XO_4 отметим, что Спиридонов [619] предложил для них структурную формулу



Здесь, как и в классической структурной формуле, центральный атом шестивалентен и имеет четыре связи с порядком $1\frac{1}{2}$. Отмечены следующие преимущества этой формулы:

- 1) отражен автономный характер группы XO_4 ;
- 2) показано, что группа XO_4 остается неизменной при переходе из одной фазы в другую;
- 3) показана равноценность связей X-O ;
- 4) подчеркнуты особенности связей Me-O (например, удлинение связей Me-O по сравнению с гидроокисями согласуется с увеличением координационного числа).

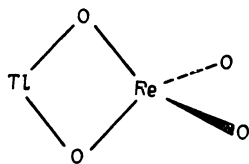
Подобные доводы были приведены при обсуждении структур смешанных галогенидов.

Уже говорилось о том, что группа XO_4 вносит основной вклад в образование дифракционной картины в случае солей кислородсодержащих кислот Me_2XO_4 . Две главные причины этого – слабая рассеивающая способность атома щелочного элемента с небольшим атомным номером и большая амплитуда колебаний связей $\text{Me}-\text{O}$. Поэтому трудно (если это вообще возможно определить некоторые геометрические особенности. Было также указано, что следует ожидать меньших амплитуд колебаний для связей с меньшей полярностью [629]. Чтобы точнее определить геометрию молекул, были изучены соединения с более тяжелыми атомами металла и менее полярными связями $\text{Me}-\text{O}$.

Электроннографическое исследование *перрената таллия(I)* TlReO_4 [530] дало следующие межъядерные расстояния и средние амплитуды колебаний (Å):

$r(\text{Re}-\text{O})$	$1,72 \pm 0,01;$	$l(\text{Re}-\text{O})$	$0,04 \pm 0,02;$
$r(\text{Tl}-\text{O})$	$2,46 \pm 0,07;$	$l(\text{Tl}-\text{O})$	$0,22 \pm 0,06;$
$r(\text{Tl} \dots \text{Re})$	$3,21 \pm 0,02;$	$l(\text{Tl} \dots \text{Re})$	$0,18 \pm 0,02;$
$r(\text{Tl} \dots \text{O})$	$4,44;$	$l(\text{Tl} \dots \text{O})$	$0,31 \pm 0,16.$

Конфигурация молекулы описывается моделью, в которой прямая линия соединяет атом рения, середину одного из ребер тетраэдра ReO_4 и атом таллия:



Средние значения углов (град) составляют

$\angle \text{O}-\text{Re}-\text{O}$	$98 \pm 6;$
$\angle \text{O}-\text{Tl}-\text{O}$	$64 \pm 3.$

Геометрические параметры для *молибдата индия* In_2MoO_4 [628] и *молибдата таллия* Tl_2MoO_4 [629] приведены в табл. 34. Основные параметры для *сульфата таллия* Tl_2SO_4 [638] даны ниже

$r_g(\text{S}-\text{O}), \text{Å}$	$1,48 \pm 0,02;$	$l_g(\text{S}-\text{O})$	$0,05 \pm 0,02;$
$r_g(\text{Tl}-\text{O}), \text{Å}$	$2,41 \pm 0,02;$	$l_g(\text{Tl}-\text{O})$	$0,14 \pm 0,02;$
$\angle \text{O}-\text{S}-\text{O}, \text{град}$	$107,5 \pm 4;$		
$\angle \text{O}-\text{Tl}-\text{O}, \text{град}$	$59 \pm 2,5.$		

Полная геометрия молекулы аналогична конфигурациям K_2SO_4 и Cs_2SO_4 , включая правильную тетраэдрическую группу SO_4 .

Таблица 34

Геометрические параметры молекул In_2MoO_4 и Tl_2MoO_4

Параметр	In_2MoO_4 [628]	Tl_2MoO_4 [629]
$r(\text{Mo}-\text{O}), \text{Å}$	$1,81 \pm 0,02$	$1,81 \pm 0,02$
$r(\text{Me}-\text{O}), \text{Å}$	$2,20 \pm 0,02$	$2,30 \pm 0,03$
$\angle \text{O}-\text{Mo}-\text{O}, \text{град}$	85 ± 5	90 ± 8
$\angle \text{O}-\text{Me}-\text{O}, \text{град}$	68 ± 3	68 ± 4
$l(\text{Mo}-\text{O}), \text{Å}$	$0,10$	$0,10 \pm 0,02$
$l(\text{Me}-\text{O}), \text{Å}$	$0,18$	$0,20 \pm 0,03$

Таблица 35

Длина связей в молибдатах и окисях

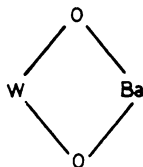
Соединение	Связь	Длина связи, Å	Литература
$(\text{MoO}_3)_3$	$\text{Mo}=\text{O}$	$1,67 \pm 0,01$	240
	$\text{Mo}-\text{O}$	$1,89 \pm 0,01$	
In_2MoO_4	$\text{Mo}-\text{O}$	$1,81 \pm 0,02$	628
	$\text{In}-\text{O}$	$2,20 \pm 0,02$	
In_2O	$\text{In}-\text{O}$	$2,00 \pm 0,02$	627
Tl_2MoO_4	$\text{Mo}-\text{O}$	$1,81 \pm 0,02$	629
	$\text{Tl}-\text{O}$	$2,30 \pm 0,03$	
Tl_2O	$\text{Tl}-\text{O}$	$2,15 \pm 0,02$	627

Конфигурации двух молибдатов также хорошо изображаются моделью, показанной на рис. 42, однако тетраэдр MoO_4 несколько искажен. Интересно сопоставить связи $\text{Mo}-\text{O}$ и $\text{Me}-\text{O}$ в молибдатах со связями в соответствующих окисях (табл. 35). Значение $r(\text{Mo}-\text{O}) = 1,81 \text{ \AA}$, найденное в солях, является промежуточным между концевой и мостиковой связями в трехокиси молибдена. Связи $\text{Me}-\text{O}$ ($\text{Me} = \text{In}, \text{Tl}$) в молибдатах на $0,15-0,20 \text{ \AA}$ больше, чем в окисях. В Tl_2SO_4 удлинение связи $\text{Tl}-\text{O}$ даже больше. Аналогично, средняя амплитуда колебаний этой связи очень велика, по существу в два раза больше, чем в молекуле окиси [628, 629]. Все эти данные также можно рассматривать как подтверждение предложенной для этих соединений структурной формулы (стр. 147). Главная характеристика, общая для этих структур, которая уже подчеркивалась, – жесткость группы XO_4 , геометрия которой остается неизменной при переходе из одной фазы в другую и не зависит от атома металла, связанного с этой группой.

Однако электронографическое исследование *вольфрамата бария* BaWO_4 , проведенное Ивановым, Спиридоновым, Ерохиным и Левицким [344], показало некоторые отклонения от этой модели. Установлено, что фрагмент WO_4 значительно искажен по сравнению с конфигурацией правильного тетраэдра. Определены межъядерные расстояния (Å)

$r(\text{W}-\text{O})$	1,82;
$r(\text{Ba}-\text{O})$	2,18;
$r(\text{Ba}\dots\text{W})$	3,18.

В работе приведены также валентные углы $\angle \text{O}-\text{W}-\text{O} = 83^\circ$ и $\angle \text{O}-\text{Ba}-\text{O} = 67^\circ$, рассчитанные из указанных расстояний r в предположении плоскостности кольца



Полимерные окиси

Структуры, обсуждаемые в настоящей главе, представляют ассоциаты двух или большего числа молекул. За исключением димеров моноокисей азота и серы связь между молекулярными фрагментами возникает за счет кислородных мостиков. Образующиеся кольцевые системы содержат более длинные мостиковые связи внутри колец и укороченные концевые связи. Точное определение геометрии молекулы в ряде случаев осложняется тем обстоятельством, что в пара́х присутствует несколько форм с неизвестным составом. Поэтому анализ состава пара представляет неотъемлемую часть структурного определения. Электронография — метод, почти исключительно используемый для определения геометрических конфигураций полимерных окисей, — требует по крайней мере относительного преобладания в паре изучаемых молекул. Метод микроволновой спектроскопии можно применять для тех молекулярных форм, которые составляют лишь небольшую долю общего состава пара.

ОКИСИ АЗОТА И СЕРЫ

Димер двуокиси азота N_2O_4 исследован наиболее подробно. Раннее сектор-микрофотометрическое электронографическое исследование [575] установило плоскую конфигурацию молекулы с симметрией D_{2h} (рис. 43) и очень длинной связью N—N. Поскольку при повторном исследовании NO_2 [110] была обнаружена ошибка прибора в первоначальном исследовании NO_2 [559], проводившемся одновременно с N_2O_4 , выполнено новое определение структуры N_2O_4 [439]. Более поздняя работа подтвердила наиболее важные результаты первоначального исследования относительно формы молекулы. Установлено, что размер молекулы на 0,9% больше ранее найденного; соответствующие параметры приведены в табл. 36 и 37.

Молекула димера двуокиси азота имеет плоскую конфигурацию с симметрией D_{2h} , как в твердой [153, 287], так и в жидкой [94] фазах.

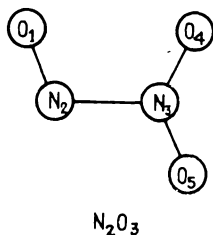
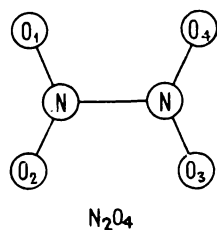
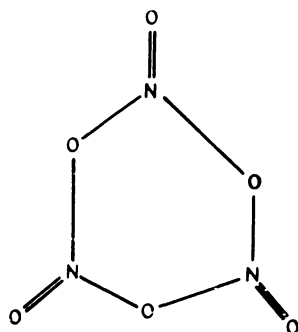


Рис. 43. Нумерация положений атомов для димера двуокиси азота и ангидрида азотистой кислоты.

Основные параметры, найденные в рентгеноструктурном исследовании Грота [287], следующие: $r(N-O) = 1,21 \text{ \AA}$; $r(N-N) = 1,75 \text{ \AA}$ и $\angle O-N-O = 135^\circ$.

Результаты электронографического исследования конфигурации молекулы N_2O_4 хорошо согласуются с колебательным спектром, полученным в парообразной фазе [94, 579]. Однако спектры, полученные в твердой фазе при температуре жидкого азота [332], и спектры в матрице [252] указывают на существование как молекул O_2N-NO_2 с симметрией D_{2d} , так и конфигураций типа O_2N-ONO^* . В парях системы $NO_2-N_2O_4$ методом отклонения молекулярного пучка, объединенным с масс-спектрометрическим анализом [482, 483], установлена значительная полимеризация (с образованием ассоциатов выше N_2O_4). Обнаружено, что высшие полимеры неполярны,

и для тримерных молекул предложена плоская модель с симметрией C_{3v} :



Как указывают Новик, Говард и Клемперер [482], локальная симметрия вышеприведенной модели аналогична симметрии *изо*-димера двуокиси азота

*Повторное исследование колебательного спектра N_2O_4 в парообразной фазе [Bibart C.H., Ewing G. E., J. Chem. Phys., **61**, No. 4, 1284 (1974)] подтвердило плоскую конформацию молекулы. — *Прим. ред.*

Таблица 36

Межъядерные расстояния (параметры r_a) и валентные углы в NO_2 и N_2O_4 , определенные методом электронографии, и в N_2O_3 , определенные методом микроволновой спектроскопии

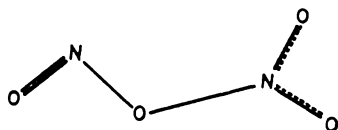
Параметр	NO_2 [110]	N_2O_4 [439]
$r(\text{N}-\text{O})$, Å	$1,202 \pm 0,003$	$1,190 \pm 0,002$
$r(\text{N}-\text{N})$, Å		$1,782 \pm 0,008$
$\angle \text{O}-\text{N}-\text{O}$, град	$134,4 \pm 1,3$	$135,4 \pm 0,6$
N_2O_3 [122]		
$r(\text{N}_2-\text{N}_3)$, Å		1,864
$r(\text{N}_2-\text{O}_1)$, Å		1,142
$r(\text{N}_3-\text{O}_4)$, Å		1,202
$r(\text{N}_3-\text{O}_5)$, Å		1,217
$\angle \text{O}_1-\text{N}_2-\text{O}_3$, град		105,1
$\angle \text{O}_4-\text{N}_3-\text{N}_2$, град		112,7
$\angle \text{O}_5-\text{N}_3-\text{N}_2$, град		117,5

Таблица 37

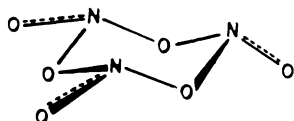
Средние амплитуды колебаний (l , Å), определенные электронографически (ЭГ) и рассчитанные из спектроскопических данных (СП), для димера двуокиси азота

Пара атомов ^а	ЭГ (-21°C [439])	СП (-20°C [186])
$\text{N}-\text{O}$	$0,0381 \pm 0,0019$	0,0391
$\text{N}-\text{N}$	$0,0816 \pm 0,0178$	0,0543
$\text{N}\dots\text{O}$	$0,0729 \pm 0,0061$	0,0670
$\text{O}_{1\dots}\text{O}_2$	$0,0493 \pm 0,0040$	0,0525
$\text{O}_{1\dots}\text{O}_3$	$0,0730 \pm 0,0114$	0,0711
$\text{O}_{1\dots}\text{O}_4$	$0,0970 \pm 0,0167$	0,0943

^а Нумерация положений атомов кислорода показана на рис. 43.



Это заключение сделано на основе того, что молекулы димера двуокиси азота, зарегистрированные в экспериментальных условиях, являются полярными. Альтернативная структура тримерной формы предложена Либманом [411]



Можно ожидать, что эта форма обладает дипольным моментом.

Геометрические параметры для двуокиси азота приведены в табл. 36. Сопоставление данных для NO_2 и $(\text{NO}_2)_2$ не обнаруживает существенной разницы между структурами группы NO_2 в димере и мономере. Это неудивительно, поскольку взаимодействие между двумя этими группами в молекуле N_2O_4 очень слабо, на что указывает длинная связь $\text{N}-\text{N}$. В тетрафторгидразине N_2F_4 связь $\text{N}-\text{N}$ на $0,3 \text{ \AA}$ короче, однако валентный угол $\text{F}-\text{N}-\text{F}$ ($103,1 \pm 0,6^\circ$ [276]) почти такой же, как в радикале NF_2 ($102,5^\circ$ [113]) и в молекуле NF_3 ($102,4^\circ$ [491]). Для сравнения следует отметить, что в пара́х тетрафторгидразина присутствуют как *анти*-, так и *гош*-форма (рис. 44) [150, 276].

Наиболее интересной особенностью структуры димера двуокиси азота служит очень длинная связь $\text{N}-\text{N}$. Примечательна также относительно большая амплитуда ее колебаний, поскольку это дает дополнительное доказательство слабости связи между двумя группами NO_2 .

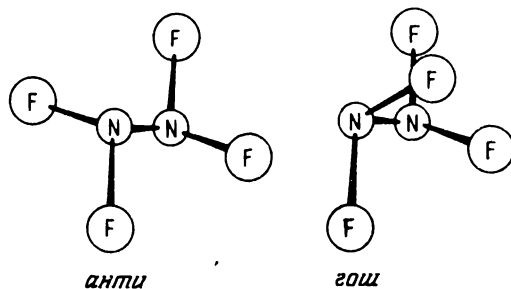


Рис. 44. Конформации тетрафторгидразина.

Средние амплитуды колебаний, рассчитанные в спектроскопическом анализе, хорошо согласуются с электронографическими данными, за

исключением значения $l(\text{N}-\text{N})$ (табл. 37). По-видимому, требуется некоторая модификация данных по молекулярному силовому полю. В тетрафторгидразине для существенно одинарной связи $\text{N}-\text{N}$ ($1,492 \text{ \AA}$) средняя амплитуда колебаний составляет $0,048 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [276] — значительно меньше, чем в димере двуокиси азота.

Особенности геометрии молекулы N_2O_4 побудили многих исследователей предложить различные модели и их интерпретацию. Первоначальная гипотеза Смита и Хэдберга [575] для объяснения плоскостности молекулы основывалась на предположении, что связь $\text{N}-\text{N}$ имеет преимущественно π -характер, а не σ -характер. Длина и, следовательно, прочность связи объясняются слабым перекрыванием орбиталей в направлении связи. Дальнейшие теоретические приближения рассмотрены в статье МакКлееланда, Гундерсен и Хэдберга [439].

Полное определение геометрии молекулы *азотистого ангидрида*, N_2O_3 выполнено в микроволновом спектроскопическом исследовании Бриттена, Кокса и Кусковского [122] с использованием семи изотопозамещенных образцов. Этой работе предшествовала первоначальная попытка [390], которая привела к получению лишь частичной структурной информации. В табл. 36 приведены длины связей и валентные углы для плоской конфигурации (рис. 43). Вновь интересно отметить плоскостность молекулы (и большую величину барьера внутреннего вращения), несмотря на чрезвычайно длинную центральную связь. Действительно, связь $\text{N}-\text{N}$ в N_2O_3 даже на $0,1 \text{ \AA}$ больше, чем в N_2O_4 . Наблюдается небольшое изменение в структуре группы NO_2 по сравнению с молекулой NO_2 . Эта группа имеет значительный наклон ($2,4^\circ$) по отношению к группе NO , в то время как для азотной кислоты наблюдается меньший наклон в противоположную сторону. В работе Бриттена, Кокса и Кусковского [122] проведено обсуждение особенностей связей.

Имеющиеся данные по геометрии молекулы *димера моноокиси азота* $(\text{NO})_2$ несколько неопределенны, хотя недавно проведена серия экспериментальных и теоретических исследований. Рентгеноструктурный анализ твердой фазы [416], а также ИК-спектроскопическое исследование парообразной фазы [214] установили плоскую *цис*-конфигурацию. Принимая $r(\text{N}-\text{O}) = 1,15 \text{ \AA}$, Динерман и Юинг [214] определили $r(\text{N}-\text{N}) = 1,75 \text{ \AA}$ и $\angle \text{N}-\text{N}-\text{O} = 90^\circ$. Рентгеноструктурные данные следующие: $r(\text{N}-\text{N}) = 2,18 \pm 0,06 \text{ \AA}$, $r(\text{N}-\text{O}) = 1,12 + 0,02 \text{ \AA}$ и $\angle \text{N}-\text{N}-\text{O} = 101 \pm 3^\circ$. Погрешности в спектроскопических результатах были достаточно большими, чтобы охватить параметры, найденные в рентгеноструктурном исследовании. Появились

различные полуэмпирические [657, 676] расчеты и расчеты *ab initio* [572], в которых определены значения многих параметров. Последняя работа Скорупа, Боггса и Сканке [571] является, по-видимому, наиболее полной из всех имеющихся, в которой с использованием метода силового поля Пулаи [515] определены структуры и относительные энергии различных изомеров. Эти расчеты *ab initio* могут значительно облегчить дальнейшие экспериментальные исследования. Ниже приведены рассчитанные межъядерные расстояния и средние амплитуды колебаний для двух стабильных изомеров $(NO)_2$:

	<i>цис</i>		<i>транс</i>	
	$r, \text{Å}$	$l, \text{Å}$	$r, \text{Å}$	$l, \text{Å}$
N—N	1,7674	0,0651	1,6861	0,0675
N—O	1,1623	0,0358	1,1704	0,0363
N...O	2,3770	0,0607	2,3259	0,0762
O...O	2,4326	0,0766	3,2737	0,0617

Димерная форма *монооксида серы* $(SO)_2$ обнаружена в разряде двуоксида серы методом микроволновой спектроскопии [624, 625]. Установлена плоская *цис*-конфигурация с параметрами

$$r(S-O), \text{Å} \quad 1,458 \pm 0,002;$$

$$r(S-S), \text{Å} \quad 2,0245 \pm 0,0006;$$

$$\angle S-S-O, \text{град} \quad 112,7 \pm 0,5.$$

Длина связи S—S определена здесь как параметр r_s . Сопоставляя особенности геометрии молекулы $(SO)_2$ с особенностями родственных систем, Тиман, Ловаш и Джонсон [625] отметили среди других следующие изменения. Связь сера—кислород в димерной молекуле короче, чем в мономере ($1,48108 \pm 0,00008 \text{ Å}$) [57]), и имеет промежуточное значение между длиной связи в S_2O ($1,4637 \pm 0,0005 \text{ Å}$ [622]) и SO_2 (например, $r_e = 1,43076 \pm 0,00013 \text{ Å}$ [541]). Длина связи сера—сера подобна параметру $r(S-S)$, найденному для HSSH ($2,055 \pm 0,001 \text{ Å}$ [679]) и CH_3SSCH_3 ($2,038 \text{ Å}$ [613]), связи в которых рассматриваются как типично одинарные.

СОЕДИНЕНИЯ A_4O_6 ($A = P, PO, As, Sb$)

Визуальная методика электронографии была применена при изучении геометрических конфигураций молекул *димера трехоксида фосфора* P_4O_6 , *димера пятиоксида фосфора* P_4O_{10} и *димера трехоксида мышьяка* As_4O_6 [300, 436]. Для соединения мышьяка проведено повторное исследование [422]. Ранняя сектор-микрофотометрическая

методика применена в случае P_4O_{10} [20] и димера трехоксида сурьмы Sb_4O_6 [24], современная сектор-микрофотометрическая методика – для определения структур P_4O_6 [83] и P_4O_{10} [82].

Все приведенные выше димеры могут быть охвачены общей формулой A_4O_6 , где $A = P, As, Sb$ или группа $P=O$. В соответствии с данными электронографии и колебательной спектроскопии (см., например, [89, 129]), эти молекулы в парообразной фазе обладают структурой типа "клетки" с симметрией T_d .

Вследствие высокой симметрии геометрию этих молекул можно описать при помощи очень небольшого числа независимых параметров, что служит преимуществом для электронографического структурного анализа. Конфигурацию молекулы A_4O_6 можно представить в виде двух воображаемых кубов, вложенных друг в друга. Атомы A расположены в четырех вершинах внутреннего куба, образуя тетраэдр, атомы кислорода – в центрах граней внешнего куба (рис. 45). Для описания геометрии P_4O_{10} необходим третий куб, чтобы представить себе четыре концевых атома кислорода в четырех его вершинах, расположенных тетраэдрически.

Как и ожидалось, длина связей $A-O$ молекул A_4O_6 увеличивается при переходе от атома фосфора к сурьме. Параллельно несколько увеличиваются валентные углы $A-O-A$. Погрешности определения параметров довольно велики:

P_4O_6 :	$r(P-O)$	$1,638 \pm 0,003 \text{ \AA}$,	$\angle P-O-P$	$126,4 \pm 0,7^\circ$;
As_4O_6 :	$r(As-O)$	$1,78 \pm 0,02 \text{ \AA}$,	$\angle As-O-As$	$128 \pm 2^\circ$
Sb_4O_6 :	$r(Sb-O)$	$2,00 \pm 0,02 \text{ \AA}$,	$\angle Sb-O-Sb$	$129 \pm 2,5^\circ$.

В P_4O_{10} концевая связь $P=O$ ($1,429 \pm 0,004 \text{ \AA}$) значительно короче мостиковой ($1,604 \pm 0,003 \text{ \AA}$). Длина концевой связи вряд ли больше вычисленной для двойной связи, в то время как мостиковая связь, по-видимому, является обычной одинарной [182].

Возможно, наиболее интересной структурной особенностью при сопоставлении геометрических конфигураций P_4O_6 и P_4O_{10} является изменение при замене неподеленной электронной пары атома фосфора двойной связью $P=O$.

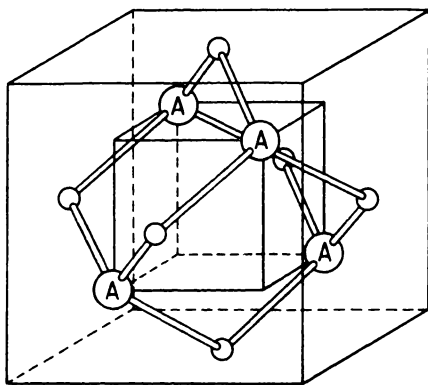


Рис. 45. Геометрическая конфигурация молекул A_4O_6 ($A = P, PO, As, Sb$).

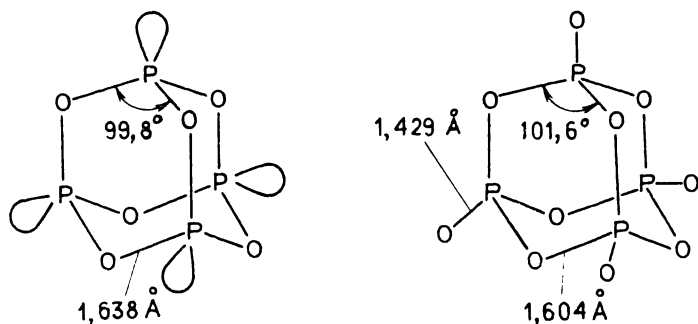


Рис. 46. Модели молекул и геометрические параметры для P_4O_6 [83] и P_4O_{10} [82].

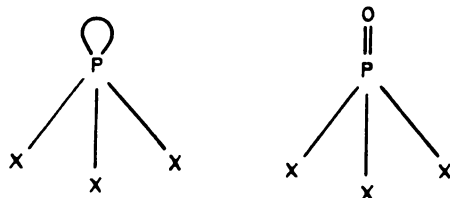
Как показывают данные, приведенные на рис. 46, мостиковая связь P—O значительно укорачивается, а угол O—P—O внутри кольца несколько увеличивается. Хотя модель отталкивания валентных электронных пар не решает вопроса о том, в каком случае — неподеленной электронной пары или двойной связи — сильнее отталкивание соседних электронных пар, структурные данные по простым соединениям фосфора указывают, что большая способность к отталкиванию должна быть у неподеленной электронной пары. Аналогичное наблюдение сделано для производных серы [310]. Для иллюстрации этого положения в табл. 38 представлены структурные данные пар соединений PX_3 и POX_3 ($X = F, Cl, Br$), согласующиеся с изменениями, найденными в P_4O_6 и P_4O_{10} .

В работе [83] сопоставлены длины связей и валентные углы в окисях фосфора общей формулы P_4O_{6+n} , где $n = 0, 2, 3$ или 4 . В кристаллической фазе рентгенографическим методом определены структуры молекул P_4O_8 [83] и P_4O_9 [82]. Геометрические параметры и — что наиболее примечательно — длины связей мало изменяются в этом ряду соединений. Из взвешенных средних, найденных для других соединений, оценены структурные параметры P_4O_7 . При взвешивании было принято во внимание, что электронографические данные в три-четыре раза точнее рентгеноструктурных.

Рассматривая внутримолекулярное движение в молекулах A_4O_6 Харгиттай и Хэдберг [697], исследовали алмаantan $C_{10}H_{16}$ [или $(CH)_4(CH_2)_6$] и указали на жесткость высокосимметричной структуры типа "клетки" этого соединения. Жесткость следует из относительно небольших величин средних амплитуд колебаний несвязанных атомных пар C...C. Измеренные значения хорошо согласуются с параметрами

Таблица 38

Длина связей и валентные углы в молекулах PX_3 и POX_3
(X = F, Cl, Br)^a



	$r(P-X), \text{Å}$	
F	1,570 [458]	1,524 [463] ^B
Cl	2,040 [322]	1,993 [463] ^B
Br	2,220 ₄ [389]	2,14 ^б
	$\angle X-P-X, \text{град}$	
F	97,8 [458]	101,3 [463] ^B
Cl	100,3 [322]	103,3 [463] ^B
Br	101,0 [389]	105,6 ^б

^a Приведены в основном электронографические данные для парообразной фазы (в работах [458, 389, 463] – значения r_g и $\angle \alpha$, в работе [322] – r_a).

^б Рентгеноструктурные данные для кристаллической фазы [487].

^B Результаты более позднего исследования методом микроволновой спектроскопии [401]: $r(P-Cl) = 1,989 \pm 0,002 \text{ Å}$ и $\angle Cl-P-Cl = 103,7 \pm 0,2^\circ$.

рами, рассчитанными из спектроскопических данных [194]. Определенные электронографически средние амплитуды колебаний некоторых важных несвязанных атомных пар в P_4O_6 и P_4O_8 значительно больше рассчитанных [192].

ОКИСИ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ХРОМА

В парах *трехокисей хрома, молибдена и вольфрама* существуют молекулярные формы разной степени полимеризации. Для определения геометрии молекул необходимо знать состав пара; отсутствие подобной информации может серьезно затруднить структурный анализ.

Согласно масс-спектрометрическим данным для трехоксида хрома [441], в парообразной фазе в условиях эксперимента имеется значительное количество нескольких молекулярных форм, включая тримеры и тетрамеры. В пара́х трехоксида молибдена преобладают тримерные формы, причем присутствует некоторое количество тетра-, пента- и мономерных форм. Найдено следующее относительное содержание молекул $(\text{WO}_3)_3$, $(\text{WO}_3)_4$ и $(\text{WO}_3)_5$ в пара́х трехоксида вольфрама 568 : 168 : 1 [100]. Эти данные, полученные при температуре 1492 К, хорошо согласуются с результатами раннего исследования [637], согласно которому содержание тримера и тетрамера при 1393 К составляет 84,9 и 15,1% соответственно. В двух более поздних масс-спектрометрических исследованиях [3, 360] приведено выражение для определения парциальных давлений (атм) парообразных продуктов сублимации твердого $\text{WO}_{2,96}$

$$\lg p_i = \frac{a}{T} + b;$$

значения a и b даны в табл. 39. Данные по составу паров трехоксида вольфрама рассмотрены выше. Электронографический анализ трехоксида вольфрама сопровождался тщательным изучением влияния изменения относительного содержания различных молекулярных форм [312].

Электронограммы парообразной *трехоксида хрома* получены при 300°С. Средняя длина связей хром-кислород равна 1,68 Å [688]. Это

Таблица 39

Коэффициенты в выражении $\lg p_i = a/T + b$
для парциальных давлений паров твердого $\text{WO}_{2,96}$

	1300–1600 К [360]		1300–1500 К [3]	
	a	b	a	b
W_3O_9	-23800	11,76	-23934	14,891
W_3O_8	-24840 ^a	11,76	-24830	14,969
W_4O_{12}	-27190	13,27	-27519	16,780
W_2O_6	-25180	11,81	-25521	14,194

^a В оригинальной статье Казенаса и Цветкова [360] значение $a = -14840$, по-видимому, является опечаткой.

значение согласуется с данными Стефенса и Крукшенка [604], а именно: в окисях хрома и хроматах длина связи Cr—O возрастает с увеличением степени ассоциации. Для приведенных ниже соединений наблюдается лишь незначительное изменение, тем не менее описанная закономерность, по-видимому, имеет место.

Соединение	Средняя длина связи $r(\text{Cr}-\text{O})$, Å
K_2CrO_4 (парообразный)	1,66 [596]
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (кристаллический)	1,67 [117]
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (кристаллический)	1,67 [605]
$(\text{CrO}_3)_3$ и $(\text{CrO}_3)_4$ (парообразные)	1,68 [688]
CrO_3 (кристаллическая)	1,69 [604]

В предположении, что все полимерные формы окисей хрома в парообразной фазе имеют кольцеобразную структуру, для мостиковой и концевой связей получены значения 1,78 и 1,58 Å соответственно. Экспериментальные распределения интенсивностей могут быть хорошо аппроксимированы теоретическими кривыми, рассчитанными для конфигураций тримерных или тетрамерных форм, а также их смеси. Однако из доступных в настоящее время экспериментальных данных вряд ли можно получить более подробную информацию вследствие сложного состава паров.

Трехокись молибдена исследовалась электронографически при температуре 1000°C [240]. Данные были интерпретированы в предположении, что пар содержит тримерные формы с кольцеобразной структурой. Геометрические параметры, полученные для плоской модели с симметрией D_{3h} , приведены на рис. 47. Найденные длины связей согласуются с данными для других соединений молибдена [176].

До электронографического исследования были предложены различные модели молекулы трехокси вольфрама [454, 584, 610]. Открытие летучих комплексных соединений окисей вольфрама с водой [455] возбудило интерес к структурной химии окисей вольфрама. Спектры в матрице интерпретированы на основе неплоских кольцевых моделей с симметрией C_{3v}

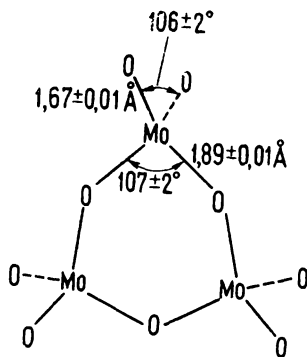
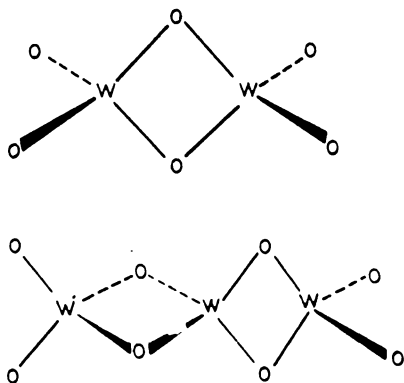


Рис. 47. Длины связей и валентные углы, определенные для плоской кольцеобразной модели тримерной молекулы трехокси молибдена [240].

для молекулы $(\text{WO}_3)_3$ и с симметрией C_{4v} для $(\text{WO}_3)_4$ [668]. Однако отнесение полос несколько неопределенно из-за сложного состава паров. Для молекул W_2O_6 и W_3O_8 также присутствующих в парах, рассмотрены соответственно следующие конфигурации:



Электроннографические данные для паробразной трехокиси вольфрама, полученные при температуре сопла испарителя $\sim 1400^\circ\text{C}$ [309], показали, что преобладает тримерная форма; это согласуется с масс-спектроскопическими результатами. Присутствие других полимерных форм не может быть исключено; напротив, добавление небольшого количества тетрамеров значительно улучшает сходимость экспериментальных и теоретических распределений интенсивностей [312]. На основе исследований Харгиттаи, Харгиттаи,

Спиридонова и Ерохина [309] тримера трехокиси вольфрама можно сделать следующие выводы. Структура молекулы $(\text{WO}_3)_3$ представляет 6-членное кольцо с чередующимися атомами вольфрама и кислорода. Среднее расстояние вольфрам-кислород составляет $1,77 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Экспериментальные данные могут быть гораздо лучше аппроксимированы неплоской статической моделью, чем плоским кольцеобразным скелетом. Отклонение от плоскостности характеризуется углом неплоскостности ϵ , показанным на рис. 48.

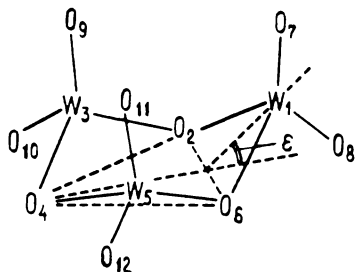


Рис. 48. Модель тримерной молекулы трехокиси вольфрама с симметрией C_{3v} (ϵ — угол неплоскостности) и нулевая ориентация положений атомов.

Таблица 40

Валентные углы и угол неплоскостности
в двух моделях молекулы W_3O_9
с симметрией C_{3v} [309]

Параметр ^а	Модель I	Модель II
$r(W_1-O_2)$, Å	1,87	1,82
$r(W_1-O_7)$, Å	1,68	1,73
$\angle O_2-W_1-O_6$, град	95	85
$\angle O_7-W_1-O_8$, град	109,5	120
$\angle W_1-O_2-W_3$, град	135	144
Угол неплоскостности ϵ , град	18	16

^а Нумерация положений атомов приведена на рис. 48.

Оказалось невозможным определить значения длин мостиковой и концевой связей $W-O$, однако установлено, что мостиковая связь длиннее концевой. Для воспроизведения экспериментального распределения интенсивностей можно использовать серию моделей, содержащих различные комбинации двух длин связей вольфрам-кислород. В табл. 40 приведены геометрические параметры для двух таких моделей.

Структура, подобная $(WO_3)_3$, установлена для кристаллического тримера $(SO_3)_3$ [443, 497, 669]. Из параметров для S_3O_9 , приведенных МакДональдом и Крукшенком [443], можно вычислить угол неплоскостности 29° (см. ϵ на рис. 48). Угол неплоскостности $15-20^\circ$, полученный для молекулы W_3O_9 , по-видимому, относительно мал, если учесть высокую температуру паров, при которой были получены электронограммы. М. Харгиттаи, И. Харгиттаи, В. Спиридонов и Е. Ерохин [309] подчеркивают, что модель с симметрией C_{3v} — одна из нескольких конфигураций W_3O_9 с 6-членным кольцом. Также предполагалось, что структуру можно описать плоским кольцом с симметрией D_{3h} и значительными эффектами сокращения, обусловленными сильными деформационными колебаниями, которых следует ожидать при этой температуре. В процессе сложного теплового движения, возможно, реализуется серия конфигураций. Чтобы получить ответ на вопрос,

можно ли ожидать плоскую или близкую к плоской среднюю структуру, свободную от эффекта сокращения, были вычислены величины

$$K = \frac{[\langle (\Delta x)^2 \rangle + \langle (\Delta y)^2 \rangle]}{2r} \quad [196].$$

Хотя необходимо иметь в виду очень приближенный характер этих расчетов, результаты свидетельствуют о том, что эффект сокращения не является главной причиной кажущейся неплоскости кольца молекулы W_3O_9 , как это было обнаружено в электронографическом исследовании.

ТЕТРАМЕР ТРЕХОКИСИ СЕЛЕНА

Майлхоф [448–450] исследовал структуру молекулы *трехокси селена*, как в кристаллической, так и в парообразной фазах. Согласно рентгеноструктурному исследованию, в кристалле молекулы тетрамерны. Измерение давления паров показывает, что тетрамерная фор-

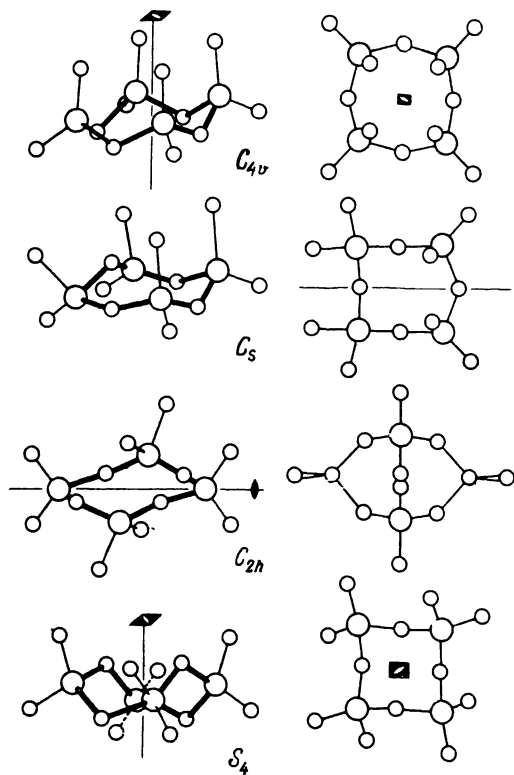


Рис. 49. Четыре кольцообразные конформации, изученные для тетрамерной молекулы трехокси селена [448].

Таблица 41

Длина связей и валентные углы молекулы Se_4O_{12} в кристаллической и парообразной фазах

Параметр	Кристалл [449]	Пар [450]
$r(\text{Se}-\text{O})_b, \text{ \AA}$	$1,55 \pm 0,012$	$1,56 \pm 0,02$
$r(\text{Se}-\text{O})_t, \text{ \AA}$	$1,78 \pm 0,013$	$1,80 \pm 0,02$
$\angle \text{Se}-\text{O}_b-\text{Se}, \text{ град}$	$123,2 \pm 0,75$	121 ± 2
$\angle \text{O}_b-\text{Se}-\text{O}_b, \text{ град}$	$98,7 \pm 0,85$	$95-104$
$\angle \text{O}_t-\text{Se}-\text{O}_t, \text{ град}$	$128,2 \pm 0,85$	$115-128$

ма преобладает и в паре. Однако некоторые полимерные молекулы диссоциируют на мономеры. Электронографические данные соответствуют этим результатам; температура эксперимента составляла 120°C . Модели молекулы, рассмотренные подробно для тетрамерных форм, показаны на рис. 49. Из этих моделей наилучшее согласование с экспериментальными данными получено для модели симметрии S_4 . Структурные параметры, найденные в исследованиях кристаллической и парообразной фаз, приведены в табл. 41. Для более полного определения геометрии молекулы в парообразной фазе, возможно, необходим одновременный масс-спектропический анализ.

ТРИМЕР $[(\text{CH}_3)_2\text{AlOCH}_3]_3$

Здесь рассматриваются результаты определения структуры тримера метоксидиметилалюминия $[(\text{CH}_3)_2\text{AlOCH}_3]_3$, поскольку в этом соединении связь между мономерными фрагментами образуется через мостиковые кислородные атомы аналогично полимерным окисям. Данные электронографического исследования Дрю, Холанда и Вайдлайна [226] приведены в табл. 42, а модель молекулы изображена на рис. 50. Приведенные параметры получены в предположении конфигурации неплоского кольца с симметрией C_{3v} . Менее удовлетворительное согласование с экспериментальными данными получено для структурных уточнений, основанных на модели плоского кольца. Спектроскопическое исследование [428] также показало, что

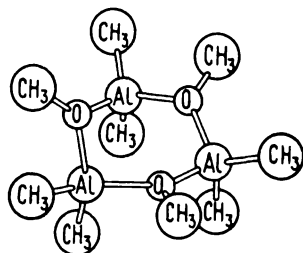


Рис. 50. Тример метоксидиметилалюминия $[(\text{CH}_3)_2\text{AlOCH}_3]_3$.

Таблица 42

Длина связей (параметры r_a) и валентные углы в тримере метоксидиметилалюминия $[(\text{CH}_3)_2\text{AlOCH}_3]_3$, определенные из электронографических данных [226]

Длина связей, Å		Валентные углы, град	
$r(\text{C}-\text{H})$	$1,106 \pm 0,002$	$\text{Al}-\text{C}-\text{H}$	$113,5 \pm 1,7$
$r(\text{Al}-\text{C})$	$1,957 \pm 0,003$	$\text{O}-\text{C}-\text{H}$	$105,6 \pm 1,6$
$r(\text{Al}-\text{O})$	$1,851 \pm 0,003$	$\text{C}-\text{Al}-\text{C}$	$117,3 \pm 0,8$
$r(\text{O}-\text{C})$	$1,436 \pm 0,003$	$\text{O}-\text{Al}-\text{O}$	$103,2 \pm 1,1$
		$\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$	$125,8 \pm 0,4$

кольцеобразная структура Al_2O_3 неплоская. Одной из интересных особенностей геометрии молекулы является расположение трех связей атома кислорода в одной плоскости.

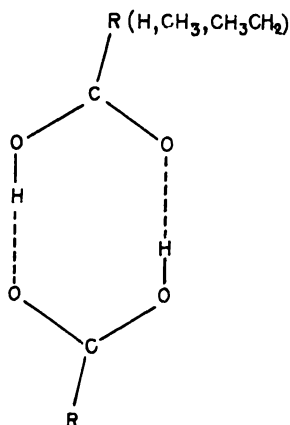
Комплексы с водородными связями

Имеется обширная литература по системам с водородными связями (см., например, работу [656]), однако исследования геометрических конфигураций молекул с водородными связями в парообразной фазе освещены недостаточно. Водородные связи могут быть внутри- или межмолекулярными. Наше обсуждение посвящено молекулам с водородными связями, в которых "мономерные" молекулы связаны водородной связью.

ДИМЕРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Димерные молекулы органических кислот образуются из мономеров с участием водородных связей. Структурные определения в парообразной фазе прежде всего были направлены на измерение длины водородной связи O—H...O и установление изменений геометрии по сравнению с мономерами. К настоящему времени в парообразной фазе определены геометрические конфигурации молекул димеров и мономеров *муравьиной, уксусной и пропионовой кислот*. Последнее исследование муравьиной и уксусной кислот, а также пропионовой кислоты основывалось на экспериментальных данных, полученных при помощи электронографа в университете Осло (муравьиная [37]; уксусная [210]; пропионовая [211]).

Более ранние исследования молекулярных структур мономера и димера муравьиной кислоты рассмотрены в статье Альменнингена, Бастиансена и Мотцфельда [37]. В дополнение к цитированной литературе Бонэм и Су [116] сообщили результаты электронографического исследования, в котором получены параметры, несколько отличающиеся от параметров Альменнингена, Бастиансена и Мотцфельда [37]. Уже в ранней работе Полинга и Брокуэя [501] установлена кольцеобразная структура и образование двух водородных связей:



Обнаружение двух типов связей углерод–кислород в кольце, соответствующих двойной и одинарной связям, явилось результатом более поздних исследований. Геометрические параметры для димера и мономера муравьиной кислоты по данным [37] представлены в табл.43. Там же приведены данные по уксусной и пропионовой кислотам [210, 211].

По-видимому, молекула димера муравьиной кислоты имеет строго плоскую конфигурацию, отличающуюся от более ранних моделей. Однако в парообразной фазе нельзя исключить присутствие неплоских структур. Одинарная связь С–О в димере значительно короче, чем в мономере для всех трех систем (табл. 43). Однако на связь С=О значительно меньше влияет образование водородной связи. Это согласуется с тем фактом, что двойная связь обладает относительно высокой силовой постоянной [37].

Для изучения корреляции между изменениями длин одинарной и двойной связей углерод–кислород и изменениями электронной структуры при димеризации карбоксильной группы были выполнены расчеты *ab initio* [260].

Валентный угол О–С–О в димере муравьиной кислоты больше, чем в мономере. Различия между аналогичными валентными углами для двух других систем лежат в пределах экспериментальной ошибки. Связь О–Н в димере муравьиной кислоты длиннее, чем в мономере. На эту связь сильно влияет образование водородной связи.

Значения $r(\text{O}-\text{H})$, определенные для муравьиной кислоты, были приняты в качестве параметра для структурного анализа уксусной и пропионовой кислот. Если сопоставить димер и мономер муравьиной

Геометрические параметры мономеров и димеров карбоновых кислот, определенные электронографически

Параметр	Муравьиная кислота [37]		Уксусная кислота [210]		Пропионовая кислота [211]	
	мономер НСООН	димер (НСООН) ₂	мономер CH ₃ COOH	димер (CH ₃ COOH) ₂	мономер CH ₃ CH ₂ COOH	димер (CH ₃ CH ₂ COOH) ₂
r(C=O), Å	1,217 ± 0,0026	1,220 ± 0,0029	1,214 ± 0,003	1,231 ± 0,003	1,211 ± 0,003	1,232 ± 0,006
r(C-O), Å	1,361 ± 0,0030	1,323 ± 0,0029	1,364 ± 0,003	1,334 ± 0,004	1,367 ± 0,004	1,329 ± 0,008
r(O-H), Å	0,984 ± 0,024	1,036 ± 0,017	0,97 ^a	1,03 ^a	0,97 ^a	1,03 ^a
r(O-H...O), Å		2,703 ± 0,0070		2,680 ± 0,008		2,711 ± 0,014
<O-C-O, град	123,4 ± 0,46	126,2 ± 0,48	122,8 ± 0,6	123,4 ± 0,8	122,1 ± 0,8	123,7 ± 1,6
Температура, °C	175	12	160	24	215	55

^a Принятые параметры.

кислоты, то изменения длин связей согласованы с другими свойствами. По крайней мере это верно, если рассматривать изменение соответствующих силовых постоянных, полученных из спектральных данных [370, 470]:

Связь	$k \cdot 10^5, \text{дин} \cdot \text{см}^{-1}$	
	НСООН	(НСООН) ₂
C=O	11,20	10,00
C-O	4,60	5,50
O-H	6,90	4,70
O...H		0,36

Низкая силовая постоянная связи O...H, по-видимому, хорошо коррелирует с соответствующей относительно большой средней амплитудой колебаний, полученной из электронографических измерений ($0,126 \pm 0,0045 \text{ \AA}$ [37]) и рассчитанной из спектральных данных ($0,115 \text{ \AA}$).

Альменнинген, Бастиансен и Мотцфельд [38] изучили также влияние изотопного замещения на водородную связь в димере муравьиной кислоты. В (НСООН)₂ водородная связь на $0,02 \text{ \AA}$ длиннее, чем в (НСООН)₂. Этот факт хорошо соответствует результатам аналогичных исследований для кристаллической фазы [208].

Наблюдаются важные различия структур димеров органических кислот в парообразной и кристаллической фазах. Наиболее интересно, что вместо кольцеобразных конфигураций, преобладающих в парообразной фазе, в кристалле молекулы связаны друг с другом в цепи. Кроме того, водородные связи в кристалле, короче во всех трех системах. Ниже приведена их длина [$r(\text{O}-\text{H} \dots \text{O})$, \AA] для сопоставления с данными для парообразной фазы (табл. 43):

Муравьиная кислота $2,58 \pm 0,03$ [337];

Уксусная кислота $2,626 \pm 0,006$ [469];

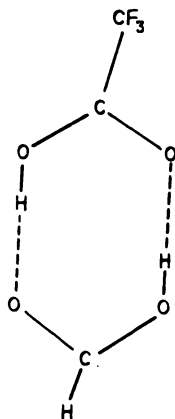
Пропионовая кислота $2,644$ [608].

БИМОЛЕКУЛЫ

Структуры димеров органических кислот, обсужденные в предыдущем разделе, не могут быть исследованы методом микроволновой спектроскопии, поскольку их симметричные конфигурации не обладают постоянным дипольным моментом. Однако когда две разные молекулы соединены друг с другом водородной связью, образуются так называемые

мые бимолекулы, которые приобретают дипольный момент и могут быть изучены методом микроволновой спектроскопии. При образовании бимолекул в парообразной фазе обычно присутствуют также мономеры и димеры, что затрудняет спектроскопическое исследование (для такой сложной системы метод электронографии неприемлем).

Первая бимолекула, геометрия которой изучена методом микроволновой спектроскопии [168], образована молекулами *трифторуксусной* и *муравьиной кислот* $F_3CCOON-HCOOH$:



Позднее опубликованы определения структур бимолекул *трифторуксусная кислота – уксусная кислота* $F_3CCOON-CH_3COOH$ и *трифторуксусная кислота – монофторуксусная кислота* $F_3CCOON-FCN_2COOH$ [169]. Сначала внимание исследователей было направлено на определение длины водородной связи во всех трех системах. Наибольшее число геометрических параметров, в основном для мономеров, принято из других работ. Изучено также влияние изотопного замещения на водородную связь. Получены следующие результаты:

	$r(O-H\dots O), \text{Å}$	$r(O-D\dots O) - r(O-H\dots O), \text{Å}$
$F_3CCOON-HCOOH$	2,69	0,011
$F_3CCOON-CH_3COOH$	2,67	0,012
$F_3CCOON-FCN_2COOH$	2,69	0,010

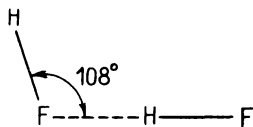
Поскольку приведенные параметры относятся к основному колебательному состоянию, по-видимому, целесообразно рассматривать разность $r(O-D\dots O) - r(O-H\dots O)$ как следствие различия нулевых колебаний недейтерированных и дейтерированных образцов [169]. С другой стороны, обнаружено, что водородные связи в бимолекулах имеют длину,

очень близкую к длине водородной связи в димерных молекулах уксусной кислоты. Хотя изучение бимолекул методом микроволновой спектроскопии [266, 600–602] не дало геометрических параметров, можно ожидать, что в скором времени появятся более подробные структурные определения.

ПОЛИМЕРНЫЙ ФТОРИСТЫЙ ВОДОРОД

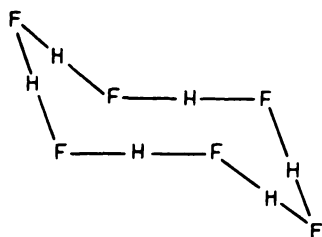
Состав пара фтористого водорода сложен. Исследования отклонения молекулярного пучка и масс-спектроскопические измерения [236] показали, что: 1) полимеризация фтористого водорода непрерывна, т.е. наряду с мономерами, димерами и гексамерами, в паре имеется значительно больше молекулярных форм, чем это предполагалось ранее; 2) молекулярные формы с высокими степенями полимеризации неполярны. Последний факт служит сильным аргументом в пользу кольцеобразной конфигурации, поскольку нельзя считать причиной появления дипольного момента нежесткость цепочечных структур.

Связь в мономере фтористого водорода имеет длину $0,917 \text{ \AA}$ (значение r_e) [583, 664]. Структура нежестких димерных молекул подробно изучена методами радиочастотной и микроволновой спектроскопии [236]. Результаты согласуются со структурой мономера и нелинейной моделью

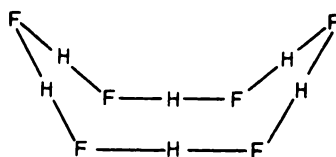


Найденная длина водородной связи $F-H \dots F$ ($2,79 \text{ \AA}$) соответствует результатам расчетов *ab initio* ($2,78 \text{ \AA}$) для $(HF)_2$ [375].

В дополнение к визуальному электронографическому исследованию [77] в работе [345] приведены результаты современного исследования парообразного фтористого водорода. В последней работе электронограммы зарегистрированы при двух температурах (-19 и 22°C) для изучения влияния температуры на степень ассоциации. Чтобы облегчить полимеризацию, были применены очень высокие давления пара. Электронографические данные интерпретированы на основе мономерной и кольцеобразной гексамерной форм. Экспериментальные данные не позволили различить нежесткое плоское кольцо и неплоские кольцеобразные модели. Из-за движения большой амплитуды даже формы "кресла" и "ванны"



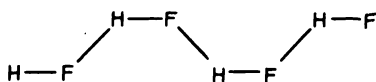
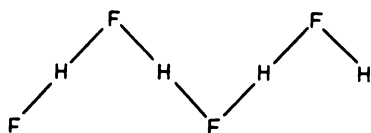
кресло



ванна

оказались неразличимы. Янцен и Бартелл [345] получили данные, подтверждающие, что молекулы $(\text{HF})_6$ при тепловом движении альтернируют между двумя формами. Среднее значение угла $\text{F}-\text{F}-\text{F}$ составляет 104° . Длина водородных связей $\text{F}-\text{H}\dots\text{F}$ оказалась равной $2,525 \pm 0,003$ и $2,533 \pm 0,003 \text{ \AA}$ для -19 и 22°C соответственно.

Райхерт и Хартман [521] при понижении давления фтористого водорода обнаружили сдвиг в сторону образования цепочечных структур. Методом микроволновой спектроскопии при -70°C и давлении $0,01 \text{ мм рт.ст.}$ эти авторы установили, что преобладают плоские цепочечные гекса- и гептамерные формы. Молекулярные модели, предложенные Райхертом и Хартманом [521], можно представить следующими фрагментами:



Наблюдалось укорочение связи $\text{H}-\text{F}$ и удлинение водородной связи как следствие образования гептамера в реакции $(\text{HF})_6 + \text{HF}$: для гексамера $r(\text{H}-\text{F}) = 0,9997 \text{ \AA}$ и $r(\text{H}\dots\text{F}) = 1,4998 \text{ \AA}$; для гептамера $r(\text{H}-\text{F}) = 0,9640 \text{ \AA}$ и $r(\text{H}\dots\text{F}) = 1,6105 \text{ \AA}$. Таким образом, стабильность цепи снижается при переходе от гекса- к гептамеру. С другой стороны, на основе следующих данных:

димер в парообразной фазе $r(\text{F}-\text{H}\dots\text{F}) = 2,79 \text{ \AA}$ [236],

кольцеобразный гексамер в парообразной фазе $r(\text{F}-\text{H}\dots\text{F}) = 2,53 \text{ \AA}$ [345].

цепь в кристаллической фазе $r(\text{F}-\text{H}\dots\text{F}) = 2,49 \text{ \AA}$ [56],

Дайк, Говард и Клемперер [236] пришли к выводу о том, что водородная связь постепенно укорачивается с возрастанием степени полимеризации.

Несмотря на многочисленные попытки, многие важные детали структуры фтористого водорода еще не известны, и для определения состава пара и структуры присутствующих форм необходимы дальнейшие исследования. Изучение геометрических конфигураций было дополнено спектральными исследованиями [188, 371, 633], которые ценны также для более подробных структурных определений. Знание состава пара является необходимым предварительным условием более полного определения геометрии молекул, поэтому могут оказаться полезными расчеты *ab initio*. Из результатов Дель Бене и Попла [209] можно сделать следующие выводы: 1) для полимеров $(\text{HF})_n$, где $n = 3, 4, 5, 6$, кольцеобразные конфигурации наиболее стабильны; 2) для димеров предпочтительна цепочечная структура; 3) высокая стабильность кольцеобразных систем, особенно молекул тетрамеров, пентамеров и гексамеров, указывает на то, что в парообразной фазе должно присутствовать значительное количество этих форм наряду с мономерами и димерами.

ХЛОРИД АММОНИЯ

При масс-спектроскопическом исследовании [280] обнаружена полная диссоциация парообразного *хлорида аммония* NH_4Cl на аммиак

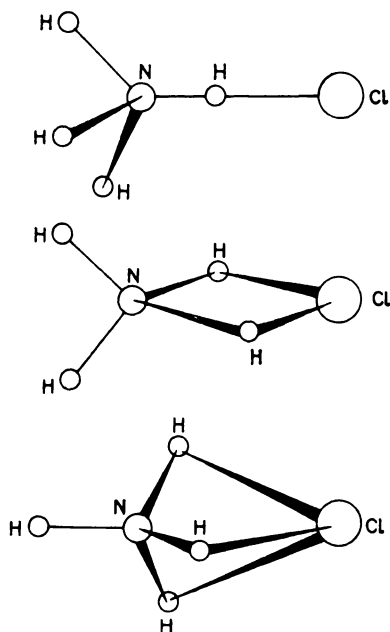


Рис. 51. Модели молекулы хлорида аммония NH_4Cl .

и фтористый водород. Однако электронографические данные [562] показывают, что диссоциация проходит только на 60%, причем оставшаяся часть паров представляет мономерную форму NH_4Cl . Модели с одной, двумя и тремя водородными связями (рис. 51) были сопоставлены с экспериментом. Предпочтение отдано конфигурации с одной водородной связью. Этот результат подтверждается более поздним анализом ИК-спектра в матрице [59] и предшествующими расчетами *ab initio* [158, 159]. Аналогичные выводы сделаны для *фторида аммония* NH_4F из электронографических данных [562].

Комплексы переходных металлов*

В парообразной фазе определены геометрические конфигурации относительно небольшого числа молекул координационных соединений переходных металлов. Однако в последнее время число таких исследований быстро растет. Интересно также отметить, что часто проводятся повторные исследования, в которых применяется современная техника для более подробного определения структуры, а также для того, чтобы сделать выбор среди противоречивых данных. Главным источником информации о геометрии молекул служит метод электронографии, а не микроволновая спектроскопия. Это отчасти объясняется высокой симметрией структур большинства простых комплексов переходных металлов. Другая причина – относительно большой для спектроскопического определения размер их молекул. По этой же причине электронографические исследования были направлены не на полное структурное определение, а на решение отдельных задач. В структурном анализе широко используются различные предположения, например о локальной симметрии атомных групп. Эти предположения в нашем дальнейшем обсуждении будут перечислены только в особых случаях, когда они, по-видимому, значительно влияют на полученные параметры или ошибку их определения.

Природа связи в комплексах переходных металлов подробно обсуждена в многочисленных монографиях и учебниках. Здесь следует упомянуть превосходную книгу Коттона и Уилкинсона [175]. До некоторой степени мы будем следовать классификации, принятой в этой книге.

Комплексы с π -акцепторными лигандами включают карбонилы, их замещенные производные и комплексы с PF_3 . Хорошо известно, что в этих комплексах имеется σ -связь, образованная неподеленной

* В настоящей книге из-за ряда соображений по классификации соединения переходных и непереходных элементов строго не разделяются. Так, в других разделах уже обсуждались соединения переходных металлов, например среди полимерных окисей. С другой стороны, в разделе, посвященном комплексам с циклопентадиенилом, будут рассмотрены многочисленные соединения непереходных элементов.

электронной парой лиганда как донора и вакантными орбиталями металла. Дополнительно вакантные орбитали лигандов, принимающие электроны от несвязывающих орбиталей металла, образуют π -связь. Этот процесс называется также обратной координацией и в различных соединениях может проявляться в разной степени.

π -Комплексы образуют другую большую группу соединений, которые будут рассмотрены в этой главе. В этом случае лиганды как отдают, так и принимают электроны от атома металла. Однако в образовании связи участвуют π -орбитали лигандов, так что в этих комплексах имеет место только π -связь. К этой группе принадлежат так называемые сэндвичевые соединения, наиболее важными представителями которых являются металлоцены, содержащие циклопентадиенильные кольца.

Конечно, между двумя основными классами соединений, кратко охарактеризованными выше, существует много промежуточных случаев. Среди них будут обсуждены олефиновые комплексы карбониллов переходных металлов, в которых связи олефин–металл не обладают ярко выраженным σ - или π -характером. Аллильные комплексы, которые будут представлены π -аллил(трикарбонил)кобальтом, являются промежуточными между олефиновыми комплексами и сэндвичевыми соединениями. Связь в аллильных комплексах характеризуется взаимодействием атома металла с π -электронной плотностью, делокализованной на трех атомах углерода.

В последующих разделах основное внимание будет уделено геометрическим параметрам. Характеристики связей будут рассмотрены только тогда, когда существует корреляция с геометрическими конфигурациями молекул в пареобразной фазе.

КОМПЛЕКСЫ С π -АКЦЕПТОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Моноядерные карбонилы

Брокуэй, Ивенс и Листер [126] еще в 40-х годах применили визуальную методику электронографии для исследования молекулярных структур *гексакарбониллов трома, молибдена и вольфрама* $M(\text{CO})_6$. В табл. 44 содержатся некоторые параметры $\text{Cr}(\text{CO})_6$ по данным этого исследования наряду с более поздними данными для двух других соединений. Установлено, что молекулы обладают правильной октаэдрической конфигурацией (симметрия O_h), как показано на рис. 52. Арнесен и Сейп [55] в ходе современного электронографического структурного анализа подробно исследовали применимость функций электрон-

Таблица 44

Некоторые параметры связей в молекулах карбонилв $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)

Молекула	$r(M-C), \text{Å}$	$l(M-C), \text{Å}$	$r(C-O), \text{Å}$	$l(C-O), \text{Å}$	$k(C-O), \text{мдин/Å}$
CO			1,128 ^a		19,02 ^б
Cr(CO) ₆	198 ± 0,04 ^в		1,16 ± 0,05 ^в		
Mo(CO) ₆	2,063 ₄ ± 0,0030 ^г	0,063 ₀ ± 0,0040 ^д	1,145 ₂ ± 0,0020 ^г	0,034 ₂ ± 0,0020 ^д 0,0342 ^е	18,22 ^б
W(CO) ₆	2,058 ₉ ± 0,0030 ^г	0,058 ₀ ± 0,0030 ^д	1,148 ₈ ± 0,0025 ^г	0,037 ₅ ± 0,0030 ^д 0,0344 ^е	17,695 ^б

^a Параметр r_e , приводимый в работе Арнесена и Сейпа [55].^б По данным [35].^в Визуальная методика электронографии [126].^г Значение r_g , электронография [550].^д Электронография [550].^е Рассчитано из спектроскопических данных Брунволом [13] с использованием отнесения Джонса [35].

ного рассеяния в разных приближениях. Показана недостаточность первого приближения Борна в случае молекул, которые состоят из атомов с большой разницей атомных номеров. Применение этого приближения может привести к установлению искаженной структуры даже в случае правильных полиэдрических молекул. Арнесен и Сейп [55], используя комплексные амплитуды электронного рассеяния, полученные по методу парциальных волн [550], определили геометрические параметры для молекул $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$. Подробное исследование Сейпа [550] содержит окончательные результаты, которые мало отличаются от приведенных в ранней работе Арнесена и Сейпа [55]. Параметры, относящиеся к связям, представлены в табл. 44, а параметры расстояний между несвязанными атомами — в табл. 45, включающей также значения l и величины сокращений. Колебательные параметры всех трех соединений рассчитаны Брунволом [130] из спектроскопических данных. В указанных выше работах приведены выражения для линейного и нелинейного эффектов сокращения* в молекулах типа $\text{M}(\text{CO})_6$.

Структурные параметры молекул $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$ аналогичны. Как и ожидалось, для длин связей $r(\text{C}-\text{O})$ и соответствующих силовых постоянных, включая данные по *моноокиси углерода* (табл. 44), обнаружено небольшое изменение. Электронографические данные не указывают на какое-либо отклонение от симметрии O_h обсуждаемых конфигураций молекул. Этот вывод подтверждается хорошим согласованием электронографических и спектроскопических данных для средних амплитуд колебаний и эффектов сокращения (табл. 45). Появление отрицательных величин сокращения объясняется большими ошибками в определении соответствующих параметров, что является следствием сильной корреляции параметров [55, 550]. Имеются также данные, подтверждающие симметрию O_h для рассматриваемых молекул в парообразной фазе, полученные методом колебательной спектроскопии [319, 358].

Тригонально-бипирамидальная конфигурация *пентакарбонила железа* $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (рис. 53) установлена в визуальном электронографиче-

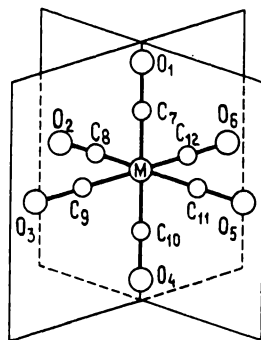


Рис. 52. Октаэдрическая конфигурация молекул карбониллов $\text{M}(\text{CO})_6$ и нумерация положений атомов.

* О линейном и нелинейном эффектах сокращения см. монографию [185].

Таблица 45

Средние амплитуды колебаний (l , Å) и эффекты сокращения (δ , Å) для несвязанных атомов, найденные из электронографических (ЭГ) [550] и спектроскопических (СП) [131] данных для $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$

Атомные пары ^a	$l_{\text{ЭГ}}$	$l_{\text{СП}}$	$\delta_{\text{ЭГ}}$	$\delta_{\text{СП}}$
Mo ... O ₁	0,056	0,0571	0,009	0,0060
C ₁₀ ... O ₁	0,073	0,0734	0,010	0,0272
O ₁ ... O ₄	0,073	0,0737	0,036	0,0397
C ₇ ... C ₁₀	0,072	0,0729	0,010	0,0170
C ₇ ... C ₈	0,131	0,1747	-0,037	0,0042
C ₈ ... O ₁	0,218	0,2086	0,002	0,0099
O ₁ ... O ₂	0,294	0,2737	0,012	0,0159
W ... O ₁	0,058 ₅	0,0532	0,013	0,0060
C ₁₀ ... O ₁	0,073	0,0704	0,026	0,0244
O ₁ ... O ₄	0,092	0,0707	0,058	0,0360
C ₇ ... C ₁₀	0,071	0,0700	0,002	0,0146
C ₇ ... C ₈	0,160	0,1653	-0,027	0,0038
C ₈ ... O ₁	0,198	0,1976	-0,009	0,0094
O ₁ ... O ₂	0,286	0,2591	0,033	0,0154

a) Нумерация положений атомов приведена на рис. 52.

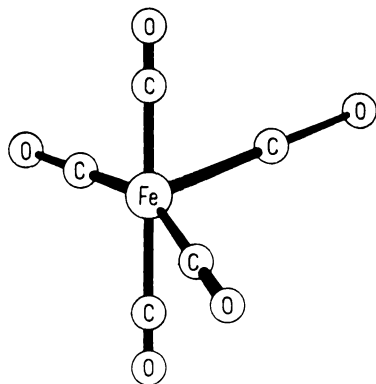


Рис. 53. Тригонально-бипирамидальная конфигурация молекулы пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

ском исследовании Ивенсом и Листером [247]. Рентгеноструктурное исследование, проведенное Хансоном [304], показало, что молекулы обладают тригонально-бипирамидальной структурой и в кристаллической фазе. Найдено, что аксиальные связи длиннее экваториальных, хотя разница незначительна [216]. Первое электронографическое исследование пентакарбонила железа с применением сектор-микрофотометрической методики выполнено Дэвисом и Хансоном [204, 205], согласно данным которых в парообразной

Таблица 46

Длина связей в пентакарбониле железа, определенные методом электронографии

	По данным [204, 205]	По данным [48]	По данным [84]
$r(\text{C}-\text{O})_{\text{средн.}} \text{ \AA}$	$1,136 \pm 0,0015$	$1,147 \pm 0,002$	$1,145 \pm 0,0019$
$r(\text{Fe}-\text{C})_{\text{средн.}} \text{ \AA}$	$1,823 \pm 0,0014$	$1,827 \pm 0,003$	$1,822 \pm 0,0014$
$\Delta r(\text{Fe}-\text{C}), \text{ \AA}$	$0,049 \pm 0,020$	$0,000 - 0,050$	$0,027 \pm 0,0050$

$$^a \Delta r(\text{Fe}-\text{C}) = r(\text{Fe}-\text{C})_{\text{ЭКВ}} - r(\text{Fe}-\text{C})_{\text{АКС}}$$

фазе аксиальные связи короче экваториальных. Это явление противоположно наблюдаемому для других тригонально-бипирамидальных систем. В то же время разность длин двух связей Fe—C находится в области значений, определение которых возможно методом электронографии. Поэтому неудивительно, что результаты Дэвиса и Хансона вызвали дискуссию в литературе [205, 217, 218].

Однако результаты двух более поздних электронографических исследований [48, 84] согласуются с данными Дэвиса и Хансона [204, 205]. Некоторые структурные параметры, определенные в трех независимых исследованиях, приведены в табл. 46. Две более поздние работы несколько полнее, чем первая, в которой при определении геометрических параметров влияние предположений о значениях l не было достаточно тщательно проконтролировано; кроме того, не был принят во внимание эффект сокращения. В последних исследованиях использованы величины эффекта сокращения, рассчитанные Брунволом [132] из данных по колебательным спектрам [238]. В работе Бигли и др. [84] большое внимание уделено проверке различных схем взвешивания измерений. Эксперименты Альменнингена, Холанда и Валя [48] замечательны тем, что в них получен самый большой угловой интервал данных по интенсивности, что особенно ценно для разрешения близко расположенных межъядерных расстояний.

Как уже отмечалось выше, разность, найденная между аксиальными и экваториальными связями Fe—C в пентакарбониле железа, противоположна наблюдающейся в аналогичных конфигурациях PF_5 [303] или PCl_5 [5]. Согласно Дэвису и Хансону [204], причину этого

следует искать в возросшей роли d -орбиталей и появлении обратной координации в пентакарбониле железа. Расчеты по методу МО показали, что для обратной координации предпочтительны аксиальные связи. Донохью и Карон [218] полагают, что в то время подобное обсуждение свойств связей было преждевременным. В настоящее время можно утверждать, что в пентакарбониле железа аксиальные связи короче экваториальных и, как будет показано ниже, это справедливо для других производных.

Для тетракарбонила никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$ в визуальном электронографическом исследовании, проведенном Брокюзем и Кроссом [124] [единственная работа, в которой определены геометрические параметры $\text{Ni}(\text{CO})_4$], найдена правильная тетраэдрическая структура. Получены следующие значения длин связей: $r(\text{Ni}-\text{C}) = 1,82 \pm 0,03 \text{ \AA}$ и $r(\text{C}-\text{O}) = 1,15 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Плоская квадратная конфигурация была исключена, хотя такая структура часто встречается в случае комплексов никеля.

Анализом ИК-спектра в матрице и методом лазерной спектроскопии КР [369] установлена также правильная тетраэдрическая конфигурация $\text{Pd}(\text{CO})_4$ и $\text{Pt}(\text{CO})_4$.

Замещенные карбонилы и комплексы с PF_3

Определение геометрических конфигураций молекул замещенных карбониллов переходных металлов, особенно влияния различных заместителей, имеет особое значение для изучения связей в этих соединениях. Надежные данные по ковалентным радиусам атомов переходных металлов и нормальным длинам одинарной и кратной связей, образованных атомами переходных металлов, существуют только в нескольких случаях [175, 500]. Поэтому особенно полезно изучить изменения геометрических параметров, обусловленные серией замещений в аналогичных соединениях. После ранних электронографических исследований с применением визуальной методики наступил длительный перерыв до недавнего времени, когда вновь проявился интерес к исследованиям в этой области с использованием современной техники. Однако чтобы иметь возможность установить надежные корреляции между характером связи и геометрическими конфигурациями карбонильных комплексов, необходимы дальнейшие эксперименты.

Для замещенных карбониллов трифторфосфин в качестве лиганда имеет особое значение, что отмечалось, например, Пэрри [496] и Никсоном [478]. Чтобы дополнить данные по электронной структуре этих соединений, обсуждавшиеся в литературе (см., например, [478]), и показать сходное поведение карбонильного и трифторфосфинового лиган-

дов в комплексах переходных металлов, ниже будут приведены сообщения, основанные на рассмотрении геометрии молекул. Таким образом, можно считать оправданным совместное обсуждение комплексов, содержащих в качестве лигандов только трифторфосфиновые группы, и карбонильных производных.

Среди небольшого числа исследований сравнительно многие посвящены изучению соединений марганца. Соответствующие структурные параметры приведены в табл. 47.

В предположении симметрии C_{4v} выполнен электронографический анализ *пентакарбониллида марганца* $Mn(CO)_5$ [526, 527]. Это допущение согласуется с результатами структурного определения в кристаллической фазе. Величины $r(Mn-C)$ и $r(C-O)$, определенные для кристаллической и парообразной фаз, также согласуются. Установлено, что первоначально опубликованное значение $r(Mn-H) = 1,426 \pm \pm 0,046 \text{ \AA}$, определенное электронографически, ошибочно, и исправленное значение $1,50 \pm 0,07 \text{ \AA}$, как бы ни велика была ошибка, не противоречит данным для кристаллической фазы. Едва ли возможно, что параметры $r(Mn-H)$ будут существенно различаться для двух фаз. В исследовании Лапласа, Гамильтона, Айберса и Дэвисона [395] атом водорода локализован с точностью $0,01 \text{ \AA}$. Этого удалось достичь путем применения нейтронографической техники, поскольку амплитуда рассеяния нейтронов на водороде приблизительно равна амплитуде рассеяния на марганце и только немного меньше соответствующей величины для углерода и кислорода. Длина связи $r(Mn-H)$ в $Mn(CO)_5$ указывает на нормальную ковалентную связь. Предсказанное значение длины одинарной связи $Mn-H$, основанное на оценочных величинах ковалентных радиусов марганца и водорода, равно $1,65 \text{ \AA}$ [301].

Определение ковалентного радиуса атома марганца явилось главной целью электронографического исследования *пентакарбонил(метил)марганца* $CH_3Mn(CO)_5$ [552]. При использовании значения $0,767 \text{ \AA}$ (ковалентный радиус углерода) для ковалентного радиуса марганца получена величина $1,41 \text{ \AA}$, что согласуется с более ранними данными [174].

Гапотченко и др. [268] сообщили только предварительные результаты по геометрии молекулы (*пентакарбонил(трибромгермил)марганца*) $Br_3GeMn(CO)_5$. Параметры, характеризующие конфигурацию связей группы $GeBr_3$, приведены на рис. 54.

Для сравнения табл. 47 содержит структурные параметры димера пентакарбонила марганца $Mn_2(CO)_{10}$ наряду с данными для замещенных карбониллов марганца. Двухъядерные карбонилы будут подробнее рассмотрены в следующем разделе.

Геометрические параметры замещенных карбониллов марганца

Параметр	Mn(CO) ₅		CH ₃ Mn(CO) ₅	Br ₃ GeMn(CO) ₅			(CO) ₅ MnMn(CO) ₅	
	а	б		в	г	д	е	ж
r(Mn-X), Å	1,50 ± 0,07	1,601 ± 0,016	2,185 ± 0,011	2,44	2,91 ± 0,02	2,977 ± 0,011	2,923 ± 0,003	
r(Mn-C) средн., Å	1,860 ± 0,004							
r(Mn-C) _{эkv} , Å		1,853 ± 0,012	1,860 ± 0,004	1,84	1,86 ± 0,01	1,873 ± 0,005	1,830 ± 0,008	
r(Mn-C) _{акс} , Å		1,822 ± 0,012	1,820 (принято)	1,79	1,82 ± 0,02	1,803 ± 0,016	1,792 ± 0,014	
r(C-O), Å	1,139 ± 0,004	1,134 ± 0,004	1,141 ± 0,002	1,16	1,12 ± 0,01	1,147 ± 0,002	1,156 ± 0,007	
< C _{эkv} -Mn-C _{акс} , град	96,4 ± 1,0	94,9 - 98,2	94,7 ± 1,0	95		93,4 ± 0,5	93,8 ± 0,4	

а Электронография, пареообразная фаза [527].

б Рентгенография и нейтронография, кристаллическая фаза [395].

в Электронография, пареообразная фаза [552].

г Электронография, пареообразная фаза, ошибки определения параметров не приведены [268].

д Электронография, пареообразная фаза [267].

е Электронография, пареообразная фаза [50].

ж Рентгенография, кристаллическая фаза [202].

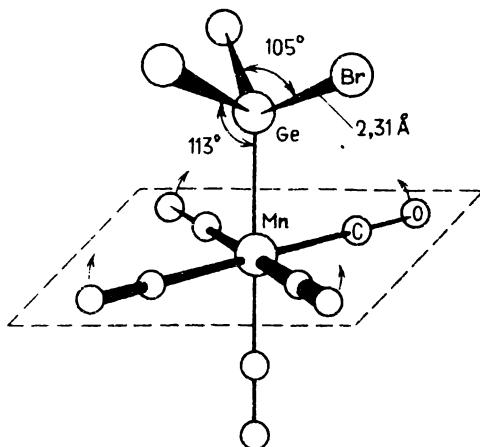
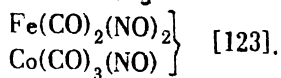
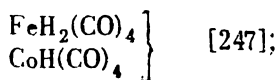


Рис. 54. Конфигурация молекулы пентакарбонил(трибромгермил)марганца $\text{Br}_3\text{GeMn}(\text{CO})_5$ и структурные параметры группы GeBr_3 [268]. Отклонение карбонильных групп от экваториальной плоскости отмечено стрелками.

В геометрических конфигурациях молекул замещенных карбонил марганца можно отметить две особенности: 1) экваториальные связи марганец–углерод длиннее аксиальных* и 2) экваториально замещенные группы $\text{Mn}-\text{C}-\text{O}$ отклоняются от экваториальной плоскости в направлении заместителя (показано стрелками на рис. 54). Разность между экваториальными и аксиальными связями того же знака, что и в пентакарбониле железа. Проблемы интерпретации этого явления уже отмечались. Отклонение экваториальных марганецкарбонильных группировок согласуется с общей закономерностью, заключающейся в том, что металлкарбонильные группировки всегда отклоняются от более сильного π -акцепторного лиганда [175].

При помощи визуальной методики электронографии изучены следующие замещенные карбонилы железа и кобальта:



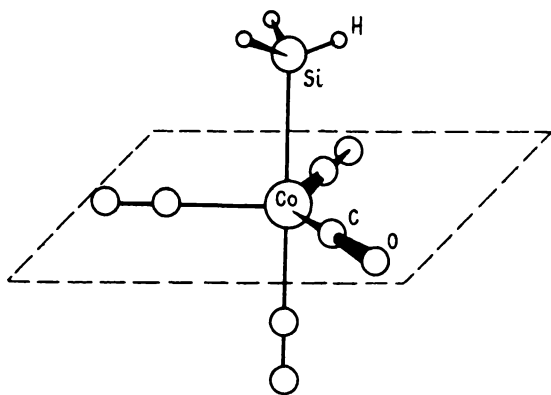
* В выводах работы [395] имеется опечатка: аксиальная связь указана более длинной.

Нитрозильные производные обладают тетраэдрической конфигурацией. Длины связей приведены в табл. 48. Все связи металл–углерод и металл–азот короче, чем суммы соответствующих ковалентных радиусов для одинарных связей. Полученные данные слишком неточны, чтобы можно было проводить подробное обсуждение. Выводы раннего электронографического исследования о структурах гидридов оказались ошибочными (например, о том, что молекулы тетраэдрические и атомы водорода связаны с атомами кислорода CO-групп). Позднее полученные результаты показали наличие непосредственных связей металл–водород (более подробно см., например, [175, 500, 698]).

Таблица 48

Длина связей (Å) в замещенных карбонилах железа и кобальта, определенные при помощи визуальной методики электронографии [123]

Связь	$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$	$\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$
$r(\text{M}-\text{C})$	$1,84 \pm 0,02$	$1,83 \pm 0,02$
$r(\text{M}-\text{N})$	$1,77 \pm 0,02$	$1,76 \pm 0,03$
$r(\text{C}-\text{O})$	$1,15 \pm 0,03$	$1,14 \pm 0,03$
$r(\text{N}-\text{O})$	$1,12 \pm 0,03$	$1,10 \pm 0,04$

Рис. 55. Модель молекулы тетракарбонил(силил)кобальта $\text{H}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$.

Геометрия молекулы тетракарбонил(силлил)кобальта $\text{H}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ в парообразной фазе определена методом электронографии [528]. Структурный анализ был проведен для модели с симметрией C_{3v} (рис. 55). Соответственно оба типа каждой из двух связей $\text{Co}-\text{C}$ (и $\text{C}-\text{O}$) рассматривались как имеющие одинаковую длину. При использовании для $r(\text{Si}-\text{H})$ значения $1,48 \text{ \AA}$ получены следующие длины связей (\AA) и валентные углы (град):

$r(\text{C}-\text{O})$	$1,137 \pm 0,003;$
$r(\text{Co}-\text{O})$	$1,802 \pm 0,003;$
$r(\text{Co}-\text{Si})$	$2,381 \pm 0,007;$
$\angle \text{Si}-\text{Co}-\text{C}$	$81,7 \pm 0,7.$

Связь кобальт-кремний в парообразной фазе значительно длиннее, чем в кристаллическом $\text{Cl}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$, т.е. $2,254 \pm 0,003 \text{ \AA}$ [529]. Другие параметры обеих структур хорошо согласуются. Укорочение связи $\text{Co}-\text{Si}$ интерпретировано как следствие замещения при атоме кремния групп, оттягивающих электроны. Присутствие этих групп снижает энергию d -орбиталей и, следовательно, увеличивает их вклад в π -связь $d \rightarrow d$. Как отмечают авторы, вероятность того, что изменение связано с разностью электроотрицательностей, меньше. Длины связей $\text{Si}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{H}$ нечувствительны к изменению электроотрицательности других заместителей при атомах кремния или углерода [237]. Здесь вновь отклонение экваториальных карбонильных групп соответствует общей тенденции к отклонению от более сильного π -акцепторного лиганда.

При электронографическом исследовании $\text{H}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ большинство значений средних амплитуд колебаний, использованных в структурном анализе, принималась и не варьировалась. Четыре найденных значения амплитуд и некоторые рассчитанные из спектроскопических данных [212] для молекулы $\text{Cl}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ приведены ниже (\AA):

	$\text{H}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$, измеренные значения	$\text{Cl}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$, рассчитанные значения
$l(\text{C}-\text{O})$	$0,044 \pm 0,009$	$0,0342$
$l(\text{Co}-\text{C})_{\text{акс}}$	$0,057 \pm 0,005$	$0,0486$
$l(\text{Co}-\text{C})_{\text{экв}}$	$0,078 \pm 0,007$	$0,0543$
$l(\text{Co}-\text{Si})$	$0,078 \pm 0,007$	$0,0602$
$l(\text{Co} \dots \text{O})_{\text{акс}}$	$0,065 \pm 0,044$	$0,0497$
$l(\text{Co} \dots \text{O})_{\text{экв.}}$		$0,0546$

Таблица 49

Конфигурация связей групп PF_3 в комплексах^а

Молекула	$r(\text{P-F}), \text{Å}$	$\langle \text{F-P-F}, \text{град}$	$r(\text{P-M}), \text{Å}$	Литература
PF_3	$1,596 \pm 0,001$	$97,7 \pm 0,2$		458
$(\text{PF}_3)_4\text{Ni}$	$1,561 \pm 0,003$	$99,3 \pm 0,3$	$2,099 \pm 0,003$	32
	$1,561 \pm 0,005$	$98,4 \pm 0,8$	$2,116 \pm 0,010$	430
$\text{PF}_3\text{Mo}(\text{CO})_5$	$1,557 \pm 0,004$	$99,5 \pm 0,5$	$2,369 \pm 0,010$	121
$(\text{PF}_3)_4\text{Pt}$	$1,546 \pm 0,006$	$98,9 \pm 0,7$	$2,230 \pm 0,010$	430
$\text{PF}_3\text{VH}_3^{\text{б}}$	$1,538 \pm 0,008$	$99,8 \pm 1,0$	$1,836 \pm 0,012$	392

а Электронография, параметры $r_g(1)$.б Микроволновая спектроскопия, параметры r_0 .

Расчеты амплитуд по спектроскопическим данным выполнены также для $\text{Cl}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ и $\text{Cl}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$ [212].

В табл. 49 приведены геометрические параметры, характеризующие конфигурацию связей группы PF_3 в пентакарбонил(трифторфосфин)молибдене $\text{PF}_3\text{Mo}(\text{CO})_5$, и параметры для других трифторфосфиновых производных. На рис. 56 показаны, длины связей и валентные углы остальной части молекулы $\text{PF}_3\text{Mo}(\text{CO})_5$. Все параметры представляют собой значения $r_g(1)$, полученные в электронографическом исследовании.

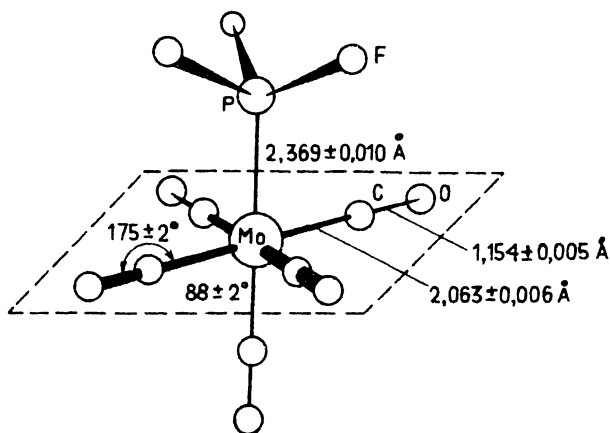
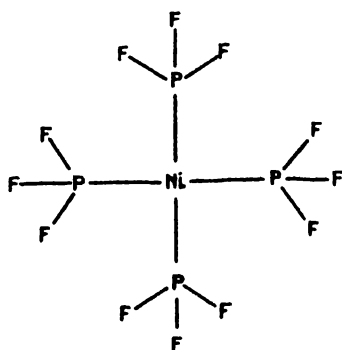


Рис. 56. Модель молекулы пентакарбонил(трифторфосфин)молибдена $\text{PF}_3\text{Mo}(\text{CO})_5$ и структурные параметры группы $\text{Mo}(\text{CO})_5$ [121].

довании [121]. Данные для пентакарбонилмолибденового фрагмента, включая амплитуды колебаний, хорошо согласуются с данными для гексакарбонила молибдена [55].

Одновременно выполнены два независимых электронографических исследования молекулярной структуры *тетраakis-(трифторфосфин)-никель* $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ [32, 430]. В работе [32] подробно описан ход структурного анализа, в результате которого установлено свободное вращение группы PF_3 вокруг оси никель–фосфор. Атом никеля обладает тетраэдрической конфигурацией связей (рис. 57); плоская квадратная структура



может быть с уверенностью исключена. В табл. 49 представлены геометрические параметры, характеризующие конфигурацию связей атома фосфора и параметры молекулы *тетраakis-(трифторфосфин)платины* $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$ [430].

Результаты двух электронографических исследований $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ хорошо согласуются. Однако наблюдается значительное различие в средних амплитудах колебаний, особенно неопределенны значения l , соответствующие расстояниям, зависящим от вращения. Интересно отметить, что значения l для несвязанных атомов резко изменяются с температурой; это обнаружено в спектроскопическом исследовании Сивина и Мюллера [199].

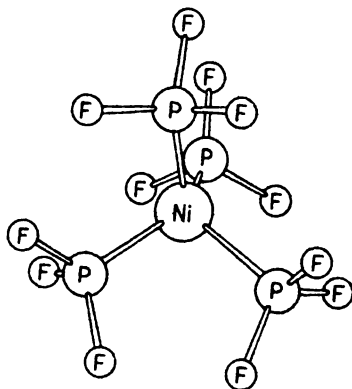


Рис. 57. Тетраэдрическая структура *тетраakis-(трифторфосфин)никель* $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ [32].

В $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ связь никель–фосфор самая короткая из наблюдавшихся в никель–фосфорных комплексах [346, 425, 478]. В $\text{PF}_3\text{Mo}(\text{CO})_5$ связь молибден–фосфор также значительно короче, чем связи $\text{Mo}-\text{P}$ в других молибден–фосфиновых комплексах [425, 502]. Однако в $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$ связь платина–фосфор только немного короче, чем обычно наблюдаемая [242, 447]. Изменения длин связей металл–фосфор обусловлены изменениями электроотрицательности заместителей в группе PX_3 . Как отмечено в работе [121], замещение в фосфиновом лиганде алкильной или арильной групп атомами фтора значительно усиливает π -акцепторные свойства лиганда.

π -Акцепторные свойства группы PF_3 сопоставимы со свойствами карбонильных лигандов. Это хорошо подтверждается следующими особенностями структуры:

- 1) экваториальные карбонильные группы не отклоняются от экваториальной плоскости в пределах экспериментальной ошибки;
- 2) как указано в работе [121], разность длин связей $r(\text{Mo}-\text{C})$ и $r(\text{Mo}-\text{P})$ в $\text{PF}_3\text{Mo}(\text{CO})_5$ такая же (0,306 Å), как и разность длин связей $r(\text{C}-\text{C})$ в этане и $r(\text{P}-\text{C})$ в триметилфосфине (0,307 Å).

Интересно также проследить изменение конфигурации связей в самой группе PF_3 . Данные, необходимые для такого сопоставления, приведены в табл. 49. Во всех комплексах длина связи фосфор–фтор короче, чем в свободной молекуле. Кроме того, в комплексах валентные углы $\text{F}-\text{P}-\text{F}$ больше. По-видимому, эти изменения коррелируют с изменением прочности связей $\text{M}-\text{P}$. Едва ли можно отличить длину связи $r(\text{P}-\text{F})$ в $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ от соответствующей величины в свободной молекуле PF_3 ; этот факт согласуется с очень короткой связью $\text{Ni}-\text{P}$. Если не принимать во внимание аддукты, наибольшее укорочение связи $\text{P}-\text{F}$ наблюдается в производном платины, где прочность связи $\text{Pt}-\text{P}$ обычная. Параметры соединения молибдена указывают на промежуточное положение. Вышеприведенные изменения длин связей можно легко объяснить, используя предположение о том, что степень обратной координации от атома металла к лиганду постепенно снижается в ряду $\text{Ni} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Pt}$. Эта закономерность дополняется тем фактом, что наибольшее отклонение геометрии группы PF_3 от структуры свободной молекулы трифторфосфина наблюдается в комплексе $\text{F}_3\text{P} \cdot \text{Pt}(\text{PF}_3)_3$. Разумеется, в бор–фосфорном комплексе эффект обратной координации не должен проявляться.

Олефиновые и аллильные производные карбониллов металлов

Наиболее интересная особенность структур олефиновых комплексов — промежуточный (между σ - и π -связью) характер связи металла с органическим фрагментом [175]. В парообразной фазе исследованы геометрические конфигурации пяти карбонильных производных железа и трикарбонил(π -аллил)кобальта.

В электронографических исследованиях *тетракарбонил(этилен)железа* $C_2H_4Fe(CO)_4$ [206] и *тетракарбонил(тетрафторэтилен)железа* $C_2F_4Fe(CO)_4$ [86] были использованы модели молекул с симметрией C_{2v} . При этом атом железа имеет искаженную октаэдрическую конфигурацию связей. Два атома углерода этиленовой группы, две карбонильные группы и атом железа расположены в экваториальной плоскости. Эта геометрическая

конфигурация подтверждается анализом спектров ЯМР на ядрах ^{19}F и ИК-спектров [256]. Конечно, конфигурацию связей при атоме железа можно рассматривать как октаэдрическую лишь в том случае, когда образуются σ -связи. По данным работы [86], в производном с C_2F_4 координационная связь имеет σ , а не π -характер. Поскольку связь металл–олефин имеет более ярко выраженный π -характер, конфигурацию связей при атоме железа в тетракарбонил(этилен) железе можно рассматривать как тригонально-пирамидальную. Тогда молекула этилена занимает одно из экваториальных положений. Модели молекул обоих соединений изображены на рис. 58. Наблюдается также отклонение групп CF_2 от атома металла. Искажение олефиновой группы в молекуле $C_2H_4Fe(CO)_4$ не изучено из-за слабого рассеяния электронов

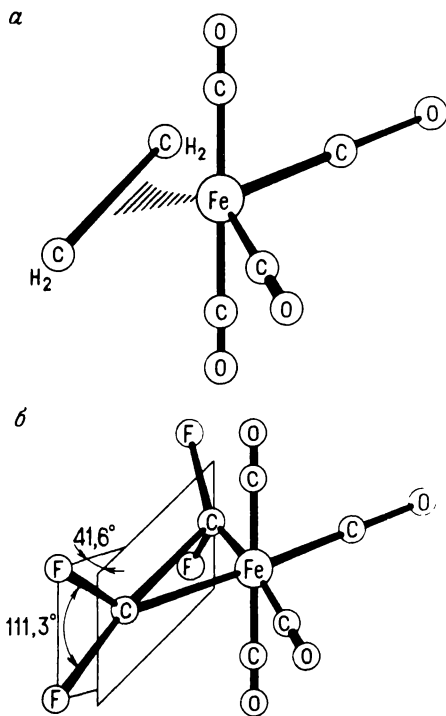


Рис. 58. *a* — Тригонально-пирамидальная конфигурация тетракарбонил(этилен)железа $C_2H_4Fe(CO)_4$ [206]; *б* — искаженная октаэдрическая конфигурация тетракарбонил(тетрафторэтилен)железа $C_2F_4Fe(CO)_4$ [86].

атомами водорода. Геометрические параметры обеих молекул приведены в табл. 50.

В заключение следует отметить, что физические методы, включая электронографию, при помощи которых определяют относительное расположение атомных ядер в молекуле, не позволяют получить непосредственные доказательства существования химической связи. Например, только по геометрическим параметрам нельзя судить, следует ли структуры, рассмотренные выше, считать искаженными октаэдрическими или тригонально-бипирамидальными.

Таблица 50

Геометрические параметры тетракарбонил(этилен)железа и тетракарбонил(тетрафторэтилен)железа, определенные методом электронографии в парообразной фазе

Параметр	$C_2H_4Fe(CO)_4$ [206]	$C_2F_4Fe(CO)_4$ [86]
$r(Fe-CO)_{экв}, \text{Å}$	$1,84 \pm 0,02$	$1,846 \pm 0,010$
$r(Fe-CO)_{акс}, \text{Å}$	$1,80 \pm 0,02$	$1,823 \pm 0,010$
$r(Fe-CO)_{средн}, \text{Å}$	1,82	$1,835 \pm 0,006$
$r(Fe-C), \text{Å}$	$2,12 \pm 0,02$	$1,989 \pm 0,010$
$r(C-C), \text{Å}$	$1,46 \pm 0,03$	$1,530 \pm 0,015$
$\angle C_{экв}-Fe-C_{экв}, \text{град}$	105 ± 2	$104,2 \pm 1,4$

^a Ошибки взяты из работы [86].

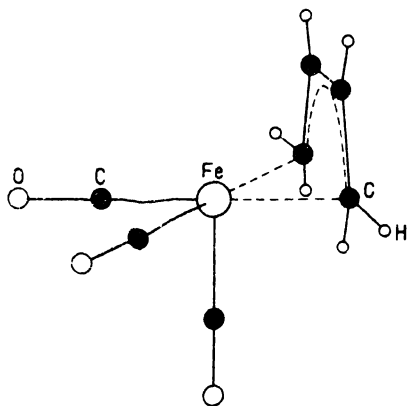


Рис. 59. Трикарбонил(бутадиен)-железо $C_4H_6Fe(CO)_3$ [206].

Нелегко дать оценку надежности структурных параметров, полученных в электронографическом исследовании трикарбонил(бутадиен)железа $C_4H_6Fe(CO)_3$ [206]. В этой работе была принята упрощенная модель молекулы; кроме того, другие допущения не были проверены; по крайней мере их влияние на определяемые параметры не описано. Использованная модель молекулы показана на рис. 59. Например, предполагалось, что группировка $Fe(CO)_3$ имеет симметрию C_{3v} и все связи

Таблица 51

Геометрические параметры трикарбонил(циклобутadiен)железа $C_4H_4Fe(CO)_3$ и трикарбонил (тетрафенилциклобутadiен)железа $(C_6H_5)_4C_4Fe(CO)_3$

Параметр	$C_4H_4Fe(CO)_3$		$(C_6H_5)_4C_4Fe(CO)_3$
	а	б	в
$r(Fe-CO), \text{Å}$	$1,819 \pm 0,010$	$1,778 \pm 0,004$	1,750
$r(Fe-C), \text{Å}$	$2,063 \pm 0,010$	$2,051 \pm 0,004$	2,065
$r(C-C), \text{Å}$	$1,456 \pm 0,015$	$1,439 \pm 0,006$	1,459
$r(C-O), \text{Å}$	$1,131 \pm 0,010$	$1,146 \pm 0,003$	1,179
$\angle OC-Fe-CO, \text{град}$	$95,5 \pm 2,5$	$28,1 \pm 0,8$	97,0
$\delta, \text{град}$	—	$8,6 \pm 6,3$	—

^а Электронография [206].

^б Электронография, параметры $r_g(1)$; δ — угол, на который связь C—N отклоняется от плоскости циклобутadiенового кольца в направлении атома железа [485].

^в Рентгенография, кристаллическая фаза, средние значения параметров [215].

углерод-углерод в бутadiеновом фрагменте обладают одинаковой длиной. Однако для нахождения некоторых менее важных параметров был проведен подробный анализ. Наиболее интересные длины связей (Å) следующие:

$r(Fe-CO)$	$1,798 \pm 0,015$;
$r(Fe-C)$	$2,074 \pm 0,015$;
$r(C-C)$	$1,413 \pm 0,015$;
$r(C-O)$	$1,137 \pm 0,010$.

Валентный угол $OC-Fe-CO$ равен $100,0 \pm 5,0^\circ$.

Трикарбонил(циклобутadiен)железо $C_4H_4Fe(CO)_3$ было объектом двух независимых электронографических исследований, выполненных приблизительно в одно время [206, 485]. Результаты суммированы в табл. 51. Некоторые параметры по данным этих работ значительно различаются. Модель молекулы изображена на рис. 60. Относительную ориентацию циклобутadiенового кольца и группировки $Fe(CO)_3$

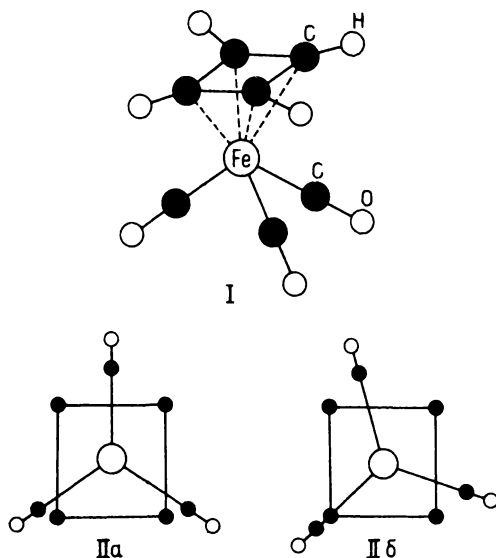


Рис. 60. Трикарбонил(циклобутadiен)железо $C_4H_4Fe(CO)_3$ [206, 485].
 I – геометрическая конфигурация, IIa и IIб – относительные ориентации циклобутadiенового кольца и группировки $Fe(CO)_3$.

однозначно определить не удалось. Нельзя исключить также возможность свободного вращения. Для сопоставления в табл. 51 приведены геометрические параметры молекулы трикарбонил(тетрафенилциклобутadiен)железа $(C_6H_5)_4C_4Fe(CO)_3$. Найдено, что конформация этой молекулы аналогична форме IIб на рис. 60.

Согласно электронографическим данным [47], геометрическая конфигурация молекулы трикарбонил(триметиленметан)железа $(CH_2)_3CFe(CO)_3$ обладает симметрией C_{3v} с шахматным расположением лигандов (рис. 61). Симметрия C_{3v} была также установлена в более раннем исследовании спектра ПМР, наличие острой синглетной линии в котором указывает на то, что все атомы водорода эквивалентны [245]. Из электронографического исследования получены следующие длины связей (Å):

$r(Fe-CO)$	$1,810 \pm 0,003;$
$r(Fe-C)$	$1,938 \pm 0,004;$
$r(C-C)$	$1,437 \pm 0,003;$
$r(C-O)$	$1,111 \pm 0,007.$

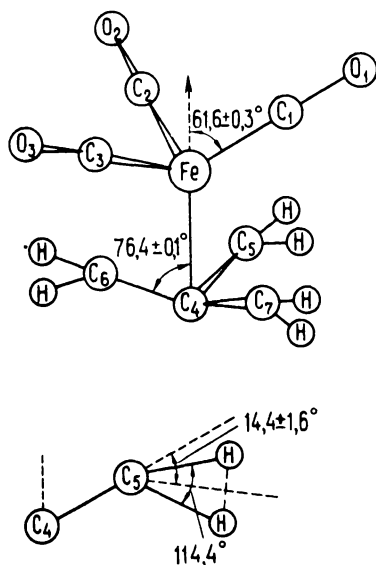


Рис. 61. Модель молекулы трикарбонил(триметиленметан)железа $(\text{CH}_2)_3\text{CFe}(\text{CO})_3$ с угловыми параметрами из работы [47].

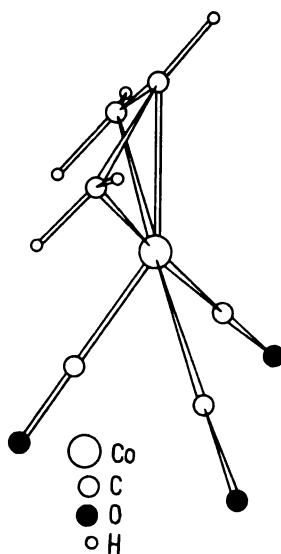


Рис. 62. Трикарбонил(π -аллил)кобальт $\text{C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$ [553].

Угловые параметры приведены на рис. 61. Особенность этой структуры заключается в том, что CH_2 -группы триметиленметанового фрагмента наклонены в сторону атома металла. Подробно изучены средние амплитуды колебаний. Молекула относительно жесткая, на что указывают небольшие значения l для атомных пар, в которых один из атомов принадлежит группе $(\text{CH}_2)_3\text{C}$, а другой — карбонильному фрагменту. В соответствии с этим следует ожидать, что барьер внутреннего вращения вокруг связи железо—углерод (метан) будет велик.

Электроннографические данные для трикарбонил(π -аллил)кобальта $\text{C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$ согласуются с моделью симметрии C_{3v} , в которой атом кобальта шестикоординирован (рис. 62). Определены следующие длины связей (Å) и валентные углы (град) [553]:

$r(\text{Co}-\text{CO})$	$1,804 \pm 0,003;$	$\angle \text{OC}-\text{Co}-\text{CO}$	$100,3 \pm 1,0;$
$r(\text{Co}-\text{C})$	$1,985 \pm 0,016;$	$\angle \text{OC}-\text{Co}-\text{CO}$	$109,0 \pm 2,2;$
$r(\text{Co}-\text{C})$	$2,101 \pm 0,006;$	$\angle \text{C}-\text{C}-\text{C}$	$123,2 \pm 3,1.$
$r(\text{C}-\text{C})$	$1,391 \pm 0,009;$		
$r(\text{C}-\text{O})$	$1,144 \pm 0,003;$		

Из геометрических данных по связям в олефиновых комплексах переходных металлов разными авторами уже сделаны интересные заключения. Для более подробного анализа корреляции между геометрией молекул и характером связи необходимы новые систематические и широкие исследования. Разумеется, непосредственную информацию о прочности связи дает величина расстояния между атомом железа (или кобальта) и олефиновой группировкой. Так, связь железо—олефин в $C_2F_4Fe(CO)_4$ прочнее, чем в $C_2H_4Fe(CO)_4$. Упрочнение связи железо—олефин сопровождается ослаблением (удлинением) связи C—C (табл. 50). Различие между экваториальной и аксиальной связями Fe—CO в этих комплексах обнаруживает ту же закономерность, хотя она менее выражена в $Fe(CO)_5$ (табл. 46). Большее изменение значений $r(Fe—C)$ наблюдается для связей железо—олефин, чем для связей железо—карбонил. Однако на основе имеющихся данных установить корреляции невозможно, хотя следует ожидать ослабления связи железо—карбонил при упрочнении связи железо—олефин.

Наконец, интересную информацию можно получить из сопоставления геометрических данных для комплексов и свободной молекулы этилена. Связь C—C в $C_2H_4Fe(CO)_4$ значительно длиннее (1,46 Å), чем в этилене $1,337 \pm 0,002$ Å [71, 382]. В $C_2F_4Fe(CO)_4$, где группы CF_2 отклонены от атома железа (см. рис. 58), эта связь еще длиннее (1,530 Å). По-видимому, имеет место корреляция между удлинением связи и искажением конфигурации [86, 437, 438, 603].

Двухъядерные карбонилы

Геометрические параметры для димера пентакарбонила марганца $Mn_2(CO)_{10}$, полученные в различных исследованиях, представлены в табл. 47. В электронографическом анализе, выполненном Альменнингеном, Якобсоном и Сейпом [50], использованы средние амплитуды колебаний, рассчитанные из спектроскопических данных Брунволом и Сивиниом [133]. Как указано в работе [50], планируется уточнение электронографических данных, поскольку стала доступна более полная информация о колебательном спектре [4]. Две наиболее важные особенности геометрии молекулы $Mn_2(CO)_{10}$ — шахматное расположение экваториальных карбонильных групп, принадлежащих разным атомам марганца (как показано на рис. 63), и длина связи Mn—Mn, приведенная в табл. 47.

Гапотченко и др. [269] сообщили результаты электронографического анализа димера пентакарбонила рения $Re_2(CO)_{10}$. Относительная ориен-

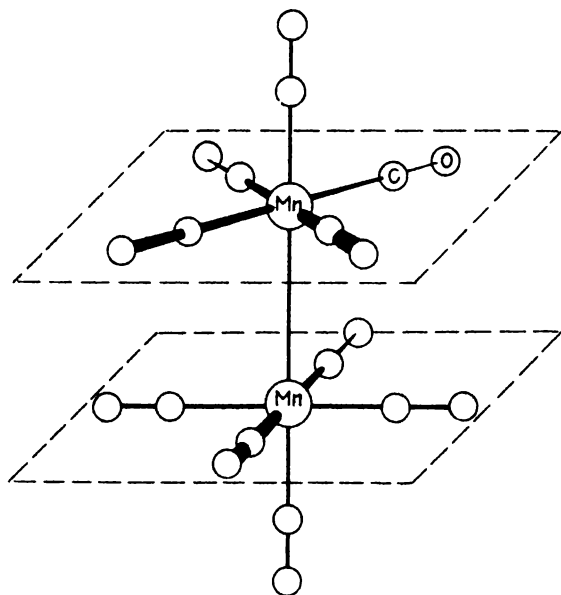


Рис. 63. Геометрическая конфигурация димера пентакарбонила марганца $Mn_2(CO)_{10}$. Геометрические параметры приведены в табл. 47.

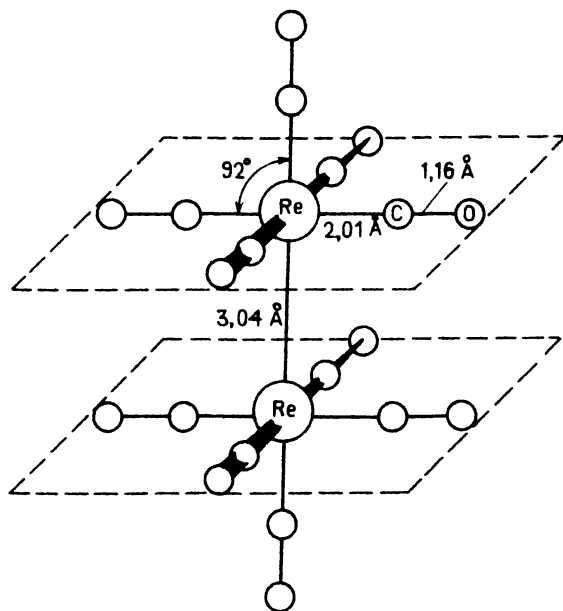


Рис. 64. Конфигурация молекулы димера пентакарбонила рения $Re_2(CO)_{10}$ и геометрические параметры по данным работы [269].

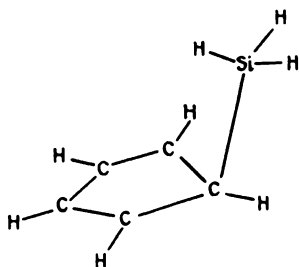
тация экваториальных карбонильных групп, принадлежащих различным атомам рения, – заслоненная, как показано на рис. 64 (где приведены также геометрические параметры).

Длины связей металл–металл в $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ и $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ сильно различаются, что согласуется с энергиями связей [616]. Приводятся разные значения $r(\text{Mn}–\text{Mn})$ (табл. 47), однако все величины больше удвоенного ковалентного радиуса (2,76 Å). С другой стороны, найдено, что длина связи $\text{Re}–\text{Re}$ примерно равна удвоенной величине ковалентного радиуса 1,53 Å [54] как для парообразной, так и для кристаллической [201] фазы.

В изменении длин связей металл–углерод и углерод–кислород в незамещенных и замещенных карбонильных комплексах переходных металлов проявляются тенденции, соответствующие ожидаемым. Во всех случаях значение $r(\text{C}–\text{O})$ больше, чем в свободной молекуле моноокси углерода, $r_e = 1,128$ Å (см. [55]). Таким образом, при образовании координационной связи наблюдается снижение порядка связи. Уменьшение $r(\text{Mn}–\text{C})$ по сравнению с суммой соответствующих ковалентных радиусов свидетельствует о некотором π -характере координационной связи, т. е. о существовании обратной координации.

Металлоцены (циклопентадиенильные комплексы)

Существует много подходов, на которых может быть основана классификация циклопентадиенильных комплексов; например, можно подразделить эти соединения на две группы: комплексы непереходных и переходных металлов или на дициклопентадиенильные соединения и так называемые полусэндвичевые структуры только с одним кольцом и т. д. То, что мы сочли наиболее удобным, представляется нам и самым простым. Мы основывались на положении центрального атома в периодической системе, рассматривая одну группу за другой. Из обсуждения исключены циклопентадиенильные соединения с так называемой классической структурой, например



Ниже перечислены соединения, для которых определена геометрия молекул в парообразной фазе:

$C_5H_5SiH_3$	[97],
$C_5H_5Si(CH_3)_3$	[645],
$C_5H_4[Si(CH_3)_3]_2$	[648],
$C_5H_5Ge(CH_3)_3$	[649],
$C_5H_5Sn(CH_3)_3$	[646],
$C_5H_4[Sn(CH_3)_3]_2$	[647].

СОЕДИНЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

О структурах молекул бис-(циклопентадиенил)бериллия $(C_5H_5)_2Be$ и борогидрида циклопентадиенилбериллия $C_5H_5BeBH_4$, уже упоминалось в общей части (стр. 12), и разделе, посвященном борогидридам (стр. 100). Изучены также следующие соединения (электронографические исследования группы университета г. Осло); библиография приведена в табл. 52:

метил(циклопентадиенил)бериллий	$CH_3BeC_5H_5$,
ацетилд циклопентадиенилбериллия	C_5H_5BeCCH ,
хлорид циклопентадиенилбериллия	C_5H_5BeCl ,
бромид циклопентадиенилбериллия	C_5H_5BeBr .

Геометрия молекул хлорпроизводного изучена также методом микроволновой спектроскопии [108]. При структурном анализе использованы следующие допущения: 1) циклопентадиенильные кольца имеют симметрию D_{5h} , т.е. π -электронная плотность делокализована симметрично (кольцо типа *пентаганто*), 2) молекулы в целом обладают симметрией C_{5v} , т.е. атом бериллия расположен на оси симметрии кольца пятого порядка. Эти предположения подтверждаются данными анализа колебательных спектров [227] и электронографическими данными. Например, острые пики при 1,42 Å (соответствующий длине связи C—C) и 2,30 Å (отвечающий расстоянию между несвязанными атомами C...C) на экспериментальной кривой радиального распределения для C_5H_5BeCl указывают, что все атомы углерода занимают в кольце эквивалентные положения. Аналогичные наблюдения можно сделать для расстояний, характеризующих положения атомов бериллия и хлора [224]. Количественно эти выводы подтверждаются средними амплитудами колебаний для соответствующих расстояний, полученными при уточнении по методу наименьших квадратов.

В ходе структурного анализа метил(циклопентадиенил)бериллия было принято также предположение о том, что метильная группа обладает симметрией C_{3v} и ее ось третьего порядка совпадает с осью пятого порядка остальной части молекулы. Уточнения структурных параметров проведены для модели молекулы с симметрией C_s , в которой один из метильных водородов затеняет один из водородов группы C_5H_5 , хотя барьер внутреннего вращения, вероятно, очень низкий. На рис. 65 показаны модели молекул C_5H_5BeX ($X = Cl, Br, CH_3$ или $C \equiv CH$) и наиболее важные геометрические параметры приведены в табл. 52. Следует подчеркнуть, что электронографические и микроволновые

Таблица 52

Длина связей (\AA) в парообразных соединениях бериллия,
определенные методом электронографии

Соединение	$r(\text{Be}-\text{C})_{\text{цп}}^{\text{a}}$	$r(\text{Be}-\text{X})$	$r(\text{C}-\text{C})_{\text{цп}}^{\text{a}}$
$\text{C}_5\text{H}_5\text{BeC}_5\text{H}_5$ [291]	$1,907 \pm 0,005$ $2,256 \pm 0,007$		$1,425 \pm 0,002$
$\text{C}_5\text{H}_5\text{BeCH}_3$ [223]	$1,923 \pm 0,003$	$1,706 \pm 0,003$	$1,420 \pm 0,001$
$\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ [44]		$1,698 \pm 0,005$	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{BeCCH}$ [297]	$1,919 \pm 0,005$	$1,634 \pm 0,008$	$1,428 \pm 0,002$
$\text{C}_5\text{H}_5\text{BeCl}$ [224]	$1,916 \pm 0,006$	$1,837 \pm 0,006$	$1,424 \pm 0,001$
BeCl_2 [21]		$1,75 \pm 0,02$	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{BeBr}$ [297]	$1,950 \pm 0,012$	$1,943 \pm 0,015$	$1,424 \pm 0,002$
BeBr_2 [21]		$1,92 \pm 0,02$	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{BeBH}_4$ [220]	$1,915 \pm 0,005$	$1,88 \pm 0,01$	$1,422 \pm 0,001$
$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ [289]		$1,790 \pm 0,015$	

^a $r(\text{Be}-\text{C})_{\text{цп}}$ — расстояние между атомом бериллия и атомом углерода циклопентадиенильного (цп) кольца, $r(\text{C}-\text{C})_{\text{цп}}$ — длина связи углерод-углерод внутри циклопентадиенильного кольца.

Таблица 53

Параметры межъядерных расстояний (\AA) хлорида
циклопентадиенилбериллия

Параметр	r_s^{a}	r_0^{a}	$r_g^{\text{б}}$
$r(\text{C}-\text{H})$	$1,09 \pm 0,03$	1,090	$1,097 \pm 0,004$
$r(\text{C}-\text{C})$	$1,424 \pm 0,003$	1,424	$1,424 \pm 0,001$
$r(\text{Be}-\text{Cl})$	$1,81 \pm 0,03$	1,839	$1,837 \pm 0,006$
$r(\text{Be}-\text{кольцо})$	$1,52 \pm 0,03$	1,485	$1,484 \pm 0,007$
$r(\text{Cl} \dots \text{C})$	$3,546 \pm 0,005$	3,538	$3,535 \pm 0,005$

^a Микроволновая спектроскопия [108].

^б Электронография [224].

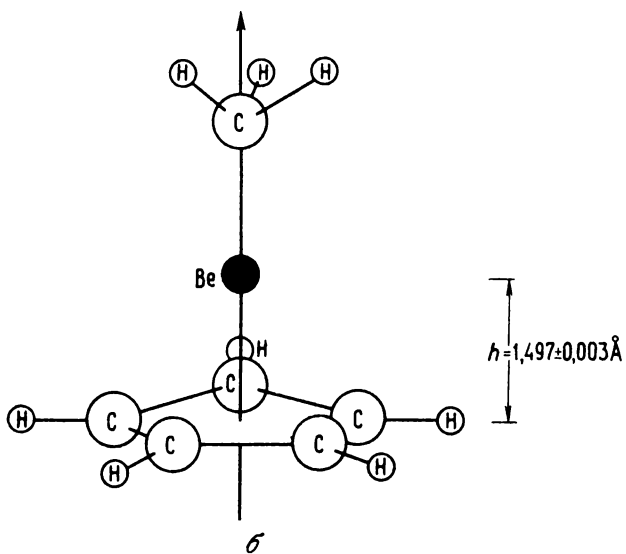
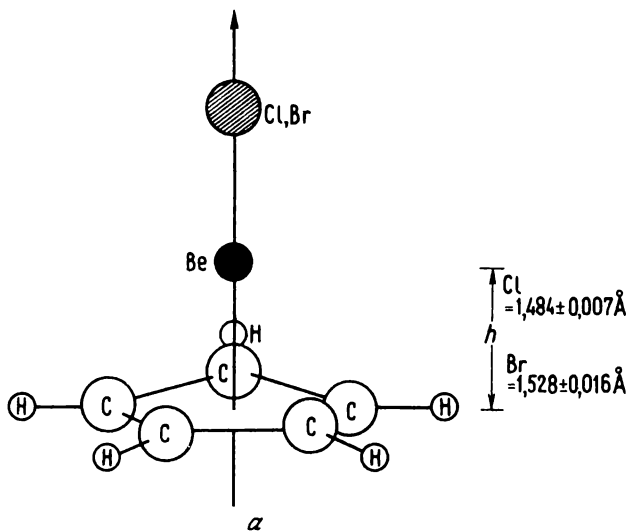


Рис. 65. Модели молекул $\text{C}_5\text{H}_5\text{BeCl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{BeBr}$ (а), $\text{C}_5\text{H}_5\text{BeCH}_3$ (б) (библиографию см. в тексте).

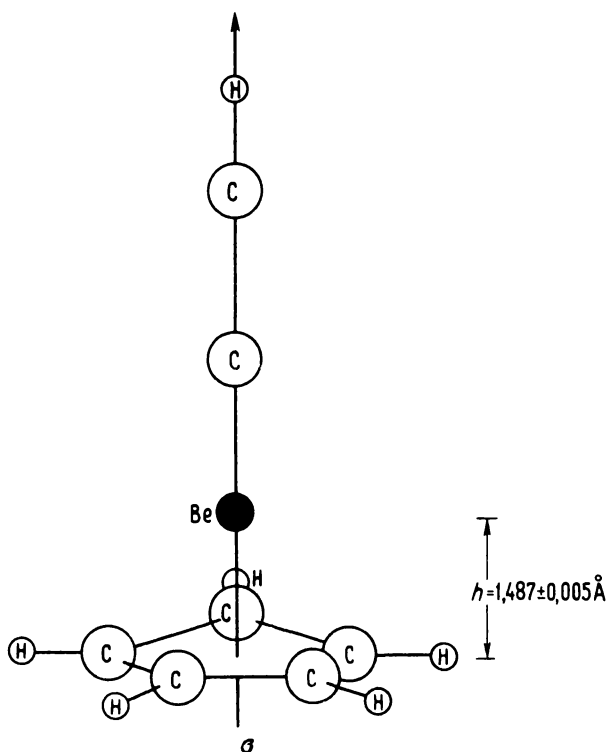


Рис. 65.(продолжение). Модель молекулы $C_5H_5BeC \equiv NH (\sigma)$ (библиографию см. в тексте).

спектроскопические данные для C_5H_5BeCl , как это иллюстрирует табл. 53, хорошо согласуются. В дополнение к r_0 -параметрам, определены [108] замещенные координаты (r_s -структура) для атомов хлора и углерода. Таким образом, соответствующие параметры более точны и близки к равновесным значениям.

Данные табл. 52 показывают, что расстояние между атомами бериллия и циклопентадиенильным кольцом значительно не изменяется. В случае бис-(циклопентадиенил)бериллия рассматривается расстояние между атомом бериллия и ближайшим кольцом C_5H_5 . Все изученные соединения характеризуются приблизительно одинаковыми расстояниями углерод–углерод внутри кольца. Расстояние между атомом бериллия и атомом углерода в $CH_3BeC_5H_5$ такое же, как длина связи $r(Be-C)$ в диметилбериллии $(CH_3)_2Be$. Однако расстояние

бериллий-хлор в C_5H_5BeCl значительно больше, чем $r(Be-Cl)$ в $BeCl_2$. Подобная, хотя и менее выраженная, закономерность наблюдается для значений $r(Be-Br)$ в C_5H_5BeBr и $BeBr_2$. Длина тройной связи $C \equiv C$ в ацетиледе циклопентадиенилбериллия ($r_a = 1,231 \pm 0,010 \text{ \AA}$) несущественно отличается от найденной в ацетиле ($r_g = 1,212 \pm 0,002 \text{ \AA}$) [620]. Для объяснения изменений геометрии молекул в производных бериллия Дрю и Холанд [221, 222] исходили из представления о гибридизации.

БИС-(ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)МАГНИЙ

Дрю и Холанд [221] считают, что модель гибридизации может оказаться применимой для объяснения асимметричной структуры бис-(циклопентадиенил)магния $(C_5H_5)_2Mg$. Однако, как показано в более позднем электронографическом исследовании Холанда и др. [294], атом металла находится на одинаковом расстоянии от двух колец C_5H_5 . Действительно, молекулярная структура типа сэндвича была установлена уже в раннем исследовании ИК-спектра $(C_5H_5)_2Mg$ в парообразной фазе [173].

Таблица 54

Параметры связей металл-углерод (\AA) в циклопентадиенильных комплексах^а

Соединение	$r(M-C)$	$l(M-C)$	$r_{ков}^б$	$\Delta_{ков}^в$	$r_{ион}^б$	$\Delta_{ион}^в$
$Be(C_5H_5)_2$	$1,907 \pm 0,007$	$0,098 \pm 0,004$	0,889	1,018	0,34	1,57
	$2,256 \pm 0,007$	$0,115 \pm 0,007$				
$Mg(C_5H_5)_2$	$2,339 \pm 0,004$		1,364	0,982	0,78	1,57
$In(C_5H_5)$	$2,621 \pm 0,005$	$0,077 \pm 0,007$	1,497	1,124	1,32	1,30
$Tl(C_5H_5)$	$2,705 \pm 0,005$		1,549	1,156	1,40	1,31
$Ti(C_5H_5)_2Cl_2$	$2,38 \pm 0,01$		1,324	1,06	0,90	1,48
$Ti(C_5H_5)Br_3$	$2,336 \pm 0,01$		1,324	1,012	0,90	1,44
$Zr(C_5H_5)_2Cl_2$	$2,522 \pm 0,005$	$0,11 \pm 0,005$	1,454	1,068		
$Cr(C_5H_5)_2$	$2,169 \pm 0,004$		1,176	0,989	0,84	1,33
$Mn(C_5H_5)_2$	$2,383 \pm 0,003$	$0,135 \pm 0,005$	1,171	1,212	0,80	1,58
$Fe(C_5H_5)_2$	$2,063 \pm 0,003$	$0,062 \pm 0,001$	1,165	0,898	0,76	1,30
$Ru(C_5H_5)_2$	$2,196 \pm 0,003$	$0,060 \pm 0,001$	1,246	0,950		
$Ni(C_5H_5)_2$	$2,196 \pm 0,008$	$0,084 \pm 0,006$	1,154	1,042	0,72	1,48
$Sn(C_5H_5)_2$	$2,706 \pm 0,008$	$0,156 \pm 0,027$	1,399	1,307	1,12	1,59
$Pb(C_5H_5)_2$	$2,778 \pm 0,005$	$0,142 \pm 0,013$	1,538	1,240	1,20	1,58

^а Библиографию см. в тексте.

^б $r_{ков}$ — ковалентный радиус, $r_{ион}$ — ионный радиус двухзарядных (для In и Tl однозарядных) положительных ионов металлов, заимствованные у Полинга [500].

^в $\Delta_{ков} = r(M-C) - r_{ков}$, $\Delta_{ион} = r(M-C) - r_{ион}$.

Таблица 55

Длина связей и средние амплитуды (Å) колебаний связей углерод–углерод в циклопентадиенильных комплексах^а

Соединение	$r(C-C)$	$l(C-C)$
$Be(C_5H_5)_2$	$1,425 \pm 0,002$	$0,052 \pm 0,001$
$Mg(C_5H_5)_2$	$1,424 \pm 0,002$	
$Al(C_5H_5)(CH_3)_2$	$1,422 \pm 0,002$	$0,049 \pm 0,002$
$In(C_5H_5)$	$1,427 \pm 0,007$	$0,040 \pm 0,009$
$Tl(C_5H_5)$	$1,43 \pm 0,02$	
$Ti(C_5H_5)_2Cl_2$	$1,40$	
$Ti(C_5H_5)Br_3$	$1,41 \pm 0,02$	
$Zr(C_5H_5)_2Cl_2$	$1,42 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,005$
$Sn(C_5H_5)_2$	$1,431 \pm 0,009$	$0,044 \pm 0,019$
$Pb(C_5H_5)_2$	$1,430 \pm 0,007$	$0,045 \pm 0,005$
$Cr(C_5H_5)_2$	$1,432 \pm 0,002$	
$Mn(C_5H_5)_2$	$1,429 \pm 0,005$	$0,052 \pm 0,002$
$Fe(C_5H_5)_2$	$1,440 \pm 0,002$	$0,046 \pm 0,001$
$Ru(C_5H_5)_2$	$1,439 \pm 0,002$	$0,051 \pm 0,001$
$Ni(C_5H_5)_2$	$1,430 \pm 0,003$	$0,044 \pm 0,003$

^а Библиографию см. в тексте.

Расстояние от атома металла до центра кольца составляет $2,008 \pm 0,004$ Å в терминах параметров r_a . В ходе электронографического анализа из молекулярного силового поля рассчитаны поправки на перпендикулярные амплитуды и выполнено уточнение параметров для геометрически согласованной r_a -структуры. В табл. 54 и 55 приведены значения r_a для связей Mg–C и C–C. Эти параметры получены для заслоненной конфигурации (D_{5h}), которая несколько лучше согласуется с экспериментальными данными, чем шахматная (D_{5d}). Большие амплитуды колебаний (0,2 Å), полученные для расстояний между разными кольцами, указывают на то, что барьер внутреннего вращения меньше необходимой тепловой энергии (0,8 ккал/моль) [294].

ДИМЕТИЛ(ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)АЛЮМИНИЙ

Электроннографическое исследование *диметил(циклопентадиенил)алюминия* $(\text{CH}_3)_2\text{AlC}_5\text{H}_5$ [222, 225] показало, что молекула обладает симметрией C_s с *полигпто*- (асимметрично связанным π -связью) циклопентадиенильным кольцом. Модели с *моногпто*- (σ -связанным) кольцом и *пентагпто*- (симметрично связанным π -связью) кольцами можно с уверенностью исключить. Четыре возможные модели с *полигпто*-кольцами одинаково хорошо согласуются с экспериментальными данными. Эти модели изображены на рис. 66. Согласно расчетам по методу ППДП/2, модель на рис. 66,а – наиболее вероятная равновесная конформация. Для этой модели в электроннографическом анализе получены геометрические параметры (Å), приведенные ниже:

Расстояние между атомом алюминия и кольцом = $2,10 \pm 0,02$;

Расстояние между атомом алюминия и осью симметрии кольца = $0,99 \pm 0,10$;

$r(\text{C}-\text{C})_{\text{средн}} = 1,422 \pm 0,002$ (средняя длина связи внутри кольца);

$r(\text{Al}-\text{C})_{\text{метил}} = 1,952 \pm 0,003$.

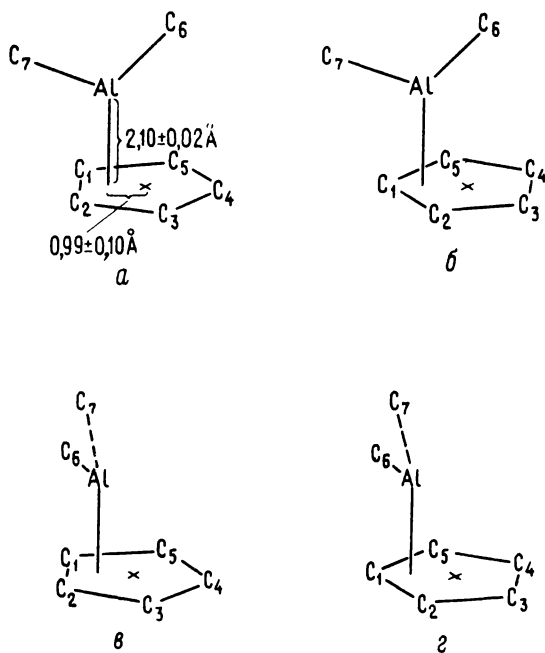


Рис. 66. *полигпто*-Кольцеобразные модели диметил(циклопентадиенил)алюминия $(\text{CH}_3)_2\text{AlC}_5\text{H}_5$ [225].

В случае симметричной структуры $\text{CH}_3\text{VeC}_5\text{H}_5$ цикlopentadiенильное кольцо рассматривается как лиганд, дающий пять электронов. Таким образом, вокруг атома бериллия обеспечивается октет электронов [223]. Согласно Дрю и Холанду [225], аналогично можно объяснить асимметричную структуру диметил(циклопентадиенил)алюминия как следствие того, что кольцо C_5H_5 дает только три электрона для электронного октета атома алюминия. Однако данных об асимметрии самого кольца не обнаружено. Связи С—С представляются по длине одинаковыми или по крайней мере не слишком различающимися, и среднее значение длины связи С—С приблизительно такое же, как величина $r(\text{C}-\text{C})$ в $\text{CH}_3\text{VeC}_5\text{H}_5$ (табл. 52).

Результаты исследования в парообразной фазе диметил(циклопентадиенил)алюминия и рентгеноструктурного исследования в кристал-

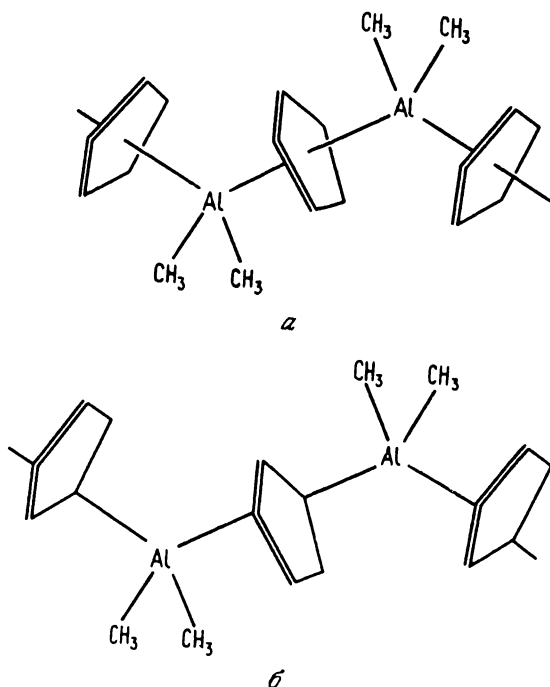


Рис. 67. Модели молекул, предложенные для кристаллического диметил(циклопентадиенил)алюминия.

a — по данным [298]; *б* — по данным [225].

лической фазе *трис*-(циклопентадиенил)индия $(C_5H_5)_3In^*$, проведенные Эйнштейном, Гильбертом и Таком [241], заставили Дрю и Холанда [225] модифицировать выводы, сделанные ранее для структуры твердого $(CH_3)_2AlC_5H_5$ на основе колебательных спектров [298]. Согласно последним, в твердом $(CH_3)_2AlC_5H_5$ кольца C_5H_5 соединены π -связью, и наблюдается небольшое отклонение от симметрии D_{5h} . Позднее выдвинуто предположение [225], что атомы алюминия связаны через мостиковые группы C_5H_5 (рис. 67, б). Было также постулировано [225], что свободные мономерные молекулы $(C_5H_5)_3In$ обладают структурой, аналогичной диметил(циклопентадиенил)алюминию.

СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И ТАЛЛИЯ

Электроннографическим методом [563] и методом микроволновой спектроскопии [636] определены соответственно геометрии молекул *циклопентадиенилиндия* C_5H_5In и *циклопентадиенилталлия* C_5H_5Tl . Обе молекулы обладают "открытой полусэндвичевой" конфигурацией с симметрией C_{5v} (рис. 68). Значения расстояний углерод–углерод равны $1,426 \pm 0,007 \text{ \AA}$ (r_g) и $1,43 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (r_0) для производных индия и таллия соответственно. Согласно электроннографическим данным, связи C–H несколько отклонены от плоскости кольца в сторону,

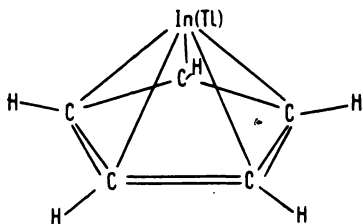


Рис. 68. "Полусэндвичевая" конфигурация циклопентадиенилиндия и циклопентадиенилталлия.

противоположную атому индия. Подобное явление для этого класса соединений наблюдается впервые**. В действительности в C_5H_5In этот эффект ($4,5 \pm 2^\circ$) не обязательно имеет место, но он согласуется с различными рассмотрениями геометрии молекулы. В работе [563] дан критический обзор литературы по природе связи в C_5H_5In и C_5H_5Tl и сделано заключение, что эта связь ковалентная.

* Как установлено в работе [241], *трис*-(циклопентадиенил)индий в твердом состоянии полимерен. Каждый атом индия связан π -связью с двумя концевыми группами C_5H_5 , а с другими атомами индия — через две мостиковые группы C_5H_5 (ср. рис. 67, б).

** Установление этого факта облегчается тем, что индий — относительно тяжелый атом. Например, в производных бериллия эти особенности изучать труднее, поскольку Be слабее рассеивает электроны.

СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

Электроннографическим методом изучены *дихлорид бис-(циклопентадиенил)титана* $(C_5H_5)_2TiCl_2$ [29, 532] и *дихлорид бис-(циклопентадиенил)циркония* $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ [534, 535]. Для обеих молекул найдено, что циклопентадиенильные кольца не параллельны. В соединении титана кольца находятся в заслоненном положении, в соединении циркония — в шахматном, как показано на рис. 69. На этом рисунке и в табл. 54 и 55 приведены некоторые геометрические параметры. Кроме этого, определена длина связи Ti—Cl $2,24 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Эта величина значительно больше, чем в тетрахлориде титана $r_g(Ti-Cl) = 2,170 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [460]. В кристаллической фазе общая геометрия молекулы, установленная рентгенографически [626], аналогична структуре в парообразной фазе. Однако существуют некоторые различия, из которых наиболее важные следующие: 1) в парообразной фазе кольца имеют заслоненное расположение, в то время

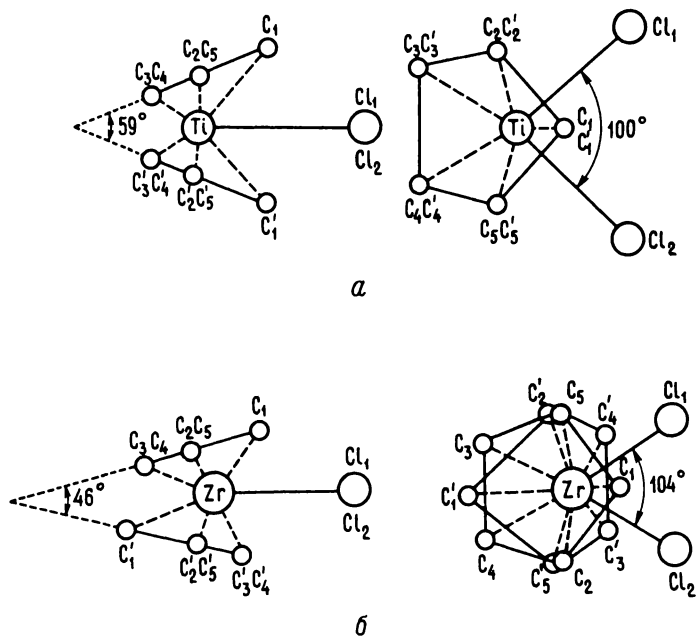


Рис. 69. Конфигурация молекул $(C_5H_5)_2TiCl_2$ [532] (а) и $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ [534] (б).

Слева: проекция на плоскость, перпендикулярную плоскости колец C_5H_5 ; справа: проекция на плоскость, в которой расположены атомы хлора и металла.

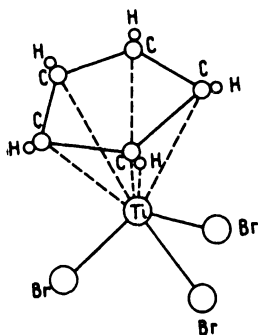


Рис. 70. Трибромид циклопентадиенилтитана $C_5H_5TiBr_3$.

как в кристаллической – шахматное, 2) угол между кольцами в свободной молекуле равен 59° , а в кристалле – 51° и 3) длина связи $Ti-Cl$ в кристаллической фазе на $0,12 \text{ \AA}$ больше, чем в парообразной. В работах, посвященных электронографическому исследованию $(C_5H_5)_2TiCl_2$, не даны значения средних амплитуд колебаний. В $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ для связи $Zr-Cl$ определены как длина, так и амплитуда: $r = 2,309 \pm 0,005 \text{ \AA}$ и $l = 0,13 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Для сравнения приведем значение $r(Zr-Cl) = 2,32 \pm 0,02 \text{ \AA}$ в $ZrCl_4$ [587].

Молекула *трибромид циклопентадиенилтитана* $C_5H_5TiBr_3$ имеет форму "табуретки", изображенную на рис. 70. Геометрические параметры, определенные в электронографическом исследовании Роновой и Алексеевым [533], включают значения $r(Ti-C)$ (табл. 54) и $r(Ti-Br) = 2,310 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Листер и Саттон [417] определили расстояние $Ti-Br$ в молекуле $TiBr_4$; $r(Ti-Br) = 2,31 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Угол $Br-Ti-Br$ лежит в пределах $100,2-102,3^\circ$. Результаты исследования в парообразной фазе согласуются с рентгеноструктурными данными [265].

СОЕДИНЕНИЯ СВИНЦА И ОЛОВА

Некоторые геометрические параметры для *бис-(циклопентадиенил)-свинца* $(C_5H_5)_2Pb$ и *бис-(циклопентадиенил)олова* $(C_5H_5)_2Sn$ приведены в табл. 54 и 55. Структурное определение выполнено электронографическим методом [45]. В обоих случаях кольца лигандов не параллельны, причем углы между их плоскостями составляют $45 \pm 15^\circ$ в $(C_5H_5)_2Pb$ и 55° в $(C_5H_5)_2Sn$. Относительную ориентацию колец определить не удалось, однако предполагается, что имеет место свободное или слабо заторможенное вращение. Из-за экспериментальных трудностей результаты, полученные для соединения олова, менее точны, чем для производного свинца.

ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ И БЕНЗОЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ХРОМА

Электронографическое исследование *бис-(циклопентадиенил)хрома* $(C_5H_5)_2Cr$ [294] выполнено, по существу, в тех же экспериментальных условиях, что и для *бис-(циклопентадиенил)магния*. Расстояние от

атома хрома до центра кольца составляет $1,798 \pm 0,004 \text{ \AA}$. Значения r_a для связей Cr—C и C—C, полученные для заслоненной конформации, приведены в табл. 54 и 55. В то время как в $(C_5H_5)_2Mg$ не обнаружено существенного отклонения от плоскостности колец C_5H_5 , в $(C_5H_5)_2Cr$ связи C—H наклонены на $2,9 \pm 1,1^\circ$ по отношению к плоскости углеродного скелета в направлении атома металла.

Поскольку *дибензолхром* $(C_6H_6)_2Cr$ — единственное арильное производное, геометрия молекулы которого определена в парообразной фазе, мы сочли целесообразным провести обсуждение его

свойств в настоящем разделе. Целью электронографического исследования, проведенного Холандом [290], было установить, сохраняет ли в комплексе лиганд C_6H_6 симметрию D_{6h} свободной молекулы бензола. Ранее были опубликованы противоречивые результаты по этому вопросу, полученные как из спектроскопических [262, 263], так и рентгеноструктурных [171, 348, 349] измерений для твердого состояния. Кривая радиального распределения может быть интерпретирована при помощи модели с симметрией D_{6h} (рис. 71). Средняя амплитуда колебаний для связей углерод—углерод в $(C_6H_6)_2Cr$ такая же, как и в свободной молекуле бензола. Это важный результат с точки зрения концепции, согласно которой, в комплексной молекуле имеется только один тип связи углерод—углерод. Более поздние данные других физических методов соответствуют результатам электронографического исследования в отношении симметрии D_{6h} молекулы. Эти исследования включают определение кристаллической структуры [365] и изучение ИК-спектра [472]. Дальнейшие результаты получены в термодинамическом исследовании [53] и при анализе нормальных координат [545], который включал как измерения ИК-спектра [472], так и более поздние исследования спектра КР [544]. Рассчитанные средние амплитуды колебаний для модели $(C_6H_6)_2Cr$ с симметрией D_{6h} хорошо согласуются с электронографическими данными. С тех пор появились более полные расчеты, также согласующиеся с ранними результатами [135, 191].

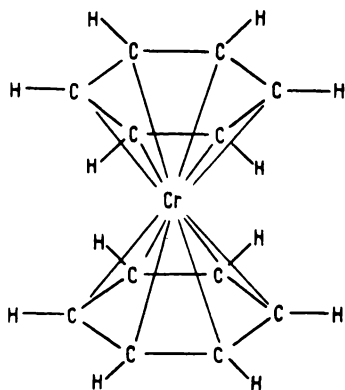


Рис. 71. Модель с симметрией D_{6h} молекулы $Cr(C_6H_6)_2$.

Длина связи углерод—углерод ($r_g = 1,424 \pm 0,002 \text{ \AA}$) в $(C_6H_6)_2Cr$ больше, чем в свободном бензоле ($r_g = 1,399 \text{ \AA}$) [35]. Определено значение $r_g(Cr-C) = 2,152 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

БИС-(ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)МАРГАНЕЦ

В электронографическом исследовании [46] *бис-(циклопентадиенил)марганца* $(C_5H_5)_2Mn$ найдено свободное вращение циклопентадиенильных колец и параллельная их ориентация. Изучено также влияние допущения о гармонических колебаниях на определение геометрических параметров. Некоторые структурные параметры приведены в табл. 54 и 55.

ФЕРРОЦЕН

Для *бис-(циклопентадиенил)железа (ферроцена)* выполнено несколько электронографических исследований. Наиболее полная работа Холанда и Нильсона [296] частично основывалась на экспериментальных данных Бона и Холанда [115], за исключением тех параметров, которые имели небольшую экспериментальную ошибку. Более ранние исследования выполнены Сиболдом и Саттоном [549], а также Агишиным, Рамбиди и Бредихиной [16]. Холанд и Нильсон [295, 296] в дополнение к подробному изучению геометрии молекулы исследовали внутримолекулярное движение и барьер внутреннего вращения.

Из ряда соединений, рассмотрению которых посвящена настоящая глава, первым было синтезировано *бис-(циклопентадиенил)железо* [361, 453]. Новая конфигурация молекулы этого соединения была точно определена Фишером и Фабом [258] и Уилкинсоном и др. [675] на основе спектроскопических данных. Оси симметрии пятого порядка двух параллельно расположенных правильных колец C_5H_5 совпадают. Что касается относительной ориентации колец, молекула может быть *призматической* (заслоненная конформация) или *антипризматической* (шахматная конформация), как показано на рис.72.

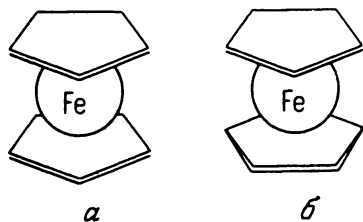


Рис. 72. Призматическая (а) и антипризматическая (б) модели молекулы $Fe(C_5H_5)_2$.

призматической (заслоненная конформация) или *антипризматической* (шахматная конформация), как показано на рис.72. Призматической модели соответствует симметрия D_{5h} , антипризматической — D_{5d} . На основе информации, полученной только из спектроскопических данных [261, 414], оказалось невозможным различить эти две формы. Кристаллы ферроцена в высшей степени неупорядочены (см. [296]),

поэтому из структурного определения в кристаллической фазе нельзя было сделать заключение о симметрии молекулы. В двух ранних электронографических исследованиях [16, 549] сделано предположение о свободном вращении циклопентадиенильных колец. Бон и Холанд [115] определили, однако, что призматическая форма более стабильна; потенциальный барьер 1,1 ккал/моль.

Чтобы более точно определить потенциальный барьер, Холанд и Нильсон [295, 296] представили молекулярную интенсивность рассеяния электронов как функцию распределения плотности вероятности углов $W(\varphi)$. Последняя определяется таким образом, что $W(\varphi)d\varphi$ – вероятность нахождения угла вращения φ в интервале между φ и $\varphi + d\varphi$. В расчетах оказалось применимо классическое выражение

$$W(\varphi) = N \exp \left[-\frac{V(\varphi)}{kt} \right].$$

В рассматриваемом случае потенциальная энергия имеет вид

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{2} (1 - \cos 5\varphi),$$

где V_0 – высота барьера. В результате уточнения по методу наименьших квадратов, основанного на кривых распределения интенсивности, определен барьер внутреннего вращения в ферроцене $V_0 = 0,9 \pm \pm 0,3$ ккал/моль, причем более стабильна призматическая форма. Ти-

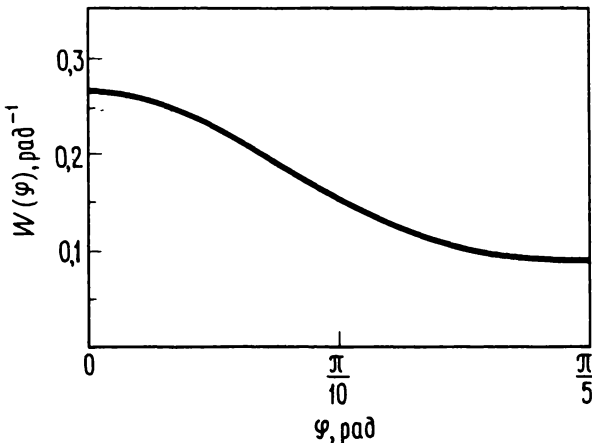


Рис. 73. Типичная кривая $W(\varphi)$ в виде функции угла вращения вокруг оси пятого порядка ферроцена [296]; $\varphi = 0$ – призматическая конформация и $\varphi = \frac{\pi}{5}$ – антипризматическая конформация.

пичная кривая для функции $W(\varphi)$, полученная в результате расчетов, изображена на рис. 73. Некоторые структурные параметры приведены в табл. 54 и 55.

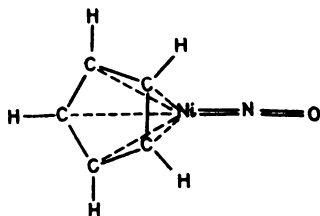
Бон и Холанд [115] определили отклонение от плоскостности для кольца C_5H_5 в $(C_5H_5)_2Fe$. В соответствии с величиной расстояния $Fe \dots H$ найдено, что угол, на который связи $C-H$ выведены из плоскости углеродного скелета в направлении атома железа, составляет $4,6 \pm 0,9^\circ$. Согласно расчетам поправок на перпендикулярные амплитуды колебаний, в $(C_5H_5)_2Fe$ [542] сокращение для расстояния $Fe \dots H$ равно $0,010 \text{ \AA}$. Соответствующий угол отклонения составляет $3,7 \pm 0,9^\circ$.

СОЕДИНЕНИЯ РУТЕНИЯ И НИКЕЛЯ

бис-(Циклопентадиенил)рутений (рутеноцен) $(C_5H_5)_2Ru$ изучен Холандом и Нильсоном [296] одновременно с ферроценом. Экспериментальным электронографическим данным лучше всего соответствует призматическая модель. Попытки определить барьер внутреннего вращения оказались безуспешными. Авторы приписали неудачу меньшей точности экспериментальных данных по сравнению с ферроценом. Некоторые структурные параметры приведены в табл. 54 и 55.

Ронова и др. [536], а также Л.Хэдберг и К. Хэдберг [327] применили метод электронографии для определения структуры *бис-(циклопентадиенил)никель (никелоцена)* $(C_5H_5)_2Ni$. Результаты двух исследований расходятся прежде всего в отношении размера молекулы. Необходимо упомянуть также следующие различия. Согласно работе [536], конформация молекулы $(C_5H_5)_2Ni$ заслоненная, и связи отклонены от плоскости углеродного скелета в направлении атома металла. По данным Хэдберг и Хэдберга [327], кольца C_5H_5 свободно вращаются, и отклонение связей $C-H$ от плоскости C_5 нельзя считать значимым. В первой работе нет упоминания о колебательных параметрах; они важны для структурного анализа и детально обсуждены во второй работе. Основные структурные данные суммированы в табл. 54 и 55 [327].

Ниже приведены длины связей *циклопентадиенил(нитрозил)никель* C_5H_5NiNO ,



определенные методом микроволновой спектроскопии [177] (Å):

$$r(\text{C}-\text{C}) \quad 1,43;$$

$$r(\text{Ni}=\text{N}) \quad 1,626;$$

$$r(\text{N}=\text{O}) \quad 1,165.$$

СОПОСТАВЛЕНИЕ СТРУКТУР МЕТАЛЛОЦЕНОВ

В комплексах циклопентадиенила кольца C_5H_5 обладают симметрией C_5 . Даже в диметил(циклопентадиенил)алюминии с *полигапто*-кольцами среднее значение длин связей углерод–углерод такое же, как и в других комплексах. Это указывает на симметричную или слегка искаженную конфигурацию кольца. Для разных соединений наблюдается небольшое изменение $r(\text{C}-\text{C})$, как это показывают данные табл. 55. Например, в ферроцене с более прочными связями длина связи углерод–углерод на $0,01 \text{ \AA}$ больше, чем в молекуле никелоцена с более слабыми связями. Аналогично связь $\text{C}-\text{C}$ в дибензолхроме несколько длиннее, чем в свободном бензоле.

Для характеристики прочности координационной связи длина связи металл–углерод – наиболее важный параметр. Эти значения и соответствующие средние амплитуды колебаний собраны в табл. 54. Приведены также ковалентные радиусы и радиусы двухзарядных (однозарядных) ионов металла [500].

Например, в ферроцене наблюдаются короткие связи металл–углерод наряду с небольшими амплитудами колебаний, что указывает на прочную связь между циклопентадиенильным кольцом и атомом металла. Хотя ковалентные радиусы никеля и железа, по существу, одинаковы (табл. 54), связь $\text{Ni}-\text{C}$ в никелоцене на $0,14 \text{ \AA}$ длиннее связи $\text{Fe}-\text{C}$ в ферроцене. В то же время средняя амплитуда колебания связи $\text{Ni}-\text{C}$ значительно больше $l(\text{Fe}-\text{C})$. Кроме того, связь $\text{C}-\text{C}$ в $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ несколько короче и отклонение связей $\text{C}-\text{H}$ от плоскости C_5 меньше, чем в $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$. Из этого можно заключить, что в соединении никеля связь внутри кольца прочнее, а связь между атомом металла и кольцами слабее. Это подтверждается значениями l для несвязанных атомов в $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ и $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$; соответствующие значения l для никелоцена больше. Эту закономерность демонстрируют данные табл. 56, полученные из электронографического эксперимента и рассчитанные в колебательном спектроскопическом анализе; нумерация положений атомов приведена на рис. 74.

Таблица 56

Средние амплитуды колебаний молекул $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ и $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, определенные электронографически (ЭГ) и рассчитанные из спектроскопических (СП) данных

Пары атомов ^а	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$			$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$		
	$r, \text{Å}$	$l_{\text{СП}}, \text{Å}$ [542]	$l_{\text{ЭГ}}, \text{Å}$ [296]	$r, \text{Å}$	$l_{\text{СП}}, \text{Å}$ [136]	$l_{\text{ЭГ}}, \text{Å}$ [327]
М—С	2,06	0,083	$0,062 \pm 0,001$	2,20	0,110	$0,084 \pm 0,006$
С—С	1,43	0,047	$0,046 \pm 0,001$	1,43	0,047	$0,044 \pm 0,003$
С—Н	1,12	0,077	$0,092 \pm 0,006$	1,08	0,079	$0,079 \pm 0,023$
М...Н	2,86	0,124	$0,124 \pm 0,009$	2,94	0,146	$0,147 \pm 0,035$
$\text{C}_{1...}\text{C}_3$	2,31	0,064	$0,054 \pm 0,002$	2,31	0,064	$0,054 \pm 0,006$
$\text{C}_{1...}\text{H}_2$	2,27	0,100	$0,145 \pm 0,015$	2,24	0,100	(0,090)
$\text{C}_{1...}\text{H}_3$	3,39	0,098	$0,158 \pm 0,017$	3,36	0,098	(0,100)
$\text{C}_{1...}\text{C}_6$	3,32	0,159	$0,101 \pm 0,008$		0,212	(0,200)
$\text{C}_{1...}\text{C}_7$	3,61	0,135	$0,193 \pm 0,019$		0,177	(0,180)
$\text{C}_{1...}\text{C}_8$	4,04	0,092	$0,117 \pm 0,020$		0,119	(0,160)

^а Нумерацию атомов см. на рис. 74.

Аналогично различие геометрических конфигураций молекул $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ и $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}$, однако оно проявляется в большей степени, чем в случае ферроцена и никелоцена.

Ковалентные радиусы железа и марганца одинаковы, но разность длин связей металл—углерод составляет $0,32 \text{ Å}$. Средняя амплитуда колебаний для связи Мп—С более чем в два раза превышает $l(\text{Fe—C})$.

Слабая координационная связь в соединении марганца также хорошо характеризуется большими значениями l для атомных пар, в которых атомы принадлежат разным кольцам [46] (Å):

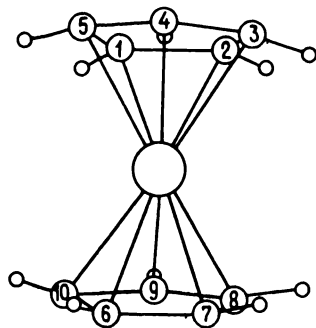


Рис. 74. Нумерация положений атомов в сэндвичевой молекуле $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

$$l(\text{C}_{1...}\text{C}_6) \quad 0,259 \pm 0,112;$$

$$l(\text{C}_{1...}\text{C}_7) \quad 0,356 \pm 0,066;$$

$$l(\text{C}_{1...}\text{C}_8) \quad 0,231 \pm 0,046.$$

Слабая координационная связь характерна для циклопентадиенильных производных свинца и олова, что демонстрируется бóльшей разницей длин связей $r(M-C)$ и суммой ковалентных радиусов и бóльшими значениями $l(M-C)$.

Холанд [292] классифицировал $(C_5H_5)_2Fe$, $(C_5H_5)_2Ru$ и $(C_6H_6)_2Cr$ как "комплексы с сильной связью", а $(C_5H_5)_2Mn$, $(C_5H_5)_2Pb$, $(C_5H_5)_2Sn$ и $(C_5H_5)_2Be$ — как "комплексы со слабой связью". Классификация основана строго на геометрических данных, и, как подчеркивает автор, не дает информации о природе связей в этом ряду. Поскольку в настоящее время есть новые экспериментальные данные для бóльшего числа соединений, эти две группы соединений можно дополнить. Тогда $(C_5H_5)_2Mg$ и $(C_5H_5)_2Cr$ — комплексы с сильной связью, в то время как C_5H_5BeX ($X = CH_3$, $C\equiv CH$, Cl , Br , BH_4), C_5H_5In , C_5H_5Tl , соединения титана и циркония, $(C_5H_5)_2Ni$ — комплексы со слабой связью. Физико-химические данные [259, 674] показывают, что в особых случаях очевидна корреляция между геометрическими изменениями и особенностями связей. Считается, что *bis*-(циклопентадиенил)марганец, ферроцен и рутеноцен являются ковалентными комплексами. В случае $(C_5H_5)_2Fe$ при образовании π -связи большая роль отводится *d*-орбиталам атома металла. С другой стороны, полагают, что *d*-орбитали в производных свинца, олова или бериллия недоступны. Эти соединения рассматриваются как промежуточные между ионными и ковалентными и были названы соединениями с "центральной σ -связью" [261]. Таким образом, информация о геометрических изменениях часто способствует пониманию природы связи, как показывает пример ферроцена.

Наличие более слабой координационной связи в $(C_5H_5)_2Ni$, по-видимому, не является следствием изменения типа связи, как в $(C_5H_5)_2Fe$. Согласно допущению Хэдберг и Хэдберга [327], в никелоцене электронная пара в дополнение к 18 электронам (по пять электронов от каждого кольца и восемь — от атома железа) переходит на несвязывающие орбитали, следовательно, связь становится слабее.

Для нахождения корреляции между связью и геометрической конфигурацией могут оказаться полезными сопоставления ионных радиусов и отклонений их сумм от длины связи $r(M-C)$ (табл. 54). Например, постоянство разности $r(M-C) - r_{ион}$, по-видимому, представляет особенность ряда $(C_5H_5)_2Be$, $(C_5H_5)_2Mg$, $(C_5H_5)_2Mn$, $(C_5H_5)_2Sn$ и $(C_5H_5)_2Pb$. В данном случае из двух типов связей бериллий-углерод взята наиболее короткая. Холанд [292] заметил, что если в $(C_5H_5)_2Be$ оба кольца находятся от атома Be на таком расстоянии ($h = 1,47 \text{ \AA}$), то расстояние между кольцами будет $2,94 \text{ \AA}$. Это значительно меньше вандерва-

альсова "радиуса" для ароматических систем [500]. В действительности геометрия молекулы характеризуется расстоянием между кольцами $3,375 \pm 0,010 \text{ \AA}$, следовательно, определяющим фактором являются силы Ван-дер-Ваальса. Как предполагалось, для $(C_5H_5)_2Be$ энергия связи между циклопентадиенильным кольцом и атомом бериллия имеет минимум при расстоянии от атома бериллия до кольца $1,47 \text{ \AA}$ не только в случае кратчайшей связи $Be-C$, но и при величине $r(Be-C)$, характерной для производных бериллия полусэндвичевого типа (табл.52). Сумма вандерваальсовых "радиусов" двух циклопентадиенильных колец значительно больше удвоенного расстояния между атомом бериллия и кольцом C_5H_5 , соответствующего минимуму энергии. Взаимодействие между π -электронными системами двух колец определяет размер молекулы *бис*-(циклопентадиенил)бериллия. Атом бериллия не является определяющим фактором из-за небольшого размера. В известной степени этот атом беспрепятственно движется в полости между двумя кольцами. Однако в случае большого атома металла геометрия молекулы (расстояние от кольца до кольца) определяется ионным радиусом атома металла. Это имеет место для *бис*-(циклопентадиенил)марганца и других молекул, где разность $r(M-C) - r_{\text{ион}}$ составляет $1,57-1,58 \text{ \AA}$ (табл. 54). Расчеты по методу МО с использованием различных допущений [420, 612] подтверждают, что асимметричная геометрия молекулы энергетически более выгодна, чем симметричная.

Интересно сопоставить относительные ориентации двух циклопентадиенильных (или бензольных) колец в симметричных комплексах с π -связью. В большинстве случаев кольца расположены параллельно.

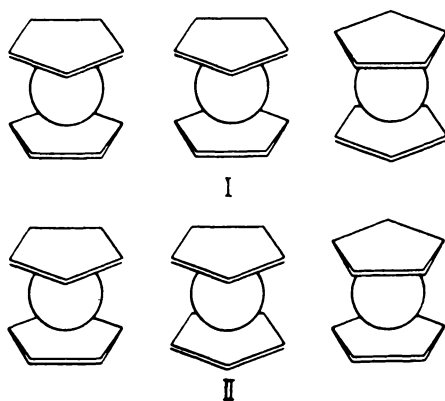


Рис. 75. Комбинация двух моделей для ферроцена, согласующаяся с рентгеноструктурными данными [296].

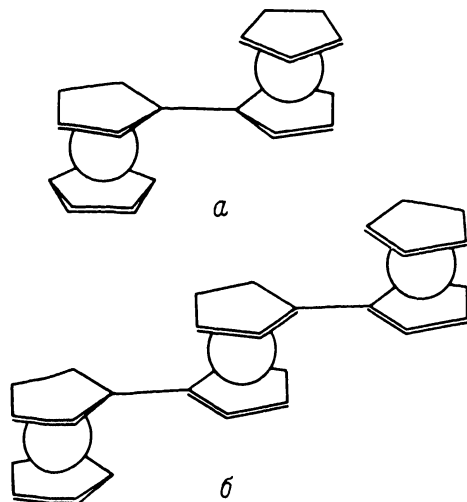


Рис. 76. Геометрические конфигурации диферроцила (а) и триферроцила (б) (библиографию см. в тексте).

Исключением служат производные титана и циркония, содержащие другие лиганды, а также соединения олова и свинца. Во всех комплексах, включая комплексы с непараллельными кольцами, атомы металлов находятся на осях симметрии колец.

В комплексах с "сильной связью" [292] найдена заслоненная (*призматическая*) конформация двух циклопентадиенильных колец. Этот результат хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного исследования рутеноцена [305]. Данные о *призматической* конформации дибензолхрома, полученные в парообразной [290] и кристаллической [171, 348, 349, 365] фазах, также полностью согласуются. Как уже отмечалось, кристаллы ферроцена неупорядочены. Рентгено- и нейтронографические данные согласуются с обоими комбинациями моделей, изображенными на рис. 75. Возможно, межмолекулярные силы имеют большое значение при образовании этих конформаций. Вызывают интерес структуры кристаллических диферроцила [355, 423] и триферроцила (рис. 76) [354]. Холанд и Нильсон [296] обратили внимание, что их исследование может дать информацию о структурах других соединений. Ферроцильные фрагменты имеют конфигурацию, промежуточную между *призматической* и *антипризматической* формами, в то время как в триферроциле первый и третий фрагмент являются *призматическими*, между которыми находится *антипризматический* фрагмент. Долгое время ферроцену приписывалась *антипризматиче-*

ская конформация. Бон и Холанд [115] и Холанд и Нильсон [296] твердо установили призматическую конформацию свободной молекулы $(C_5H_5)Fe$. Здесь следует отметить, что Уилкинсон и др. [675] при первом описании структуры ферроцена подчеркивали, что нельзя исключить призматическую структуру, хотя имевшиеся в то время экспериментальные данные подтверждали антипризматическую форму.

Согласно электронографическим данным [46], в *бис*-(циклопентадиенил)марганце два кольца свободно вращаются. Для *бис*-(циклопентадиенил)бериллия [36, 291] обнаружена антипризматическая конформация. В $(C_5H_5)_2Mn$ два кольца находятся на расстоянии 4,10 Å; таким образом, вандерваальсово отталкивание между кольцами пренебрежимо мало. Однако взаимодействие между кольцами может быть определяющим фактором в выборе конформации $(C_5H_5)_2Fe$. Холанд [292] предположил, что в "комплексе с сильной связью" существует сильная корреляция между появлением призматической конформации и системой связей лиганд–металл–лиганд.

Поскольку сопоставление геометрических конфигураций свободных и комплексных молекул дает полезную информацию при изучении природы связи в координационных соединениях, возможно, такое же значение будет иметь аналогичное изучение внутримолекулярного движения. Уже обсуждены некоторые вопросы влияния комплексообразования на колебания молекул ряда рассматриваемых здесь соединений: ферроцена [542], дибензолхрома [191], (трикарбонил)бензолхрома [136] и аналогичных систем [193, 543].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abrahams S.C., Bernstein J.L.*, J. Chem. Phys., **45**, 2745 (1966).
2. *Abrahams S.C., Reddy J.M.*, J. Chem. Phys., **43**, 2533 (1965).
3. *Ackerman R.J., Rauh E.G.*, J. Phys. Chem., **67**, 2596 (1963).
4. *Adams D.M., Squire A.*, J. Chem. Soc., A, **1968**, 2817.
5. *Adams W.J., Bartell L.S.*, J. Mol. Struct., **8**, 23 (1971).
6. *Addison C.C., Hathaway B.J.*, J. Chem. Soc., **1958**, 3099.
7. *Adrian H.W.W., Feil D.*, Acta Cryst., **A25**, 438 (1969).
8. *Афонский Н.С.*, ЖНХ, **7**, 2640 (1962).
9. *Ahlrichs R.*, Chem. Phys. Letters, **19**, 174 (1973).
10. *Akischin P.A., Rambidi N.G.*, Z. Phys. Chem., **213**, 111 (1960).
11. *Акишин П.А., Наумов В.А., Татевский В.М.*, Кристаллография, **4**, 194 (1959).
12. *Акишин П.А., Рамбиди Н.Г.*, Вестник МГУ, сер. хим., № 6, 223 (1958).
13. *Акишин П.А., Рамбиди Н.Г.*, ЖНХ, **3**, 2599 (1958).
14. *Акишин П.А., Рамбиди Н.Г.*, ЖНХ, **4**, 718 (1959).
15. *Акишин П.А., Рамбиди Н.Г.*, ЖНХ, **5**, 23 (1960).
16. *Акишин П.А., Рамбиди Н.Г., Бредихина Т.Н.*, Журн. структ. хим., **2**, 476 (1961).
17. *Акишин П.А., Рамбиди Н.Г., Кузнецов Г.Н., Матросов Е.И.*, ЖНХ, **2**, 1699 (1957).
18. *Akishin P.A., Rambidi N.G., Spiridonov V.P.*, High-Temperature Electron Diffraction by Gases. The Characterization of High-Temperature Vapors (ed. Margrave J.L.), Wiley, New York (1967).
19. *Акишин П.А., Рамбиди Н.Г., Засорин Е.З.*, Кристаллография, **4**, 186 (1959).
20. *Акишин П.А., Рамбиди Н.Г., Засорин Е.З.*, Кристаллография, **4**, 360 (1959).
21. *Акишин П.А., Спиридонов В.П.*, Кристаллография, **2**, 475 (1957).
22. *Акишин П.А., Спиридонов В.П.*, ДАН СССР, **131**, 557 (1960).
23. *Акишин П.А., Спиридонов В.П.*, Журн. структ. хим., **2**, 63 (1961).
24. *Акишин П.А., Спиридонов В.П.*, Журн. структ. хим., **2**, 542 (1961).
25. *Акишин П.А., Спиридонов В.П.*, Журн. структ. хим., **3**, 267 (1962).
26. *Акишин П.А., Вилков Л.В., Росоловский В.Я.*, Кристаллография, **4**, 353 (1959).

27. Акишин П.А., Вилков Л.В., Росоловский В.Я., Журн. структ. хим., **1**, 5 (1960).
28. Акишин П.А., Виноградов М.И., Данилов К.Д., Левкин Н.П., Мартинсон Е.Н., Рамбиди Н.Г., Спиридонов В.П., Приборы и техника эксперимента, **1958**, 70.
29. Алексеев Н.В., Рогова И.А., Журн. структ. хим., **7**, 103 (1966).
30. Alfheim I., Hagen G., Cyvin S.J., J. Mol. Struct., **8**, 159 (1971).
31. Allegra G., Perego G., Immirzi A., Macromol. Chem., **61**, 69 (1963).
32. Almennigen A., Andersen B., Astrup E.E., Acta Chem. Scand. **24**, 1579 (1970).
33. Almennigen A., Anderson G.A., Forgaard F.R., Haaland A., Chem. Commun., **1971**, 480.
34. Almennigen A., Anderson G.A., Forgaard F.R., Haaland A., Acta Chem. Scand., **26**, 2315 (1972).
35. Almennigen A., Bastiansen O., Fernholt L., Kgl. Norske Videnskab. Selskabs. Skrifter, No. 3, 1958.
36. Almennigen A., Bastiansen O., Haaland A., J. Chem. Phys., **40**, 3434 (1964).
37. Almennigen A., Bastiansen O., Motzfeldt T., Acta Chem. Scand., **23**, 2848 (1969).
38. Almennigen A., Bastiansen O., Motzfeldt T., Acta Chem., Scand., **24**, 747 (1970).
39. Almennigen A., Gundersen G., Haaland A., Chem. Commun., **1967**, 557.
40. Almennigen A., Gundersen G., Haaland A., Acta Chem. Scand., **22**, 328 (1968).
41. Almennigen A., Gundersen G., Haaland A., Acta Chem. Scand., **22**, 859 (1968).
42. Almennigen A., Gundersen G., Haugen T., Haaland A., Acta Chem. Scand., **26**, 3928 (1972).
43. Almennigen A., Haaland A., Haugen T., Novak D.P., Acta Chem. Scand., **27**, 1821 (1973).
44. Almennigen A., Haaland A., Morgan G.L., Acta Chem. Scand., **23**, 2921 (1969).
45. Almennigen A., Haaland A., Motzfeldt T., J. Organometal. Chem., **7**, 97 (1967).
46. Almennigen A., Haaland A., Motzfeldt T., On the Molecular Structure of Manganese Dicyclopentadienide $Mn(C_5H_5)_2$. Selected Topics in Structure Chemistry (ed. Andersen P., Bastiansen O., Furberg S.), Universitetsforlaget, Oslo, 1967.
47. Almennigen A., Haaland A., Wahl K., Acta Chem. Scand., **23**, 1145 (1969).

48. *Almenningen A., Haaland A., Wahl K.*, Acta Chem. Scand., **23**, 2245 (1969).
49. *Almenningen A., Halvorsen S., Haaland A.*, Acta Chem. Scand., **25**, 1937 (1971).
50. *Almenningen A., Jacobsen G.G., Seip H.M.*, Acta Chem. Scand., **23**, 685 (1969).
51. *Amano T., Hirota E., Morino Y.*, J. Phys. Soc. Japan, **22**, 399 (1967).
52. *Anderson G.A., Førgaard F.R., Haaland A.*, Acta Chem. Scand., **26**, 1947 (1972).
53. *Andrews J.T.S., Westrum E.F., Bjerrum N.*, J. Organometal. Chem., **17**, 293 (1969).
54. *Андрианов В.Г., Бурюков Б.П., Стручков Ю.Т.*, Журн. структ. хим., **10**, 1129 (1969).
55. *Arnesen S.P., Seip H.M.*, Acta Chem. Scand., **20**, 2711 (1966).
56. *Atoji M., Lipscomb W.N.*, Acta Cryst., **7**, 173 (1954).
57. *Atoji M., Wheatley P.J., Lipscomb W.N.*, J. Chem. Phys., **23**, 1176 (1955).
58. *Atoji M., Wheatley P.J., Lipscomb W.N.*, J. Chem. Phys., **27**, 196 (1957).
59. *Ault B.S., Pimentel G.C.*, J. Phys. Chem., **77**, 1649 (1973).
60. *Bach M.-C., Crasnier F., Labarre J.-F., Leibovici C.*, J. Mol. Struct., **16**, 89 (1973).
61. *Badger R.M.*, J. Chem. Phys., **2**, 128 (1934).
62. *Bailey N.A., Bird P.H., Wallbridge M.G.H.*, Inorg. Chem., **7**, 1575 (1968).
63. *Banister A.J., Moore L.F., Padley J.S.*, Inorganic Sulphur Chemistry (ed. Nickless G.), Elsevier, Amsterdam, 1968.
64. *Bartell L.S.*, J. Chem. Phys., **32**, 832 (1960).
65. *Bartell L.S.*, Electron Diffraction by Gases. Physical Methods in Organic Chemistry (ed. Weissberger A., Rossiter B.W.), Interscience, New York, 1972.
66. *Bartell L.S., Brockway L.O.*, J. Chem. Phys., **32**, 512 (1960).
67. *Bartell L.S., Carroll B.L.*, J. Chem. Phys., **42**, 1135 (1965).
68. *Bartell L.S., Carroll B.L.*, J. Chem. Phys., **42**, 3076 (1965).
69. *Bartell L.S., Hirst R.C.*, J. Chem. Phys., **31**, 449 (1959).
70. *Bartell L.S., Kuchitsu K., Seip H.M.*, Guide for the Publication of Experimental Gas-Phase Electron Diffraction Data and Derived Structural Results in the Primary Literature, 1974.
71. *Bartell L.S., Roth E.A., Hollowell C.D., Kuchitsu K., Young J.E., Jr.*, J. Chem. Phys., **42**, 2683 (1965).

72. *Bastiansen O., Beagley B.*, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 2077 (1964).
73. *Bauer S.H.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1804 (1937).
74. *Bauer S.H.*, *J. Chem. Soc.*, **72**, 622 (1950).
75. *Bauer S.H.*, *Diffraction of Electrons by Gases. Physical Chemistry* (ed. Henderson D.), Vol. 4, Academic Press, New York, 1970.
76. *Bauer S.H., Addison C.C.*, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 251.
77. *Bauer S.H., Beach J.Y., Simons J.H.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 19 (1939).
78. *Bauer S.H., Diner R.M., Porter R.F.*, *J. Chem. Phys.*, **29**, 991 (1958).
79. *Bauer S.H., Ino T., Porter R.F.*, *J. Chem. Phys.*, **33**, 685 (1960).
80. *Bauer S.H., Porter R.F.*, *Metal Halide Vapors: Structures and Thermochemistry. Molten Salt Chemistry* (ed. Blander M.), Interscience, New York, 1964.
81. *Beach J.Y., Bauer S.H.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3440 (1940).
82. *Beagley B., Cruickshank D.W.J., Hewitt T.G., Haaland A.*, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 836 (1967).
83. *Beagley B., Cruickshank D.W.J., Hewitt T.G., Jost K.H.*, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1219 (1969).
84. *Beagley B., Cruickshank D.W.J., Pinder P.M., Robiette A.G., Sheldrick G.M.*, *Acta Cryst.*, **B25**, 737 (1969).
85. *Beagley B., Hewitt T.G.*, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2561 (1968).
86. *Beagley B., Schmidling D.G., Cruickshank D.W.J.*, *Acta Cryst.*, **B29**, 1499 (1973).
87. *Beall H., Lipscomb W.N.*, *Inorg. Chem.*, **6**, 874 (1967).
88. *Beattie I.R., Horder J.R.*, *J. Chem. Soc.*, **1969**, 2655.
89. *Beattie I.R., Livingston K.M.S., Ozin G.A., Reynolds D.J.*, *J. Chem. Soc., A*, **1970**, 449.
90. *Beattie I.R., Ozin G.A.*, *J. Chem. Soc., A*, **1970**, 370.
91. *Beaudet R.A., Poynter R.L.*, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2166 (1965).
92. *Beaudet R.A., Poynter R.L.*, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1890 (1970).
93. *Becker E.D., Pimentel G.C.*, *J. Chem. Phys.*, **25**, 224 (1956).
94. *Begun G.M., Fletcher W.H.*, *J. Mol. Spectry*, **4**, 388 (1960).
95. *Benedict W.S., Plyler E.K.*, *Can. J. Phys.*, **35**, 1235 (1957).
96. *Bennett M.J., Cotton F.A., Foxman B.M.*, *Inorg. Chem.*, **7**, 1563 (1968).
97. *Bentham J.E., Rankin D.W.H.*, *J. Organometal. Chem.*, **30**, C54 (1971).
98. *Berkowitz J., Chupka W.A.*, *J. Chem. Phys.*, **29**, 653 (1958).
99. *Berkowitz J., Chupka W.A., Inghram M.G.*, *J. Chem. Phys.*, **27**, 85 (1957).
100. *Berkowitz J., Inghram M.G., Chupka W.A.*, *J. Chem. Phys.*, **26**, 842 (1957).
101. *Berkowitz J., Marquart J.R.*, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1853 (1962).

102. Berns R.P., De Maria G., Drowart J., Inghram M.G., J. Chem. Phys., **38**, 1035 (1963).
103. Berry R.S., Klemperer W., J. Chem. Phys., **26**, 724 (1957).
104. Берсу́кер И. Б., Строение и свойства координационных соединений, "Химия", Л., 1971.
105. Bigelow M.J., J. Chem. Educ., **46**, 495 (1969).
106. Bilton M.S., Webster M., J. Chem. Soc., A, **1972**, 722.
107. Bird P.H., Churchill M.R., Chem. Commun., **1967**, 403.
108. Bjørseth A., Drew D.A., Marstokk K.M., Møllendal H., J. Mol. Struct., **13**, 233 (1972).
109. Black D.L., Dissertation, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, 1971.
110. Blank J.S., Dissertation, Oregon State University, Corvallis, Oregon, 1964; цитируется по [439].
111. Boal D., Briggs G., Huber H., Ozin G.A., Robinson E.A., Vander Voet A., Nature, **231**, 174 (1971).
112. Boal D.H., Ozin G.A., J. Chem. Soc. Dalton, **1972**, 1824.
113. Bohn R.K., Bauer S.H., Inorg. Chem., **6**, 304 (1967).
114. Bohn R.K., Bohn M.D., Inorg. Chem., **10**, 350 (1971).
115. Bohn R.K., Haaland A., J. Organometal. Chem., **5**, 470 (1966).
116. Bonham R.A., Su L.S., Second Austin Symposium on Gas Phase Molecular Structures, University of Texas, Austin, Texas, 1968.
117. Brandon J.K., Brown I.D., Can. J. Chem., **46**, 933 (1968).
118. Brendhaugen K., Haaland A., Novak D.P., Acta Chem. Scand., **A28**, 45 (1974).
119. Brewer L., Lofgren N.L., J. Am. Chem. Soc., **72**, 3038 (1950).
120. Брезгин Ю.А., Диссертация, МГУ, Москва, 1972.
121. Bridges D.M., Holywell G.C., Rankin D.W.H., Freeman J.M., J. Organometal. Chem., **32**, 87 (1971).
122. Brittain A.H., Cox A.P., Kuczkowski R.L., Trans. Faraday Soc., **65** 1963 (1969).
123. Brockway L.O., Anderson J.S., Trans. Faraday Soc., **33**, 1233 (1937).
124. Brockway L.O., Cross P.C., J. Chem. Phys., **3**, 828 (1935).
125. Brockway L.O., Davidson N.R., J. Am. Chem. Soc., **63**, 3287 (1941).
126. Brockway L.O., Ewens R.V.C., Lister M., Trans. Faraday Soc., **34**, 1350 (1938).
127. Brom J.M., Jr., Franzen H.F., J. Chem. Phys., **54**, 2874 (1971).
128. Brown D.G., Drago R.S., Bolles T.F., J. Am. Chem. Soc., **90**, 5706 (1968).
129. Brumbach S.B., Rosenblatt G.M., J. Chem. Phys., **56**, 3110 (1972).
130. Brunvoll J., J. Mol. Spectry, **15**, 386 (1965).

131. *Brunvoll J.*, частное сообщение, цитировано в [550].
132. *Brunvoll J.*, *Acta Chem. Scand.*, **21**, 1390 (1967).
133. *Brunvoll J.*, *Cyvin S.J.*, *Acta Chem. Scand.*, **22**, 2709 (1968)
134. *Brunvoll J.*, *Cyvin S.J.*, *Ewbank J.D.*, *Schäfer L.*, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 2161 (1972).
135. *Brunvoll J.*, *Cyvin S.J.*, *Schäfer L.*, *J. Organometal. Chem.*, **27**, 69 (1971).
136. *Brunvoll J.*, *Cyvin S.J.*, *Schäfer L.*, *J. Organometal. Chem.*, **36**, 143 (1972).
137. *Bryan P.S.*, *Kuczkowski R.L.*, *Inorg. Chem.*, **10**, 200 (1971).
138. *Bryan P.S.*, *Kuczkowski R.L.*, *Inorg. Chem.*, **11**, 553 (1972).
139. *Burbank R.D.*, *Acta Cryst.*, **18**, 88 (1965).
140. *Burg A.B.*, *Schlesinger H.I.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3425 (1940).
141. *Burns J.H.*, *Gordon E.K.*, *Acta Cryst.*, **20**, 135 (1966).
142. *Буцаев Б.С.*, Диссертация, МГУ, Москва, 1972.
143. *Büchler A.*, *Berkowitz-Mattuck J.B.*, *Advances in High-Temperature Chemistry* (ed. *Eyring L.*), Academic Press, New York, 1967.
144. *Büchler A.*, *Blackburn P.E.*, *Stauffer J.L.*, *J. Phys. Chem.*, **70**, 685 (1966).
145. *Büchler A.*, *Marram E.P.*, *J. Chem. Phys.*, **39**, 292 (1963).
146. *Büchler A.*, *Stauffer J.L.*, *Klemperer W.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4544 (1964).
147. *Büchler A.*, *Stauffer J.L.*, *Klemperer W.*, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3471 (1964).
148. *Büchler A.*, *Stauffer J.L.*, *Klemperer W.*, *J. Chem. Phys.*, **46**, 605 (1967).
149. *Byram S.K.*, *Fawcett J.K.*, *Nyberg S.C.*, *O'Brien R.J.*, *Chem. Commun.*, **1970**, 16.
150. *Cardillo M.J.*, *Bauer S.H.*, *Inorg. Chem.*, **8**, 2086 (1969).
151. *Caron A.*, *Palenik G.J.*, *Goldish E.*, *Donohue J.*, *Acta Cryst.*, **17**, 102 (1964).
152. *Carroll B.L.*, *Bartell L.S.*, *Inorg. Chem.*, **7**, 219 (1968).
153. *Cartwright B.S.*, *Robertson J.H.*, *Chem. Commun.*, **1966**, 82.
154. *Cheung C.S.*, *Beaudet R.A.*, *Inorg. Chem.*, **10**, 1144 (1971).
155. *Cheung C.S.*, *Beaudet R.A.*, *Segal G.A.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4158 (1970).
156. *Clark A.H.*, *Beagley B.*, *Cruickshank D.W.J.*, *Chem. Commun.*, **1968**, 14.
157. *Claudine F.B.*, *Acta Cryst.*, **18**, 827 (1965).
158. *Clementi E.*, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3851 (1967).
159. *Clementi E.*, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2323 (1967).

160. *Clippard P.H., Hanson J.C., Taylor R.C.*, J. Cryst. Mol. Struct., **1**, 363 (1971).
161. *Cohen E.A., Beaudet R.A.*, J. Chem. Phys., **48**, 1220 (1968).
162. *Cohen E.A., Beaudet R.A.*, Inorg. Chem., **12**, 1570 (1973).
163. *Companion A.L.*, J. Chem. Phys., **57**, 1807 (1972).
164. *Cook T.H., Morgan G.L.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 774 (1969).
165. *Cook T.H., Morgan G.L.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6487 (1970).
166. *Cook T.H., Morgan G.L.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6493 (1970).
167. *Cornwell C.D.*, J. Chem. Phys., **18**, 1118 (1950).
168. *Costain C.C., Srivastava G.P.*, J. Chem. Phys., **35**, 1903 (1961).
169. *Costain C.C., Srivastava G.P.*, J. Chem. Phys., **41**, 1620 (1964).
170. *Cotton F.A.*, Inorg. Chem., **9**, 2804 (1970).
171. *Cotton F.A., Dollase W.A., Wood J.S.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1543 (1963).
172. *Cotton F.A., Mague J.T.*, Inorg. Chem., **3**, 1402 (1964).
173. *Cotton F.A., Reynolds L.T.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 269 (1958).
174. *Cotton F.A., Richardson D.C.*, Inorg. Chem., **5**, 1851 (1966).
175. *Cotton F.A., Wilkinson G.*, Advanced Inorganic Chemistry. Third Edition, Interscience, New York, 1972. Есть русский перевод 2-го издания: *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.*, Современная неорганическая химия, "Мир", М., 1969.
176. *Cotton F.A., Wing R.M.*, Inorg. Chem., **4**, 867 (1965).
177. *Cox A.P., Brittain A.H.*, Trans. Faraday Soc., **66**, 557 (1970).
178. *Cox A.P., Riveros J.M.*, J. Chem. Phys., **42**, 3106 (1965).
179. *Coyle T., Lafferty W.J., Maki A.G.*, цитировано в [383].
180. *Craig D.C., Stephenson N.C.*, Acta Cryst., **B24**, 1250 (1968).
181. *Crasnier F., Labarre J.-F., Leibovici C.*, J. Mol. Struct., **14**, 405 (1972).
182. *Cruickshank D.W.J.*, J. Chem. Soc., **1961**, 5486.
183. *Cubicciotti D.*, High Temp. Sci., **2**, 65 (1970).
184. *Cyvin B.N., Hargittai M., Cyvin S.J., Hargittai I.*, Acta Chim. (Budapest), **84**, 55 (1975).
185. *Сивин С.*, Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды, "Мир", М., 1972.
186. *Cyvin S.J.*, Z. anorg. allg. Chem., **378**, 117 (1970).
187. *Cyvin S.J.*, частное сообщение.
188. *Cyvin S.J.*, Tidsskr. Kjemi, Bergv., Metallurgi, **33**, nr. 3, 7 (1973).
189. *Cyvin S.J., Andreassen R.*, All India Symposia on Physics, Education and Research, 1974.
190. *Cyvin S.J., Brunvoll J.*, J. Mol. Struct., **3**, 453 (1969).

191. *Cyvin S.J., Brunvoll J., Schäfer L.*, J. Chem. Phys., **54**, 1517 (1971).
192. *Cyvin S.J., Cyvin B.N.*, Z. Naturforsch., **26a**, 901 (1971).
193. *Cyvin S.J., Cyvin B.N., Brunvoll J.*, Acta Chem. Scand., **24**, 3420 (1970).
194. *Cyvin S.J., Cyvin B.N., Brunvoll J.*, Adamantane – Part III: Normal Coordinate Analysis and Mean Amplitudes. Molecular Structure and Vibrations (ed. Cyvin S.J.), Elsevier, Amsterdam, 1972.
195. *Cyvin S.J., Cyvin B.N., Brunvoll J., Andersen B., Stølevik R.*, Spectroscopic Studies in Connection with an Electron Diffraction Investigation of Some Simple Molecules. Selected Topics in Structure Chemistry (ed. Andersen P., Bastiansen O., Furberg S.), Universitetsforlaget, Oslo, 1967.
196. *Cyvin S.J., Cyvin B.N., Hargittai I.*, J. Mol. Struct., **23**, 385 (1974).
197. *Cyvin S.J., Cyvin B.N., Rao D.B., Snelson A.*, Z. anorg. allg. Chem., **380**, 212 (1971).
198. *Cyvin S.J., Cyvin B.N., Snelson A.*, J. Phys. Chem., **75**, 2609 (1971).
199. *Cyvin S.J., Müller A.*, Acta Chem. Scand., **25**, 1149 (1971).
200. *Cyvin S.J., Vizi B.*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **59**, 85 (1969).
201. *Dahl L.F., Ishishi E., Rundle R.E.*, J. Chem. Phys., **26**, 1750 (1957).
202. *Dahl L.F., Rundle R.E.*, Acta Cryst., **16**, 419 (1963).
203. *Davies N., Wallbridge M.G.H., Smith B.E., James B.D.*, J.C.S. Dalton Transactions, **1973**, 162.
204. *Davis M., Hanson H.P.*, J. Phys. Chem., **69**, 3405 (1965).
205. *Davis M., Hanson H.P.*, J. Phys. Chem., **71**, 775 (1967).
206. *Davis M.I., Speed C.S.*, J. Organometal. Chem., **21**, 401 (1970).
207. *Deever W.R., Lory E.R., Ritter D.M.*, Inorg. Chem., **8**, 1263 (1969).
208. *Delaplane R.G., Ibers J.A.*, Acta Cryst., **B25**, 2423 (1969).
209. *Del Bene J.E., Pople J.A.*, J. Chem. Phys., **55**, 2296 (1971).
210. *Derissen J.L.*, J. Mol. Struct., **7**, 67 (1971).
211. *Derissen J.L.*, J. Mol. Struct., **7**, 81 (1971).
212. *Devarajan V., Cyvin S.J.*, Acta Chem. Scand., **26**, 1 (1972).
213. *Дьюар М.*, Теория молекулярных орбиталей в органической химии, "Мир", М., 1972.
214. *Dinerman C.E., Ewing G.E.*, J. Chem. Phys., **53**, 626 (1970).
215. *Dodge R.P., Schomaker V.*, Acta Cryst., **18**, 614 (1965).
216. *Donohue J., Caron A.*, Acta Cryst., **17**, 663 (1964).
217. *Donohue J., Caron A.*, J. Phys. Chem., **70**, 603 (1966).
218. *Donohue J., Caron A.*, J. Phys. Chem., **71**, 777 (1967).

- 219 *Downs A.J.*, Unusual Coordination Numbers. New Pathways in Inorganic Chemistry (ed. Ebsworth E.A.V., Maddock A.G., Sharpe A.G.), University Press, Cambridge, 1968.
220. *Drew D.A.*, *Gundersen G.*, *Haaland A.*, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 2147 (1972).
221. *Drew D.A.*, *Haaland A.*, *Acta Cryst.*, **B28**, 3671 (1972).
222. *Drew D.A.*, *Haaland A.*, *Chem. Commun.*, **1972**, 1300.
223. *Drew D.A.*, *Haaland A.*, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 3079 (1972).
224. *Drew D.A.*, *Haaland A.*, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 3351 (1972).
225. *Drew D.A.*, *Haaland A.*, *Acta Chem. Scand.*, **27**, 3735 (1973).
226. *Drew D.A.*, *Haaland A.*, *Weidlein J.*, *Z. anorg. allg. Chem.*, **398**, 241 (1973).
227. *Drew D.A.*, *Morgan G.L.*, неопубликованные данные, цитировано в [223].
228. *Dulmage W.J.*, *Lipscomb W.W.*, *J. Chem. Soc.*, **73**, 3539 (1951).
229. *Dulmage W.J.*, *Lipscomb W.W.*, *Acta Cryst.*, **5**, 260 (1952).
230. *Dunks G.B.*, *Hawthorne M.F.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7355 (1968).
231. *Durig J.R.*, *Hudgens B.A.*, *Odom J.D.*, *Inorg. Chem.*, **13**, 2306 (1974).
232. *Durig J.R.*, *Li Y.S.*, *Carreira L.A.*, *Odom J.D.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2491 (1973).
233. *Durig J.R.*, *Li Y.S.*, *Odom J.D.*, *J. Mol. Struct.*, **16**, 443 (1973).
234. *Durig J.R.*, *Saunders J.E.*, *Odom J.D.*, *J. Chem. Phys.*, **54**, 5285 (1971).
235. *Durig J.R.*, *Thompson J.W.*, *Witt J.D.*, *Odom J.D.*, *J. Chem. Phys.*, **58**, 5339 (1973).
236. *Dyke T.R.*, *Howard B.J.*, *Klemperer W.*, *J. Chem. Phys.*, **56**, 2442 (1972).
237. *Ebsworth E.A.V.*, *Volatile Silicon Compounds*, Pergamon Press, 1963.
238. *Edgell W.F.*, *Wilson W.E.*, *Summit R.*, *Spectrochim. Acta*, **19**, 863 (1963).
239. *Edwards A.J.*, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3714.
240. *Egorova N.M.*, *Rambidi N.G.*, *The Material Point Method in the Interpretation of Electron Diffraction Data. Molecular Structures and Vibrations* (ed. Cyvin S.J.), Elsevier, Amsterdam, 1972.
41. *Einstein F.W.B.*, *Gilbert M.M.*, *Tuck D.G.*, *Inorg. Chem.*, **11**, 2832 (1972).
242. *Eisenberg R.*, *Ibers J.A.*, *Inorg. Chem.*, **4**, 773 (1965).
243. *Eisenstadt M.*, *Rothberg G.M.*, *Kusch P.*, *J. Chem. Phys.*, **29**, 797 (1958).

244. *Eliezer I., Reger A.*, *Coord. Chem. Rev.*, **9**, 189 (1972, 1973).
245. *Emerson G.F., Ehrlich K., Giering W.P., Lauterbur P.C.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3172 (1966).
246. *Epstein I.R., Koetzle T.F., Stevens R.M., Lipscomb W.N.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7019 (1970).
247. *Ewens R.V.G., Lister M.*, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 681 (1939).
248. *Ежов Ю.С., Комаров С.А., Толмачев С.М.*, II Всесоюзная конференция по химии парообразных неорганических соединений и процессов парообразования, Минск, 1973.
249. *Ежов Ю.С., Толмачев С.М., Рамбиди Н.Г.*, *Журн. структ. хим.*, **11**, 527 (1970).
250. *Ежов Ю.С., Толмачев С.М., Рамбиди Н.Г.*, *Журн. структ. хим.*, **13**, 972 (1972).
251. *Ежов Ю.С., Толмачев С.М., Спиридонов В.П., Рамбиди Н.Г.*, *Теплофиз. высок. темп.*, **6**, 68 (1968).
252. *Fately W.G., Bent H.A., Crawford B., Jr.*, *J. Chem. Phys.*, **31**, 204 (1959).
253. *Fehler T.P., Koski W.S.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2733 (1964).
254. *Ferguson A.C., Cornwell C.D.*, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1851 (1970).
255. *Fickes M.G., Slater R.C., Becker W.G., Stern R.C.*, *Chem. Phys. Letters*, **24**, 105 (1974).
256. *Fields R., Germain M.M., Haszeldine R.N., Wiggans P.W.*, *J. Chem. Soc., A*, **1970**, 1964, 1969.
257. *Finch A., Hyamas I., Steele D.*, *Spectrochim. Acta*, **21**, 1423 (1965).
258. *Fischer E.O., Phab W.*, *Z. Naturforsch.*, **76**, 377 (1952).
259. *Fischer O., Fritz H.P.*, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, **1**, Academic Press, New York, 1959.
260. *Flood E.*, *J. Mol. Struct.*, **21**, 221 (1974).
261. *Fritz H.P.*, *Advances in Organometallic Chemistry*, **1**, Academic Press, New York, 1964.
262. *Fritz H.P., Lüttke W.*, *Proc. Vth Intern. Conf. Coord. Chem. The Chemical Society, Spec. Publ., No.13*, London, 1959.
263. *Fritz H.P., Lüttke W., Stammreich H., Forneris R.*, *Chem. Ber.*, **92**, 3246 (1959).
264. *Фрост А.В., Акишин П.А., Гурвич Л.В., Курочки Г.А., Константинов А.А.*, *Вестник МГУ, сер. хим.*, № 12, 85 (1953).
265. *Ganis P., Allegra G.*, цитировано в [533].
266. *Gantam H.O.*, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **8**, 713 (1970).
267. *Гапотченко Н.И., Алексеев Н.В., Анисимов К.Н., Колобова Н.Е., Ронова И.А.*, *Журн. структ. хим.*, **9**, 892 (1968).

268. *Gapotchenko N.I., Alekseev N.V., Antonova A.B., Anisimov K.N., Ronova I.A., Struchkov Yu.T.*, J. Organometal. Chem., **23**, 525 (1970).
269. *Ганотченко Н.И., Стручков Ю.Т., Алексеев Н.В., Рогова И.А.*, Журн. структ. хим., **14**, 419 (1973).
270. *Gatehouse B.M., Leverett P.*, J. Chem. Soc., A, **1969**, 849.
271. *Gayles J.N., Self J.*, J. Chem. Phys., **40**, 3530 (1964).
272. *Geller S.*, J. Chem. Phys., **32**, 1569 (1960).
273. *Geller S., Hoard J.L.*, Acta Cryst., **3**, 121 (1950).
274. *Geller S., Hoard J.L.*, Acta Cryst., **4**, 399 (1951).
275. *Gelus M., Kutzelnigg W.*, Theor. Chim. Acta, **28**, 103 (1973).
276. *Gilbert M.M., Gundersen G., Hedberg K.*, J. Chem. Phys., **56**, 1691 (1972).
277. *Gillespie R.J.*, J. Chem. Educ., **40**, 295 (1963).
278. *Гуллеспи Р.*, Геометрия молекул, "Мир", М., 1975.
279. *Gillespie R.J., Nyholm R.*, Quart. Rev. Chem. Soc., **11**, 339 (1957).
280. *Goldfinger P., Verhaegen G.*, J. Chem. Phys., **50**, 1467 (1969).
281. *Gordon S., Campbell C.*, Analyt. Chem., **27**, 1102 (1955).
282. *Gordy W., Cook R.L.*, Microwave Molecular Spectra, Interscience, New York, 1970.
283. *Горохов Л.Н.*, Вестник МГУ, сер. хим., № 6, 231 (1958).
284. *Gosling K., McLaughlin G.M., Sim G.A., Smith J.D.*, Chem. Commun., **1970**, 1617.
285. *Grant D.F., Killean R.C.C., Lawrence J.L.*, Acta Cryst., **B25**, 377 (1969).
286. *Grimley R.T.*, Mass Spectrometry. The Characterization of High-Temperature Vapors (ed. Margrave J.L.), Wiley, New York, 1967.
287. *Groth P.*, Acta Chem. Scand., **17**, 2419 (1963).
288. *Gundersen G., Haugen T., Haaland A.*, J. Organometal. Chem., **54**, 77 (1973).
289. *Gundersen G., Hedberg L., Hedberg K.*, J. Chem. Phys., **59**, 3777 (1973).
290. *Haaland A.*, Acta Chem. Scand., **19**, 41 (1965).
291. *Haaland A.*, Acta Chem. Scand., **22**, 3030 (1968).
292. *Haaland A.*, Studies on the Structures of Organometallic Compounds, Universitetsforlaget, Oslo, 1969.
293. *Haaland A.*, частное сообщение.
294. *Haaland A., Luszyk J., Novak D.P., Brunvoll J., Starowieyski K.B.*, Chem. Commun., **1974**, 54.
295. *Haaland A., Nilsson J.E.*, Chem. Commun., **1968**, 88.
296. *Haaland A., Nilsson J.E.*, Acta Chem. Scand., **22**, 2653 (1968).

297. *Haaland A., Novak D.P.*, Acta Chem. Scand., **A28**, 153 (1974).
298. *Haaland A., Weidlein J.*, J. Organometal. Chem., **40**, 29 (1972).
299. *Hallam H.E.* (ed.), Vibrational Spectroscopy of Trapped Species. Infrared and Raman Studies of Matrix-Isolated Molecules, Radicals and Ions, Wiley-Interscience, London, 1973.
300. *Hampson G.C., Stosick A.J.*, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1814 (1938).
301. *Handy L.B., Treichel P.M., Dahl L.F., Hayter R.G.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 336 (1966).
302. *Hanic F., Surtová V.*, Acta Cryst., **B 25**, 405 (1969).
303. *Hansen K.W., Bartell L.S.*, Inorg. Chem., **4**, 1775 (1965).
304. *Hanson A.W.*, Acta Cryst., **15**, 930 (1962).
305. *Hardgrave G.L., Templeton D.H.*, Acta Cryst., **12**, 28 (1959).
306. *Hardy C.J., Field B.O.*, J. Chem. Soc., **1963**, 5130.
307. *Hargittai I.*, The Electron Diffraction Internuclear Distance (на венгерском языке). A kémia újabb eredményei (Успехи химии), vol.21 (ed. Csakvari B.), Akademiai Kiadó, Budapest, 1974.
308. *Hargittai I., Hargittai M.*, J. Chem. Phys., **60**, 2563 (1974).
309. *Hargittai I., Hargittai M., Spiridonov V.P., Erokhin E.V.*, J. Mol. Struct., **8**, 31 (1971).
310. *Hargittai I., Mijlhoff F.C.*, J. Mol. Struct., **16**, 69 (1973).
311. *Hargittai I., Tremmel J., Schultz G.*, J. Mol. Struct., **26**, 116 (1975).
312. *Hargittai M.*, Dissertation, Budapest, 1970.
313. *Hargittai M., Hargittai I., Cyvin B.N., Cyvin S.J.*, All India Symposium on Physics Education and Research, 1974.
314. *Hargittai M., Hargittai I., Spiridonov V.P.*, J.C.S. Chem. Commun., **1973**, 750.
315. *Hargittai M., Hargittai I., Spiridonov V.P.*, J. Mol. Struct., **30**, 31 (1976).
316. *Hargittai M., Hargittai I., Spiridonov V.P., Pelissier M., Labarre J.-F.*, J. Mol. Struct., **24**, 27 (1975).
317. *Hargittai M., Hargittai I., Tamás J., Bihari M., Spiridonov V.P., Ivanov A.A.*, Magy. Kem. Foly., **80**, 442 (1974).
318. *Hastie J.W., Haugen R., Margrave J.L.*, J. Phys. Chem., **72**, 4492 (1968).
319. *Hawkins N.J., Mattraw H.C., Sabol W.W., Carpenter D.R.*, J. Chem. Phys., **23**, 2422 (1955).
320. *Hedberg K.*, частное сообщение, 1973.
321. *Hedberg K.*, частное сообщение, 1974.
322. *Hedberg K., Iwasaki M.*, J. Chem. Phys., **36**, 589 (1960).
323. *Hedberg K., Jones M.E., Schomaker V.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3538 (1951).

324. *Hedberg K., Jones M.E., Schomaker V.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., **38**, 679 (1952).
325. *Hedberg K., Schomaker V.*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1482 (1951).
326. *Hedberg K., Stosick A.J.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 954 (1952).
327. *Hedberg L., Hedberg K.*, J. Chem. Phys., **53**, 1228 (1970).
328. *Hersch O.L.*, Dissertation, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, 1963; цитировано в [391].
329. *Hess H.*, Acta Cryst., **B25**, 2338 (1969).
330. *Hegginbotham H.K., Bartell L.S.*, J. Chem. Phys., **42**, 1131 (1965).
331. *Hildenbrand D.L., Hall W.F., Potter N.D.*, J. Chem. Phys., **39**, 296 (1963).
332. *Hisatsune I.C., Devlin J.P., Wada Y.*, J. Chem. Phys., **33**, 714 (1960).
333. *Hoard J.L., Geller S., Cashin W.M.*, Acta Cryst., **4**, 396 (1951).
334. *Hoard J.L., Geller S., Owen T.B.*, Acta Cryst., **4**, 405 (1951).
335. *Hoard J.L., Owen T.B., Buzzell A., Salmon O.N.*, Acta Cryst., **3**, 130 (1950).
336. *Hoffmann R., Lipscomb W.N.*, J. Chem. Phys., **36**, 3489 (1962).
337. *Holtzberg F., Post B., Fankuchen I.*, Acta Cryst., **6**, 127 (1953).
338. *Hrostowski H.J., Myers R.J.*, J. Chem. Phys., **22**, 262 (1954).
339. *Hrostowski H.J., Myers R.J., Pimentel G.C.*, J. Chem. Phys., **20**, 518 (1952).
340. *Huffman J.C., Streib W.E.*, Chem. Commun., **1971**, 911.
341. *Ионов С.П., Ионова Г.В.*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 2836.
342. *Ищенко А.А., Спиридонов В.Н., Засорин Е.З.*, Изв. высш. учебн. зав., Химия и химич. технол., **17**, 138 (1974).
343. *Ищенко А.А., Засорин Е.З., Спиридонов В.П., Берсукер И.Б., Будников С.С.*, V Всесоюзная конференция по физическим и математическим методам в координационной химии, Кишинев, 1974.
344. *Иванов А.А., Спиридонов В.П., Ерохин Е.В., Левицкий В.А.*, ЖФХ, **47**, 3030 (1973).
345. *Janzen J., Bartell L.S.*, J. Chem. Phys., **50**, 3611 (1969).
346. *Jarvis J.A.J., Mais R.H.B., Owston P.G.*, J. Chem. Soc. A, **1968**, 1473.
347. *Jeffrey G.A., Parry G.S., Mozzi R.L.*, J. Chem. Phys., **25**, 1024 (1956).
348. *Jellinek F.*, Nature, **187**, 871 (1960).
349. *Jellinek F.*, J. Organometal. Chem., **1**, 43 (1963).
350. *Jones D.S., Lipscomb W.N.*, J. Chem. Phys., **51**, 3133 (1959).
351. *Jones L.H.*, Spectrochim. Acta, **19**, 329 (1963).
352. *Jones M.E., Hedberg K., Schomaker V.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4116 (1953).

353. *Kaiser E.W., Falconer W.E., Klemperer W.*, J. Chem. Phys., **56**, 5392 (1972).
354. *Калуски З.Л., Стручков Ю.Т.*, Журн. структ. хим., **6**, 316 (1965).
355. *Калуски З.Л., Стручков Ю.Т., Аволян Р.Л.*, Журн. структ. хим., **5**, 743 (1964).
356. *Karle J.*, Electron Diffraction. Determination of Organic Structures by Physical Methods, Vol. 5, Academic Press, New York, 1973.
357. *Kasper J.S., Lucht C.M., Harker D.*, Acta Cryst., **3**, 436 (1950).
358. *Kawai K., Murata H.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1008 (1960).
359. *Kay M.I., Frazer B.C., Almodovar I.*, J. Chem. Phys., **40**, 504 (1964).
360. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.*, ЖФХ, **41**, 3112 (1967).
361. *Kealy T.J., Pauson P.L.*, Nature, **168**, 1039 (1951).
362. *Keeling R.O.*, Acta Cryst., **10**, 209 (1957).
363. *Keneshea F.J., Cubicciotti D.*, J. Phys. Chem., **69**, 3910 (1965).
364. *Keneshea F.J., Cubicciotti D.*, J. Phys. Chem., **71**, 1958 (1967).
365. *Keulen E., Jellinek F.*, J. Organometal. Chem., **5**, 490 (1966).
366. *Ходченков А.Н.*, Диссертация, МГУ, Москва, 1965.
367. *Ходченков А.Н., Спиридонов В.П., Акишин П.А.*, Журн. структ. хим., **6**, 765 (1965).
368. *Kihlborg L., Gebert E.*, Acta Cryst., **B26**, 1020 (1970).
369. *Kiindig P., Moskovits M., Ozin G.A.*, J. Mol. Struct., **14**, 137 (1972).
370. *Kishida S., Nakamoto K.*, J. Chem. Phys., **41**, 1558 (1964).
371. *Kittelberger J.S., Hornig D.F.*, J. Chem. Phys., **46**, 3099 (1967).
372. *Klemperer W.*, J. Chem. Phys., **24**, 353 (1956).
373. *Klemperer W., Rice S.A.*, J. Chem. Phys., **26**, 618 (1957).
374. *Koetzle T.F., Lipscomb W.N.*, Inorg. Chem., **9**, 2743 (1970).
375. *Kollman P.A., Allen L.C.*, J. Chem. Phys., **52**, 5085 (1970).
376. *Konaka S., Ito T., Morino Y.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1146 (1966).
377. *Konaka S., Kimura M.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, 413 (1973).
378. *Konaka S., Murata Y., Kuchitsu K., Morino Y.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1134 (1966).
379. *Kools F.X.N.M., Koster A.S., Rieck G.D.*, Acta Cryst., **B26**, 1974 (1970).
380. *Koster A.S., Kools F.X.N.M., Rieck G.D.*, Acta Cryst., **B25**, 1704 (1969).
381. *Kovar R.A., Morgan G.L.*, Inorg. Chem., **8**, 1099 (1969).
382. *Kuchitsu K.*, J. Chem. Phys., **44**, 906 (1966).
383. *Kuchitsu K.*, J. Chem. Phys., **49**, 4456 (1968).
384. *Kuchitsu K.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 96 (1971).

385. *Kuchitsu K.*, Gas Electron Diffraction. MTP International Review of Science. Physical Chemistry Series One, Vol. 2. Molecular Structure and Properties (ed. Allen G.), Medical and Technical Publ. Co., Oxford, 1972.
386. *Kuchitsu K.*, *Cyvin S.J.*, Representation and Experimental Determination of the Geometry of Free Molecules. Molecular Structures and Vibrations (ed. Cyvin S.J.), Elsevier, Amsterdam, 1972.
387. *Kuchitsu K.*, *Guillory J.P.*, *Bartell L.S.*, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2488 (1968).
388. *Kuchitsu K.*, *Konaka S.*, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4342 (1966).
389. *Kuchitsu K.*, *Shibata S.*, *Yokozeki A.*, *Matsumura C.*, *Inorg. Chem.*, **10**, 2584 (1971).
390. *Kuczowski R.L.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5259 (1965).
391. *Kuczowski R.L.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1705 (1968).
392. *Kuczowski R.L.*, *Lide D.R.*, *J. Chem. Phys.*, **46**, 357 (1967).
393. *Kuczowski R.L.*, *Lide D.R.*, *Krisher L.C.*, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3131 (1966).
394. *Labarre J.-F.*, *Leibovici C.*, *Int. J. Quantum Chem.*, **6**, 625 (1972).
395. *La Placa S.J.*, *Hamilton W.C.*, *Ibers J.A.*, *Davison A.*, *Inorg. Chem.*, **8**, 1928 (1968).
396. *Laubengayer A.W.*, *Lengnick G.F.*, *Inorg. Chem.*, **5**, 503 (1966).
397. *LaVilla R.E.*, *Bauer S.H.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3597 (1963).
398. *Le Carpentier J.-M.*, *Weiss R.*, *Acta Cryst.*, **B28**, 1437 (1972).
399. *Lesiecki M.L.*, *Shirk J.S.*, *J. Chem. Phys.*, **56**, 4171 (1972).
400. *Levison K.A.*, *Perkins P.G.*, *Theor. Chim. Acta*, **17**, 1 (1970).
401. *Li Y.S.*, *Chen M.M.*, *Durig J.R.*, *J. Mol. Struct.*, **14**, 261 (1972).
402. *Lide D.R.*, *J. Chem. Phys.*, **27**, 343 (1957).
403. *Lide D.R.*, *Spectrochim. Acta*, **15**, 473 (1959).
404. *Lide D.R.*, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1570 (1960).
405. *Lide D.R.*, Chemical Information from Microwave Spectroscopy. Survey of Progress in Chemistry, **5**, Academic Press, New York, 1969.
406. *Lide D.R.*, *Cahill P.*, *Gold L.P.*, *J. Chem. Phys.*, **40**, 156 (1964).
407. *Lide D.R.*, *Kuczowski R.L.*, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4768 (1967).
408. *Lide D.R.*, *Mann D.E.*, *J. Chem. Phys.*, **29**, 914 (1958).
409. *Lide D.R.*, *Matsumura C.*, *J. Chem. Phys.*, **50**, 3080 (1969).
410. *Lide D.R.*, *Taft R.W.*, *Love P.*, *J. Chem. Phys.*, **31**, 561 (1959).
411. *Liebman J.F.*, *J. Chem. Phys.*, **60**, 2944 (1974).
412. *Liehr A.D.*, *J. Phys. Chem.*, **67**, 471 (1963).
413. *Linevsky M.J.*, *J. Chem. Phys.*, **34**, 587 (1961).

414. *Lippincott E.R., Nelson R.D.*, Spectrochim. Acta, **10**, 307 (1958).
415. *Lipscomb W.N.*, Boron Hydrides, Benjamin, New York, 1963.
416. *Lipscomb W.N., Wang F.E., May W.R., Lippert E., Jr.*, Acta Cryst., **14**, 1100 (1961).
417. *Lister M., Sutton L.E.*, Trans. Faraday Soc., **37**, 393 (1941).
418. *Litzow M.R.*, in *Litzow M.R., Spalding T.R.*, Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds. Physical Inorganic Chemistry. Monograph 2 (ed. Lippert M.F.), Elsevier, Amsterdam, 1973.
419. *Long L.H.*, Recent Studies of Diborane. Progress in Inorganic Chemistry, **15**, 1 (1972).
420. *Лопатко О.Я., Клименко Н.М., Дяткина М.Е.*, Журн. структ. хим., **13**, 1128 (1972).
421. *Lory E.R., Porter R.F., Bauer S.H.*, Inorg. Chem., **10**, 1072 (1971).
422. *Lu C.S., Donohue J.*, J. Am. Chem. Soc., **66**, 818 (1944).
423. *MacDonald A.C., Trotter J.*, Acta Cryst., **17**, 872 (1964).
424. *Mach K.*, Collection Czech. Commun., **30**, 277 (1965).
425. *Mais R.H.B., Owston P.G., Thompson D.T.*, J. Chem. Soc., A, **1967**, 1735.
426. *Mais R.H.B., Owston P.G., Thompson D.T., Wood A.M.*, J. Chem. Soc. A, **1967**, 1744.
427. *Mandel M., Barrett R.H.*, Phys. Rev., **99**, 666 (1955).
428. *Mann G., Haaland A., Weidlein J.*, Z. anorg. allg. Chem., **398**, 231 (1973).
429. *Margrave J.L.*, (Symposium Chairman), Mass Spectrometry in Inorganic Chemistry. Advances in Chemistry Series, Vol. 72 (ed. Gould R.F) American Chemical Society Publications, Washington, D.C., 1968.
430. *Marriott J.C., Salthouse J.A., Ware M.J.*, Chem. Commun., **1970**, 595.
431. *Marynick D.S., Lipscomb W.N.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 2322 (1971).
432. *Marynick D.S., Lipscomb W.N.*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 7244 (1973).
433. *Mastryukov V.S., Dorofeeva O.V., Vilkov L.V., Zhigach A., Laptev V.T., Petrunin A.B.*, J.C.S. Chem. Commun., **1973**, 276.
434. *Мастрюков В.С., Вилков Л.В., Жигач А.Ф., Сиряцкая В.Н.*, Журн. структ. хим., **10**, 136 (1969).
435. *Мастрюков В.С., Вилков Л.В., Жигач А.Ф., Сиряцкая В.Н.*, Журн. структ. хим., **12**, 1081 (1971).
436. *Maxwell L.R., Hendricks S.B., Deming L.S.*, J. Chem. Phys., **5**, 626 (1937).
437. *McAdam A., Francis J.N., Ibers J.A.*, J. Organometal. Chem., **29**, 131 (1971).

438. *McAdam A., Francis J.N., Ibers J.A.*, J. Organometal. Chem., **29**, 149 (1971).
439. *McClelland B.W., Gundersen G., Hedberg K.*, J. Chem. Phys., **56**, 4541 (1972).
440. *McCory L.D., Paule R.C., Margrave J.L.*, J. Phys. Chem., **67**, 1086 (1963).
441. *McDonald J.D., Margrave J.L.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 665 (1968).
442. *McDonald T.R.R., McDonald W.S.*, Acta Cryst., **B 28**, 1619 (1972).
443. *McDonald W.S., Cruickshank D.W.J.*, Acta Cryst., **22**, 48 (1967).
444. *McGandy E.L.*, Dissertation, Boston, 1961; цитировано в [138].
445. *McKown G.L., Beaudet R.A.*, Inorg. Chem., **10**, 1350 (1971).
446. *McNeill E.A., Gallaher K.L., Scholer F.R., Bauer S.H.*, Inorg. Chem., **12**, 2108 (1973).
447. *Messmer G.G., Amma E.L.*, Inorg. Chem., **5**, 1775 (1966).
448. *Mijlhoff F.C.*, Some Physical Properties and Structure of Selenium Trioxide. Dissertation, Amsterdam, 1964.
449. *Mijlhoff F.C.*, Acta Cryst., **18**, 795 (1965).
450. *Mijlhoff F.C.*, Rec. Trav. Chim., **84**, 74 (1965).
451. *Millen D.J., Morton J.R.*, J. Chem. Soc., **1960**, 1523.
452. *Miller R., Kusch P.*, J. Chem. Phys., **25**, 860 (1956).
453. *Miller S.A., Tebboth J.A., Tremaine J.F.*, J. Chem. Soc., **1952**, 632.
454. *Millner T.*, Magy. Tud. Akad. Muszaki Tud. Oszt. Közl., **16**, 99 (1955).
455. *Millner T., Neugebauer J.*, Nature, **163**, 601 (1949).
456. *Milne T.A., Klein H.M., Cubicciotti D.*, J. Chem. Phys., **28**, 718 (1958).
457. *Mole T., Jeffry E.A.*, Organoaluminium Compounds, Elsevier, Amsterdam, 1972.
458. *Morino Y., Kuchitsu K., Moritani T.*, Inorg. Chem., **8**, 867 (1969).
459. *Morino Y., Kuchitsu K., Yamamoto S.*, Spectrochim. Acta, **24A**, 335 (1968).
460. *Morino Y., Uehara U.*, J. Chem. Phys., **45**, 4543 (1966).
461. *Morino Y., Ukaji T., Ito T.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 64 (1966).
462. *Morino Y., Ukaji T., Ito T.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 71 (1966).
463. *Moritani T., Kuchitsu K., Morino Y.*, Inorg. Chem., **10**, 344 (1971).
464. *Møllendal H.*, частное сообщение, 1973.
465. *Muetterties E.L.*, Inorg. Chem., **4**, 769 (1965).
466. *Muetterties E.L.*, Accounts Chem. Res., **3**, 266 (1970).
467. *Muetterties E.L.*, Stereochemical Non-rigidity. In MTP International Review of Science. Reaction Mechanisms in Inorganic Chemistry. Inorganic Chemistry Series One, Vol. 9 (ed. Tobe M.L.), Medical and Technical Publ. Co., Oxford, 1972.

468. Mulliken R.S., Person W.B., Molecular Complexes, A Lecture and Reprint Volume, Wiley-Interscience, New York, 1969.
469. Nahringsbauer I., Acta Chem. Scand., **24**, 453 (1970).
470. Nakamoto K., Kishida S., J. Chem. Phys., **41**, 1554 (1964).
471. Narten A.H., J. Chem. Phys., **56**, 1905 (1972).
472. Ngai L.H., Stafford F.E., Schäfer L., J. Am. Chem. Soc., **91**, 48 (1969).
473. Nibler J.W., J. Am. Chem. Soc., **94**, 3349 (1972).
474. Nibler J.W., McNabb J., Chem. Commun., **1969**, 134.
475. Nibler J.W., Shriver D.F., Cook T.H., J. Chem. Phys., **54**, 5257 (1971).
476. Nielsen A.H., J. Chem. Phys., **22**, 659 (1954).
477. Nimon L.A., Seshadri K.S., Taylor R.C., White D., J. Chem. Phys., **53**, 2416 (1970).
478. Nixon J.F., Endeavour **32**, No. 115, 19 (1973).
479. Nordman C.E., Acta Cryst., **13**, 535 (1960).
480. Nordman C.E., Lipscomb W.N., J. Am. Chem. Soc., **75**, 4116 (1953).
481. Nordman C.E., Lipscomb W.N., J. Chem. Phys., **21**, 1856 (1953).
482. Novick S.E., Howard B.J., Klemperer W., J. Chem. Phys., **57**, 5619 (1972).
483. Novick S.E., Howard B.J., Klemperer W., J. Chem. Phys., **60**, 2945 (1974).
484. Новиков Г.И., Гаврюченко Ф.Г., Успехи химии, **36**, 399 (1967).
485. Oberhammer H., Brune H.A., Z. Naturforsch., **24a**, 607 (1969).
486. Odom J.D., Saunders J.E., Durig J.R., J. Chem. Phys., **56**, 1643 (1972).
487. Olie K., Mijlhoff F.C., Acta Cryst., **B25**, 974 (1969).
488. Onak T., Dunks G.B., Beaudet R.A., Poynter R.L., J. Am. Chem. Soc., **88**, 4622 (1966).
489. Onak T., Gerhard F.J., Williams R.E., J. Am. Chem. Soc., **85**, 3378 (1963).
490. Onak T.P., Wong G.T.F., J. Am. Chem. Soc., **92**, 5226 (1970).
491. Otake M., Matsumura C., Morino Y., J. Mol. Spectry, **28**, 316 (1968).
492. Ozin G.A., The SPEX Speaker, **16**, 1 (1971).
493. Ozin G.A., Matrix Isolation Laser Raman Spectroscopy, 1973; см. [299].
494. Ozin G.A., Vander Voet A., J. Mol. Struct., **10**, 173 (1971).
495. Palmer K.J., Elliot N., J. Am. Chem. Soc., **60**, 1852 (1938).
496. Parry R.W., Coordination Compounds Containing Fluorophosphine Ligands. Coordination Chemistry (ed. Kirchner S.), Plenum Press, 1969.

497. *Pascard R., Pascard-Billy C.*, *Acta Cryst.*, **18**, 830 (1965).
498. *Pasinski J.P., Beaudet R.A.*, *J.C.S. Chem. Commun.*, **1973**, 928.
499. *Pasinski J.P., Kuczowski R.L.*, *J. Chem. Phys.*, **54**, 1903 (1971).
500. *Pauling L.*, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, 1960. Есть русский перевод 2-го издания: *Паулинг Л.*, *Природа химической связи*, Госхимиздат., М., 1947.
501. *Pauling L., Brockway L.O.*, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **20**, 336 (1934).
502. *Payne D.S., Mokuolu J.A.A., Speakman J.C.*, *Chem. Commun.*, **1965**, 599.
503. *Pelissier M., Labarre J.-F., Vilkov L.V., Golubinsky A.V., Mastryukov V.S.*, *J. Chim. Phys.*, **71**, 702 (1974).
504. *Перов П.А.*, Диссертация, МГУ, Москва, 1973.
505. *Pilar F.L.*, *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 1968.
506. *Plato V., Hartford W.D., Hedberg K.*, *J. Chem. Phys.*, **53**, 3488 (1970).
507. *Plato V., Hedberg K.*, *Inorg. Chem.*, **10**, 590 (1970).
508. *Pople J.A., Beveridge D.L.*, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, 1970.
509. *Porter R.F., Schomaker R.C., Addison C.C.*, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 11.
510. *Porter R.F., Zeller E.E.*, *J. Chem. Phys.*, **33**, 858 (1960).
511. *Price W.C.*, *J. Chem. Phys.*, **15**, 614 (1947).
512. *Price W.C.*, *J. Chem. Phys.*, **16**, 894 (1948).
513. *Price W.C.*, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1044 (1949).
514. *Pugh A.C.P., Barrow R.F.*, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 671 (1958).
515. *Pulay P.*, *Mol. Phys.*, **17**, 197 (1969).
516. *Rahman A., Fowler R.H., Narten A.H.*, *J. Chem. Phys.*, **57**, 3010 (1972).
517. *Рамбиди Н.Г.*, II Всесоюзная конференция по химии парообразных неорганических соединений и процессов парообразования, Минск, 1973.
518. *Важнейшие результаты научно-исследовательских работ*, Институт высоких температур АН СССР, "Наука", М., 1970.
519. *Рамбиди Н.Г., Спиридонов В.П.*, *Теплофизика высоких темп.*, **2**, 280 (1964).
520. *Рамбиди Н.Г., Засорин Е.З.*, *Теплофизика высоких темп.*, **2**, 705 (1964).
521. *Reichert U.V., Hartmann H.*, *Z. Naturforsch.*, **27a**, 983 (1972).

522. *Renes P.A., MacGillavry C.H.*, Rec. Trav. Chim., **64**, 275 (1945).
523. *Rice S.A., Klemperer W.*, J. Chem. Phys., **27**, 573 (1957).
524. *Rice S.A., Klemperer W.*, J. Chem. Phys., **27**, 643 (1957).
525. *Rinke K., Schäfer H.*, Angew. Chem., **77**, 131 (1965).
526. *Robiette A.G., Sheldrick G.M., Simpson R.N.F.*, Chem. Commun., **1968**, 506.
527. *Robiette A.G., Sheldrick G.M., Simpson R.N.F.*, J. Mol. Struct., **4**, 221 (1969).
528. *Robiette A.G., Sheldrick G.M., Simpson R.N.F., Aylett B.J., Campbell J.A.*, J. Organometal. Chem., **14**, 279 (1968).
529. *Robinson W.T., Ibers J.A.*, Inorg. Chem., **6**, 1208 (1967).
530. *Roddatis N.M., Tolmachev S.M., Ugarov V.V., Ezhov Yu.S., Rambidi N.G.*, Fifth Austin Symposium on Gas Phase Molecular Structure, Austin, Texas, 1974.
531. *Романов Г.В., Спиридонов В.П.*, Вестник МГУ, сер. хим., № 5, 7 (1968).
532. *Ронова И.А., Алексеев Н.В.*, ДАН СССР, **174**, 614 (1967).
533. *Ронова И.А., Алексеев Н.В.*, ДАН СССР, **185**, 1303 (1969).
534. *Ропова I.A., Alekseev N.V., Gapotchenko N.I., Struchkov Yu.T.*, J. Organometal. Chem., **25**, 149 (1970).
535. *Ронова И.А., Алексеев Н.В., Гапотченко Н.И., Стручков Ю.Т.*, Журн. структ. хим., **11**, 584 (1970).
536. *Ропова I.A., Bochvar D.A., Chistjakov A.L., Struchkov Yu.T., Alekseev N.V.*, J. Organometal. Chem., **18**, 337 (1969).
537. *Rudolph R.W., Parry R.W.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1621 (1967).
538. *Rudolph R.W., Parry R.W., Farran C.F.*, Inorg. Chem., **5**, 723 (1966).
539. *Rupp J.J., Shriver D.F.*, Inorg. Chem., **6**, 755 (1967).
540. *Ryan R.R., Hedberg K.*, J. Chem. Phys., **50**, 4986 (1969).
541. *Saito S.*, J. Mol. Spectry, **30**, 1 (1963).
542. *Schäfer L., Brunvoll J., Cyvin S.J.*, J. Mol. Struct., **11**, 459 (1972).
543. *Schäfer L., Ewbank J.D., Cyvin S.J., Brunvoll J.*, J. Mol. Struct., **14**, 185 (1972).
544. *Schäfer L., Southern J.F., Cyvin S.J.*, Spectrochim. Acta, **27A**, 1083 (1971).
545. *Schäfer L., Southern J.F., Cyvin S.J., Brunvoll J.*, J. Organometal. Chem., **24**, C13 (1970).
546. *Schirdewahn H.G.*, Dissertation, Freiburg, 1965.
547. *Schomaker V., Stevenson D.P.*, J. Am. Chem. Soc., **63**, 37 (1941).
548. *Schroeder H., Heying T.L., Reiner J.R.*, Inorg. Chem., **2**, 1092 (1963).
549. *Seibold E.A., Sutton L.E.*, J. Chem. Phys., **23**, 1967 (1955).

550. *Seip H.M.*, Studies on the Failure of the First Born Approximation in Electron Diffraction. Selected Topics in Structure Chemistry (ed. Andersen P., Bastiansen O., Furberg S.), Universitetsforlaget, Oslo, 1967.
551. *Seip H.M.*, Theory; Accuracy. Molecular Structure by Diffraction Methods (senior reporters: Sim G.A., Sutton L.E.). Specialist Periodical Reports, The Chemical Society, London, 1973.
552. *Seip H.M., Seip R.*, Acta Chem. Scand., **24**, 3431 (1970).
553. *Seip R.*, Acta Chem. Scand., **26**, 1966 (1972).
554. *Селиванов Г.К., Мальцев А.А.*, Журн. структ. хим., **14**, 943 (1973).
555. *Семененко К.Н., Лобковский Э.Б., Булычев Б.М., Голубинский А.В., Вилков Л.В., Мاستрюков В.С.*, XI Всесоюзная конференция по химии комплексных соединений, Алма-Ата, 1973.
556. *Семененко К.Н., Лобковский Э.Б., Доросинский А.Л.*, Журн. структ. хим., **13**, 743 (1972).
557. *Семенов Г.А.*, 1970; цитировано в [530].
558. *Seshardi K.S., Nimon L.A., White D.*, J. Mol. Spectry, **30**, 128 (1969).
559. *Severinsson R.*, Dissertation, University of Oslo, Oslo; цитировано в [439].
560. *Shapiro I., Keilin B., Williams R.W., Good C.D.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3167 (1963).
561. *Shen Q.*, Dissertation, Oregon State University, Corvallis, Oregon, 1973.
562. *Shibata S.*, Acta Chem. Scand., **24**, 705 (1970).
563. *Shibata S., Bartell L.S., Gavin R.M., Jr.*, J. Chem. Phys., **41**, 717 (1964).
564. *Шольц В.Б., Сидоров Л.Н.*, Вестник МГУ, сер. хим., № 1, 371 (1972).
565. *Shriver D.F., Swanson B.*, Inorg. Chem., **10**, 1354 (1971).
566. *Sidgwick N.V., Powell H.E.*, Proc. Roy. Soc., **A176**, 153 (1940).
567. *Сидоров Л.Н., Ерохин Е.В., Акишин П.А., Колосов Е.Н.*, ДАН СССР, **173**, 370 (1967).
568. *Сидоров Л.Н., Колосов Е.Н.*, ЖФХ, **42** 2617 (1968).
569. *Silbiger G., Bauer S.H.*, J. Am. Chem. Soc., **68**, 312 (1946).
570. *Sinke E.J., Pressley G.A., Jr., Baylis A.B., Stafford F.E.*, J. Chem. Phys., **41**, 2207 (1964).
571. *Skaarup S., Boggs J.E., Skancke P.N.*, Fifth Austin Symposium on Gas Phase Molecular Structure, Austin, Texas, 1974.
572. *Skancke P.N., Boggs J.E.*, Chem. Phys. Letters, **21**, 316 (1973).
573. *Smith A.S., Meuering J.*, Z. Phys. Chem., **B41**, 93 (1938); цитировано в [520].

574. *Smith D., James D.W., Devlin J.P.*, J. Chem. Phys., **54**, 4437 (1971).
575. *Smith D.W., Hedberg K.*, J. Chem. Phys., **25**, 1282 (1956).
576. *Smith H.W., Lipscomb W.N.*, J. Chem. Phys., **43**, 1060 (1965).
577. *Snelson A.*, J. Chem. Phys., **46**, 3652 (1967).
578. *Snelson A.*, Infrared Studies of Vaporizing Molecules Trapped in Low Temperature Matrices, 1973; см. [299].
579. *Snyder R.C., Hisatsune I.C.*, J. Mol. Spectry, **1**, 139 (1957).
580. *Соломонович В.Г., Гиричев Г.В., Краснов К.С., Засорин Е.З.*, II Всесоюзная конференция по химии парообразных неорганических соединений и процессов парообразования, Минск, 1973.
581. *Соломонович В.Г., Засорин Е.З., Гиричев Г.В., Краснов К.С.*, Изв. высш. учебн. зав., Химия и химич. технол., **17**, 136 (1974).
582. *Sommer A., White D., Linevsky M.J., Mann D.E.*, J. Chem. Phys., **38**, 87 (1963).
583. *Spanbauer R.N., Rao K.N., Jones L.H.*, J. Mol. Spectry, **16**, 100 (1965).
584. *Speiser R., Pierre G.R.St.*, Fundamentals of Refractory Metal-Gaseous Environment Interaction. The Science and Technology of Tungsten, Tantalum, Molybdenum, Niobium and their Alloys (ed. Promisel N.E.), Pergamon, Oxford, 1964.
585. *Спиридонов В.П.*, личное сообщение, 1974.
586. *Спиридонов В.П.*, частное сообщение, 1974.
587. *Спиридонов В.П., Акишин П.А., Цирельников В.И.*, Журн. структ. хим., **3**, 329 (1962).
588. *Спиридонов В.П., Брезгин Ю.А., Шахпаронов М.И.*, Журн. структ. хим., **12**, 1080 (1971).
589. *Спиридонов В.П., Брезгин Ю.А., Шахпаронов М.И.*, Журн. структ. хим., **13**, 320 (1972).
590. *Спиридонов В.П., Ерохин Е.В.*, ЖНХ, **14**, 636 (1969).
591. *Спиридонов В.П., Ерохин Е.В., Брезгин Ю.А.*, Журн. структ. хим. **13**, 321 (1972).
592. *Спиридонов В.П., Ерохин Е.В., Лутошкин Б.И.*, Вестник МГУ, сер. хим., № 3, 296 (1971).
593. *Спиридонов В.П., Ходченков А.Н., Акишин П.А.*, Вестник МГУ, сер. хим., № 6, 34 (1965).
594. *Спиридонов В.П., Ходченков А.Н., Акишин П.А.*, Журн. структ. хим., **6**, 633 (1965).
595. *Спиридонов В.П., Ходченков А.Н., Акишин П.А.*, Журн. структ. хим., **6**, 634 (1965).
596. *Спиридонов В.П., Лутошкин Б.И.*, Вестник МГУ, сер. хим., № 6, 509 (1970).

597. Спиридонов В.П., Малкова А.С., Журн. структ. хим., **10**, 332 (1969).
598. Спиридонов В.П., Мамаева Г.И., Журн. структ. хим., **10**, 133 (1969).
599. Спицын В.И., Шостак В.И., ЖОХ, **9**, 1801 (1949).
600. *Srivastava G.P., Goyal M.L.*, J. Phys. B. (Proc. Phys. Soc.), **1**, 1312 (1968).
601. *Srivastava G.P., Goyal M.L.*, Phys. Rev., **168**, 104 (1968).
602. *Srivastava G.P., Goyal M.L.*, J. Phys. B. (Proc. Phys. Soc.), **4**, 886 (1972).
603. *Stalick J.K., Ibers J.A.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 5333 (1970).
604. *Stephens J.S., Cruickshank D.W.J.*, Acta Cryst., **B 26**, 222 (1970).
605. *Stephens J.S., Cruickshank D.W.J.*, Acta Cryst., **B 26**, 437 (1970).
606. *Stevenson D.P., Schomaker V.*, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2514 (1942).
607. *Stork-Blaisse B.A., Romers C.*, Acta Cryst., **B 27**, 386 (1971).
608. *Strieter F.J., Templeton D.H., Scheuerman R.F., Sass R.L.*, Acta Cryst., **15**, 1233 (1962).
609. *Stucky G.*, Stereochemical Properties of N-Chelated Alkali Metal Complexes. Polyamine-Chelated Alkali Metal Compounds. *Advances in Chemistry Series, Vol. 130* (ed. Langer A.W.), American Chemical Society Publications, Washington, D.C., 1974.
610. *Stull D.R.*, JANAF Thermochemical Tables, Addendum, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., 1966.
611. *Sugden T.M., Kenney C.N.*, Microwave Spectroscopy of Gases, Van Nostrand, London, 1965.
612. *Sundbom M.*, Acta Chem. Scand., **20**, 1608 (1966).
613. *Sutter D., Dreizler H., Rudolph H.D.*, Z. Naturforsch., **20a**, 1676 (1965).
614. *Sutton L.E.*, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Spec. Publ., No 11, The Chem. Soc., London, 1958.
615. *Sutton L.E.*, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Spec. Publ., No 18, The Chem. Soc., London, 1965.
616. *Svec H.J., Junk G.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2836 (1967).
617. *Swanson B., Shriver D.F.*, Inorg. Chem., **9**, 1406 (1970).
618. *Swanson B., Shriver D.F., Ibers J.A.*, Inorg. Chem., **8**, 2182 (1969).
619. *Szpiridonov V.P.*, Kémiai Közlemények, **37**, 399 (1972).
620. *Tanimoto M., Kuchitsu K., Morino Y.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 2519 (1969).
621. *Thompson K.R., Carlson K.D.*, J. Chem. Phys., **49**, 4379 (1968).

622. *Tietmann E., Hoest J., Lovas F.J., Johnson D.R.*, J. Chem. Phys., **60**, 5000 (1974).
623. *Tietmann E., Hoest J., Törring T.*, Fourth Austin Symposium on Gas Phase Molecular Structure, Austin, Texas, 1972.
624. *Tietmann E., Lovas F.J., Johnson D.R.*, Fifth Austin Symposium on Gas Phase Molecular Structure, Austin, Texas, 1974.
625. *Tietmann E., Lovas F.J., Johnson D.R.*, J. Chem. Phys., **60**, 5005 (1974).
626. *Ткачев В.В., Атовмян Л.О.*, Журн. структ. хим., **13**, 287 (1972).
627. *Толмачев С.М.*, Диссертация, МГУ, Москва, 1970.
628. *Толмачев С.М., Рамбиди Н.Г.*, Журн. структ. хим., **12**, 203 (1971).
629. *Толмачев С.М., Рамбиди Н.Г.*, Журн. структ. хим., **13**, 3 (1972).
630. *Толмачев С.М., Засорин Е.З., Рамбиди Н.Г.*, Журн. структ. хим., **10**, 541 (1969).
631. *Trefonas L., Lipscomb W.N.*, J. Chem. Phys., **28**, 54 (1958).
632. *Tremmel J., Ivanov A.A., Schultz Gy., Hargittai I., Cyvin S.J., Eriksson A.*, Chem. Phys. Letters, **23**, 533 (1973).
633. *Tubino R., Zerbi G.*, J. Chem. Phys., **51**, 4509 (1969).
634. *Turley J.W., Rinn H.W.*, Inorg. Chem., **8**, 18 (1969).
635. *Тусеев Н.И., Засорин Е.З., Спиридонов В.П.*, I Всесоюзная конференция по физическим и математическим методам в координационной химии, Кишинев, 1974.
636. *Tyler J.K., Cox A.P., Sheridan J.*, Nature, **183**, 1182 (1959).
637. *Ueno K.*, J. Chem. Soc. Japan, **62**, 990 (1941).
638. *Угаров В.В., Ежов Ю.С., Рамбиди Н.Г.*, Журн. структ. хим., **14**, 359 (1973).
639. *Угаров В.В., Ежов Ю.С., Рамбиди Н.Г.*, Журн. структ. хим., **14**, 548 (1973).
640. *Ugarov V.V., Tolmatchev S.M., Ezhov Yu.S., Rambidi N.G.*, Fourth Austin Symposium on Gas Phase Molecular Structure, Austin, Texas, 1972.
641. *Угаров В.В., Виноградов В.С., Засорин Б.З., Рамбиди Н.Г.*, Журн. структ. хим., **12**, 315 (1971).
642. *Ugi I., Ramirez F.*, Chemistry in Britain, **8**, 198 (1972).
643. Строение расплавленных солей, ред. Укше Е.А., "Мир", М., 1966.
644. *Vandoorne W., Cordes A.W., Hunt G.W.*, Inorg. Chem., **12**, 1686 (1973).
645. *Veniaminov N.N., Ustynyuk Yu.A., Alekseev N.V., Ronova I.A., Struchkov Yu. T.*, J. Organometal. Chem., **22**, 551 (1970).
646. *Вениаминов Н.Н., Устынюк Ю.А., Алексеев Н.В., Рогова И.А., Стручков Ю.Т.*, ДАН СССР, **199**, 346 (1971).

647. Вениаминов Н.Н., Устынчук Ю.А., Алексеев Н.В., Рогова И.А., Стручков Ю.Т., Журн. структ. хим., **12**, 952 (1971).
648. Вениаминов Н.Н., Устынчук Ю.А., Алексеев Н.В., Рогова И.А., Стручков Ю.Т., Журн. структ. хим., **13**, 136 (1972).
649. Вениаминов Н.Н., Устынчук Ю.А., Стручков Ю.Т., Алексеев Н.В., Рогова И.А., Журн. структ. хим., **11**, 127 (1970).
650. Вилков Л.В., Хайкин Л.С., Жигач А.Ф., Сирляк В.Н., Журн. структ. хим., **9**, 889 (1968).
651. Вилков Л.В., Мاستрюков В.С., Акишин П.А., Журн. структ. хим., **4**, 323 (1963).
652. Вилков Л.В., Мастрюков В.С., Акишин П.А., Жигач А.Ф., Журн. структ. хим., **6**, 447 (1965).
653. Вилков Л.В., Мастрюков В.С., Жигач А.Ф., Сирляк В.Н., Журн. структ. хим., **7**, 883 (1966).
654. Вилков Л.В., Мастрюков В.С., Жигач А.Ф., Сирляк В.Н., Журн. структ. хим., **8**, 3 (1967).
655. Вилков Л.В., Рамбиди Н.Г., Спиридонов В.П., Журн. структ. хим. **8**, 786 (1967).
656. Vinogradov S.N., Linnel R. H., Hydrogen Bonding, New York, 1971.
657. Vladimiroff T., J. Am. Chem. Soc., **94**, 8250 (1972).
658. Vranka R.G., Amma E.L., J. Am. Chem. Soc., **89**, 3121 (1967).
659. Vrieland G.E., Stull D.R., J. Chem. Eng. Data, **12**, 532 (1967).
660. Wade K., Chemistry in Britain, **4**, 503 (1968).
661. Wade K., J. Chem. Educ., **49**, 502 (1972).
662. Wallwork S.C., Proc. Chem. Soc. **1959**, 311.
663. Wang H.K., Acta Chem. Scand., **19**, 879 (1965).
664. Webb D.V., Rao K.N., J. Mol. Spectry, **28**, 121 (1968).
665. Webster M., Keats S., J. Chem. Soc., A, **1971**, 836.
666. Weidlein J., J. Organometal. Chem., **17**, 213 (1969).
667. Weidlein J., Krieg V., J. Organometal. Chem., **11**, 9 (1968).
668. Weltner W., Jr., McLeod D., Jr., J. Mol. Spectry, **17**, 276 (1965).
669. Westrick R., MacGillavry C.H., Rec. Trav. Chim., **60**, 794 (1941).
670. Wharton L., Berg R.A., Klemperer W., J. Chem. Phys., **39**, 2023 (1963).
671. Уитли П., Определение молекулярной структуры, "Мир", М., 1970.
672. White D., Mann D.E., Walsh P.N., Sommer A., J. Chem. Phys., **32**, 488 (1960).
673. White D., Walsh P., Mann D.E., J. Chem. Phys., **28**, 508 (1958).
674. Wilkinson G., Cotton F.A., Progress in Inorganic Chemistry, **1**, Interscience Publishers, New York, 1959.

675. *Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M.C., Woodward R.B.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2125 (1952).
676. *Williams J.E., Murrell J.N.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 7149 (1971).
677. *Williams R.E.*, Carboranes. Progress in Boron Chemistry, Vol. 2 (ed. Brotherton R.J., Steinberg H.), Pergamon Press, Oxford, 1970.
678. *Wilson E.B., Jr., Lide D.R., Jr.*, Microwave Spectroscopy, Determination of Organic Structures by Physical Methods (ed. Braude E.A., Nachod F.C.), Academic Press, New York, 1955.
679. *Winnewisser G.*, J. Mol. Spectry, **41**, 534 (1972).
680. *Woolrab J.E.*, Rotational Spectra and Molecular Structure, Academic Press, New York, 1967.
681. *Wollrab J.E., Laurie V.T.*, J. Chem. Phys., **51**, 1580 (1969).
682. *Wong C., Schomaker V.*, J. Phys. Chem., **61**, 358 (1957).
683. *Wong C.-H., Lee T.-Y., Chao K.-J., Lee S.*, Acta Cryst., **B28**, 1662 (1972).
684. *Zachariasen W.H., Plettinger H.A.*, Acta Cryst., **14**, 229 (1961).
685. *Захаркин Л.И., Станко В.И., Братцев В.А.*, ДАН СССР, **155**, 1119 (1964).
686. *Zalkin A., Templeton D.H.*, J. Chem. Phys., **40**, 501 (1964).
687. *Засорин Е.З.*, Диссертация, МГУ, Москва, 1965.
688. *Засорин Е.З., Иванов А.А., Спиридонов В.П., Хариттаи И., Хариттаи М.*, II Всесоюзная конференция по химии парообразных неорганических соединений и процессов парообразования, Минск, 1973.
689. *Засорин Е.З., Рамбиди Н.Г.*, Журн. структ. хим., **8**, 391 (1967).
690. *Засорин Е.З., Рамбиди Н.Г.*, Журн. структ. хим., **8**, 591 (1967).
691. *Засорин Е.З., Рамбиди Н.Г., Акишин П.А.*, Журн. структ. хим., **4**, 910 (1963).
692. *Zmbov K.F., Hastie J.C., Hauge R., Margrave J.L.*, Inorg. Chem., **7**, 608 (1968).
693. *Звонкова З.В.*, Кристаллография, **1**, 73 (1956).
694. *Gropen O., Naaland A.*, Acta Chem. Scand., **27**, 521 (1973).
695. *Nibler J.W., Dyke T.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 2920 (1970).
696. *Sass R.L., Vidale R., Donohue J.*, Acta Cryst., **10**, 567 (1957).
697. *Hargittai I., Hedberg K.*, Adamantane. Part I: Reinvestigation of the Molecular Structure by Electron Diffraction. Molecular Structures and Vibrations (ed. Cyvin S.J.), Elsevier, Amsterdam, 1972.
698. *Bor Gy.*, A fém-karbonilok és származékaik kémiája, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Предисловие авторов к русскому изданию	7
Введение	8
ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ	9
Координационные соединения	9
Значение данных для парообразной фазы	10
Определение геометрии молекулы физическими методами	14
Электроннография	17
Микроволновая спектроскопия	19
Ограничения и погрешности	22
Исследование соединений с низкой летучестью	24
Нежесткость молекулярных конфигураций	30
Способы представления геометрии молекул	32
АДДУКТЫ	38
Мономеры	39
Комплексы, содержащие связь бор–азот	48
Комплексы, содержащие связь бор–фосфор	55
Комплексы, содержащие связь алюминий–азот	64
Некоторые другие данные	71
ЭЛЕКТРОНОНЕНАСЫЩЕННЫЕ МОЛЕКУЛЫ	74
Бороводороды	75
Карбораны	85
Борогидриды металлов	96
Алкилы металлов	104
КОМПЛЕКСЫ С МОСТИКОВЫМИ АТОМАМИ ГАЛОГЕНОВ . .	108
Димеры	109
Тримеры	118
Тетрамеры	120
Смешанные галогениды	122

СОЛИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ	130
Метабораты щелочных элементов	131
Нитраты	134
Соединения $MeReO_4$ ($Me = K, Tl$), Me_2XO_4 ($Me = K, Cs, In, Tl$ и $X = S, Cr, Mo, W$) и $BaWO_4$	139
ПОЛИМЕРНЫЕ ОКСИДЫ	151
Оксиды азота и серы	151
Соединения A_4O_6 ($A = P, PO, As, Sb$)	156
Оксиды элементов подгруппы хрома	159
Тетрамер трехоксида селена	164
Тример $[(CH_3)_2AlOCH_3]_3$	165
КОМПЛЕКСЫ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ	167
Димеры органических кислот	167
Бимолекулы	170
Полимерный фтористый водород	172
Хлорид аммония	174
КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	176
Комплексы с π -акцепторными лигандами	177
Моноядерные карбонилы	177
Замещенные карбонилы и комплексы с PF_3	182
Олефиновые и аллильные производные карбониллов металлов	191
Двухъядерные карбонилы	196
МЕТАЛЛОЦЕННЫ (ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ)	199
Соединения бериллия	200
бис - (Циклопентадиенил)магний	204
Диметил(циклопентадиенил)алюминий	206
Соединения алюминия и таллия	208
Соединения титана и циркония	209
Соединения свинца и олова	210
Циклопентадиенильные и бензолные комплексы хрома	210
бис - (Циклопентадиенил)марганец	212
Ферроцен	212
Соединения рутения и никеля	214
Сопоставление структур металлоценов	215
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	221