

УДК 541.44 : 543.42

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЯМР К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРОСТЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ ГИДРИДОВ ЛЕГКИХ МЕТАЛЛОВ

Г. Н. Бойко, Ю. И. Малов, К. Н. Семененко

Рассмотрены результаты исследований простых и комплексных гидридов легких металлов методом ЯМР, в частности связь параметров спектров ЯМР с молекулярным строением, комплексообразование гидридов и устойчивость комплексов, а также характерные особенности спектров боргидридных систем.

Библиография — 101 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	3
II. Соединения, содержащие пирамидальные группы	3
III. Соединения, содержащие тетраэдрические группы	8
IV. Ковалентные боргидриды с мостиковыми связями	8
V. Ковалентные боргидриды, содержащие координационную связь типа $M \leftarrow L$	12
VI. Смешанные гидриды металлов	14

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящем обзоре рассмотрены результаты исследований простых и комплексных гидридов, в частности гидридов бора и алюминия методом ЯМР. Во всех приводимых таблицах константы спин-спинового взаимодействия J даны в $гц$, химические сдвиги даны в миллионных долях ($м. д.$), δH — относительно $Si(CH_3)_4$, $\delta^{11}B$ — относительно $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$. Данные, полученные различными авторами относительно других стандартов, для удобства сопоставления пересчитаны к указанным стандартам в соответствии с формулами в ¹⁻¹⁰. Знак минус при δ соответствует сдвигу сигналов в слабые поля относительно стандарта. Расхождение в значениях химических сдвигов, встречающиеся у разных авторов, скорее всего объясняется использованием различных растворителей см., например ¹¹⁻¹³.

II. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ПИРАМИДАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

1. Комплексные соединения типа $BH_3 \cdot L$

В табл. I приведены литературные данные по химическим сдвигам и j_{B-H} для комплексов бора с различными лигандами, содержащими атомы — доноры V и VI группы (O, S, N, P).

ТАБЛИЦА 1

Параметры спектров ЯМР комплексных соединений бора

Соединение	δ^H В	J_{B-H}	δ ВН ₃	δ СН ₃	δ СН ₂	δ СН ₃ — — δ СН ₂	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6	7	8
(CH ₃) ₂ O·BH ₃	-2,5	104	—	-3,71	—	—	14, 15
(CH ₃) ₄ O·BH ₃	0,9	103	—	—	-4,00	—	8, 14, 15, 16
(C ₂ H ₅) ₂ O·BH ₃	—	134	—	—	-2,11	2, 28	14
(C ₂ H ₅) ₂ O·BHCl ₂	6	130	—	-1,28	-1,95	0, 67	17
(C ₂ H ₅) ₂ O·BCl ₃	—	—	—	-1,60	-4,84	3, 24	14, 18, 19
(CH ₃) ₂ S·BH ₃	20,1	—	—	—	—	—	15
(CH ₃) ₂ S·BH ₃	20,1	—	—	—	—	—	15
(CH ₃) ₃ N·BH ₃	8,1	96—98	-1,62	-2,58	—	—	15, 16, 20—26
(CH ₃) ₂ NH·BH ₃	14,5	94—96	-1,46	-2,52	—	—	16, 21, 25, 26
CH ₃ NH ₂ ·BH ₃	18,5	93—96	-1,32	-2,55	—	—	21, 25, 26
NH ₃ ·BH ₃	23,1	91—94	-1,29	—	—	—	21, 26
(C ₂ H ₅) ₃ N·BH ₃	13,4	—	-1,38	-1,13	-2,75	1, 62	8, 21, 22
(C ₂ H ₅) ₃ N·BH ₂ Cl	1,7	—	—	—	—	—	27
(C ₂ H ₅) ₃ N·BCl ₃ —	9,7	—	—	—	—	—	28
(C ₂ H ₅) ₃ N·BH ₂ Br	6,7	—	—	—	—	—	27
(C ₂ H ₅) ₃ N·BBr ₃	5,4	—	—	—	—	—	8, 28
(C ₂ H ₅) ₃ N·BH ₂ I	16,7	—	—	—	—	—	27
(C ₂ H ₅) ₃ N·BI ₃	60,1	—	—	—	—	—	8, 28
(CH ₃) ₃ P·BH ₃	36,8	103—104	-0,44	-1,24	—	—	15, 21, 29—31
(CH ₃) ₂ PH·BH ₃	37,4	90—96	-0,43	—	—	—	8, 16, 32
CH ₃ PH ₂ ·BH ₃	—	—	-0,53	—	—	—	31, 33
PH ₃ ·BH ₃	42,5	103—104	-0,53	—	—	—	31, 33
PF ₃ ·BH ₃	48,3	107	—	—	—	—	31
PHF ₂ ·BH ₃	42,1	103	—	—	—	—	31
[(CH ₃) ₂ N] ₃ P·BH ₃	43	96	—	-2,63	—	—	29
[(CH ₃) ₂ N] ₃ P·BH ₂ Cl	21	124	—	-2,72	—	—	29
[(CH ₃) ₂ N] ₃ P·BHCl ₂	6	144	—	-2,79	—	—	29
[(CH ₃) ₂ N] ₃ P·BCl ₃ —	3	—	—	-2,84	—	—	29
(CH ₃ O) ₃ P·BH ₃	46	96	-0,33	-3,73	—	—	25, 29, 34, 35
(CH ₃ O) ₃ P·BH ₂ Br	30	131	—	-3,84	—	—	29
(CH ₃ O) ₃ P·BHBr ₂	21	142	—	-4,05	—	—	29
(CH ₃ O) ₃ P·BBr ₃	20	—	—	-4,16	—	—	29
(C ₂ H ₅) ₃ P·BH ₃	42	96	-0,20	-1,12	-1,60	0, 48	17, 29
(C ₂ H ₅) ₃ P·BH ₂ Cl	20	115	—	-1,20	-1,82	0, 62	17
(C ₂ H ₅) ₃ P·BHCl ₂	6	131	—	-1,28	-1,95	0, 67	17
(C ₂ H ₅) ₃ P·BCl ₃ —	3	—	—	-1,32	-2,08	0, 76	17
(C ₂ H ₅) ₃ P·BH ₂ Br	25	111	—	-1,23	-1,86	0, 63	17
(C ₂ H ₅) ₃ P·BHBr ₂	16	128	—	-1,31	-2,05	0, 74	17
(C ₂ H ₅) ₃ P·BBr ₃	15	—	—	-1,39	-2,21	0, 82	17

Эти результаты позволяют судить о следующих изменениях параметров ЯМР — спектров молекул донора и акцептора при комплексообразовании.

1. Резонансные сигналы от ядер, входящих в состав молекул-акцепторов, как правило, смещаются в область сильных полей по отношению к химическим сдвигам тех же ядер в молекулах свободных компонентов. Напротив, сигналы от ядер, входящих в состав донорных молекул, сдвигаются в слабые поля. Увеличение экранирования атома бора при образовании комплексов типа ВН₃·L объясняется уменьшением парамагнитного вклада в экранирование вследствие подачи электронов донора на незаполненную *p*-орбиталь бора и изменением гибридизации бора с *sp*² на *sp*³. Это подтверждается и величиной константы спин-спинового взаимодействия J_{B-H} . Показано^{7, 16}, что величины J_{B-H} возрастают от 81 до 136 гц при переходе бора из *sp*²- в *sp*³-состояние. Для комплексов ВН₃·L

значение j_{B-H} лежит в интервале 90—106 гц. На основании этого был сделан вывод^{7, 16}, что связи B—H в комплексах имеют состояние гибридизации, среднее между sp^2 и sp^3 .

2. Наблюдаются изменения в химических сдвигах ядер, не принимающих прямого участия в образовании донорно-акцепторных связей. Эти изменения тем меньше, чем дальше рассматриваемый атом находится от атома, участвующего в образовании координационной связи. Можно сделать вывод, что донорно-акцепторное взаимодействие изменяет электронную структуру молекул как донора, так и акцептора. Однако электронная плотность на атомах, находящихся в α -положении к атомам, связанным координационно, изменяется сильнее всего.

В работах, посвященных исследованию комплексных соединений бора методом ЯМР большое внимание уделяется вопросу о возможности использовать величины химических сдвигов 1H и ^{11}B в качестве характеристики относительной стабильности комплексов. Так, например, для комплексов BH_3 с любыми лигандами (L) наблюдается увеличение экранирования ядер бора акцепторов и деэкранирования ядер, входящих в состав молекул-доноров (L) в последовательности $BF_3 < BCl_3 < BBF_3 < < BI_3$ ³⁶⁻³⁸. Такой порядок акцепторной способности совпадает с изменением величин энтальпий образования комплексов галогенидов бора с пиридином^{37, 38}. Из данных ЯМР следует, что комплекс $BH_3 \cdot P(CH_3)_3$ более устойчив, чем комплекс $BH_3 \cdot N(CH_3)_3$. Это объясняют³⁹ смещением электронов связей B—H на $3d$ -орбиталь фосфора. Гипотеза о $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействии в комплексах с фосфинами не находит подтверждения. Смещение электронов, локализованных на связи B—H, должно привести к уменьшению плотности электронного облака у атомов водорода и, таким образом, вызвать смещение сигнала в область более слабого поля. В действительности же в протонных спектрах $BH_3 \cdot P(CH_3)_3$ и $BH_3 \cdot N(CH_3)_3$ наблюдается обратная зависимость: химические сдвиги протонов связи B—H равны —0,44 и —1,62 м. д. соответственно. Порядок изменения параметров спектров ЯМР часто не соответствует ожидаемому на основании энергии донорно-акцепторного взаимодействия^{21, 23}. Например, для комплексов $BH_3 \cdot NH_{3-n}(CH_3)_n$ наблюдается²¹ корреляция между числом метильных групп при атоме азота и хим. сдвигами для 1H и ^{11}B . Как видно из табл. 1, при переходе от NH_3 к $N(CH_3)_3$ сигналы монотонно смещаются в область слабого поля. Изменение величин хим. сдвигов протонов свидетельствует о систематическом увеличении s -характера орбит бора в направлении к атомам водорода по мере роста числа метильных групп при азоте. В том же порядке должен уменьшаться s -характер 4-й орбиты бора и ее способность к донорно-акцепторному взаимодействию. Химические сдвиги ^{11}B должны в таком случае уменьшаться при переходе от $BH_3 \cdot NH_3$ к $BH_3 \cdot N(CH_3)_3$, что и происходит в действительности. Однако это не согласуется с тем, что комплексы бора с аминами более устойчивы, чем с аммиаком²⁴.

Об изменении электроотрицательности атомов донора и акцептора при комплексообразовании свидетельствуют также данные по изменению внутренних сдвигов протонов этильных групп, связанных с этими атомами. Для $(C_2H_5)_nX$ установлена⁴⁰⁻⁴³ линейная корреляция между электроотрицательностью X и внутренним сдвигом протонов, выражаемым как разность $\delta CH_3 - \delta CH_2$. Эта корреляция справедлива и для молекул, связанных в комплексное соединение^{22, 44-46}. Внутренний сдвиг протонов в соединениях типа $(C_2H_5)_nX$, выступающих в роли доноров (X—O, S, N, P), как правило, возрастает, а в соединениях, выступающих в роли акцепторов (X—металл), — уменьшается. Следовательно, электроотрицательность донорных атомов при комплексообразовании увели-

чивается, а акцепторных — уменьшается, что соответствует уменьшению или увеличению электронной плотности на атоме X в результате переноса заряда от донора к акцептору. Так, в комплексах $\text{BH}_n\text{Hal}_{3-n} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ наблюдается уменьшение внутренних сдвигов протонов этильных групп¹⁷. Значит электронная плотность на атоме фосфора при комплексообразовании понижается. Величины внутренних сдвигов дают следующий порядок акцепторной способности соединений бора $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BnHBr}_2 > \text{BnHCl}_2 > \text{BnH}_2\text{Br} > \text{BnH}_2\text{Cl} > \text{BH}_3$ ¹⁷. Существенно, что этот порядок подтверждается данными по энтальпиям образования комплексов BBr_3 , BCl_3 и BH_3 с пиридом^{37, 38}:

Комплекс	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BBr}_3$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BCl}_3$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BH}_3$
$-\Delta H^\circ$, ккал/моль:	32,0	30,8	28,8

Таким образом, изучение спектров ЯМР комплексов борана дает информацию о характере изменения электронной структуры компонентов комплекса. Учитывая сложную зависимость хим. сдвигов от ряда факторов, ожидать определенных соотношений $\Delta H^\circ - \delta$ можно лишь для рядов близких по строению соединений.

2. Комплексные соединения типа $\text{AlH}_3 \cdot \text{L}$

В табл. 2 приведены данные по протонным химическим сдвигам в некоторых комплексных соединениях алюминия. Анализ этих данных позволяет судить о следующих изменениях в электронной структуре молекул донора и акцептора при комплексообразовании.

ТАБЛИЦА 2

Протонные химические сдвиги в координационных соединениях гидрида алюминия

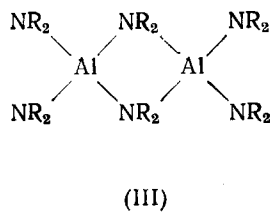
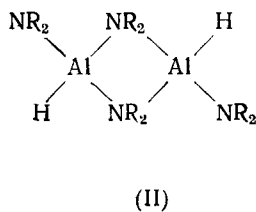
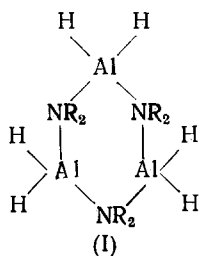
Соединение	$\delta \text{ AlH}$	$\delta \text{ CH}_2$	$\delta \text{ CH}_3$	$\delta \text{ CH}_3\text{—X}$	Ссылка на литературу
$\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{OC}_4\text{H}_9$	—4,08	—3,81	—	—	47
$\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	—3,81	—	—	—2,08	47—50
$\text{H}_3\text{Al} \cdot 2\text{OC}_4\text{H}_9$	—3,61	—4,13	—	—	47
		—2,25			
$\text{H}_3\text{Al} \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$	—3,56	—	—	—2,25	47
$\text{H}_3\text{Al} \cdot 2\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_9$	—3,56	—4,03	—	—	47
$\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_9$	—3,56	—4,13	—	—2,75	47
		—2,25			
$\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{O}_2\text{C}_4\text{H}_9$	—3,56	—4,13	—	—2,75	47
$\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{OC}_4\text{H}_9 \cdot \text{O}_2\text{C}_4\text{H}_9$	—3,56	—4,1	—	—	47
		—2,25			
$\text{H}_2\text{AlC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	—3,54	0,20	—0,97	—2,48	48
$\text{HAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	—	0,15	—1,09	—2,38	48
$\text{H}_2\text{AlCH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	—3,54	—	0,80	—2,46	48
$\text{HAl}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	—	—	0,83	—2,39	48
$\text{HAlCl}_2 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$	—3,1	—	—	—3,9	51
$\text{HAlCl}_2 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	—	—4,41	—	—1,6	51
$\text{HAlCl}_2 \cdot \text{OC}_4\text{H}_9$	—2,1	—3,6	—	—	51
		—1,7			
$\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—3,33	—1,71	—1,15	—	52
$\text{H}_2\text{AlCl} \cdot \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—	—1,78	—1,18	—	52
$\text{HAlCl}_2 \cdot \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—	—1,82	—1,20	—	52
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	—	—1,96	—1,26	—	52

1. С возрастанием координационного числа (Кч) алюминия или при равном Кч с возрастанием донорной силы лиганда хим. сдвиг протонов, непосредственно связанных с алюминием, растет. Это указывает на увеличение электронной плотности на ядрах, входящих в состав акцепторной молекулы, вызванное переносом заряда от донора.

2. Из данных ЯМР для комплексов состава 1 : 1 и 1 : 2 можно заключить, что прочность связи с алюминием лиганда $N(CH_3)_3$ больше, чем у $OS_4H_8^*$, так как хим. сдвиг гидридных протонов в $AlH_3 \cdot N(CH_3)_3$ больше, чем в $AlH_3 \cdot OS_4H_8$. При образовании смешанных комплексов состава 1 : 2 различий в экранировании протонов $H-Al$ не наблюдается. Вместе с тем для присоединения второй молекулы OS_4H_8 к комплексу $AlH_3 \cdot OS_4H_8$ необходим избыток ТГФ⁴⁷.

3. Не обнаружено изменений химических сдвигов в спектрах ЯМР для протонов CH_3 -группы в комплексе $AlH_3 \cdot N(CH_3)_3$ и, следовательно, при координации состояние молекулы $N(CH_3)_3$ изменяется слабо. В молекуле $N(CH_3)_3$ свободная электронная пара азота уже участвует в sp^3 -гибридизации. Если образуется координационная связь, то не происходит изменения в валентном состоянии углерода. В комплексах $AlH_3 \cdot 2OS_4H_8$, наоборот, резонансная частота протона α - CH_2 -группы уменьшается на 10 гц, в то время как резонансная частота для β - CH_3 -протонов не изменяется. Это свидетельствует о переменах в валентном состоянии атома кислорода. Спектры ЯМР комплексов $H_{3-n}AlX_n \cdot 2OS_4H_8$, $n=1,2$; $X=Cl, Br, I$ указывают на деэкранирование протонов α - и β - CH_2 -групп ТГФ, обусловленную оттягиванием электронов от атомов кислорода к атому алюминия⁵³. В соединениях $AlH_nCl_{3-n} \cdot P(C_2H_5)_3$ наблюдается⁵² рост внутреннего сдвига протонов этильной группы по мере увеличения степени замещения атомов водорода на хлор. Такое изменение внутреннего сдвига указывает на возрастание акцепторной способности в ряду $AlCl_3 > AlCl_2 > AlClH_2 > AlH_3$. К сожалению, данные по энтальпии образования указанных комплексов отсутствуют и это не позволяет сопоставить их с данными ЯМР.

Строение рассмотренных выше комплексов в растворах может сильно меняться за счет ассоциации. Ассоциация усиливается при переходе к комплексам с высоким значением дипольного момента, а также при образовании водородных мостиков типа $Al-H-Al$ или $Al-H_2-Al$. Существование водородных мостиков должно было бы проявиться в соответствующих величинах сдвига ЯМР 1H или обусловить дополнительные сигналы. Для комплексов гидрида алюминия с триметиламином, ТГФ, диоксаном не наблюдали более одного сигнала от протонов, непосредственно связанных с ядром алюминия⁴⁷. В случаях $R_2AlH \cdot N(CH_3)_3$ и $RAIH_2 \cdot N(CH_3)_3$ возможен другой способ ассоциации комплексов — за счет метильной группы при $R=CH_3$ и за счет метиленовой группы при $R=C_2H_5$. Это следует из расщепления линий в спектрах ЯМР 1H этих соединений в циклогексане⁴⁸. К тому же именно за счет группы CH_2 происходит димеризация $Al_2(C_2H_5)_6$, что также подтверждено с помощью спектроскопии ЯМР. В работе⁵⁴ исследованы спектры ЯМР 1H аминоаланов типа $H_{3-n}Al(NR_2)_n$; $n=1, 2, 3$; $R=CH_3$ или C_2H_5 . Показано, что в бензольных растворах происходит ассоциация за счет образования связей $Al-N-Al$ и предложены наиболее вероятные структуры (I—III)



* OS_4H_8 — ТГФ.

Образование мостиковых структур подтверждается наличием в протонном спектре двух сигналов от NR_2 как для $\text{R}=\text{CH}_3$, так и для $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$. С данными ПМР согласуются и данные ИК-спектров⁵⁴. Для комплексов типа $\text{AlF}_n\text{Cl}_{3-n}\cdot\text{TГФ}$, $n=1, 2$, ассоциация происходит через атомы фтора⁵⁵.

Таким образом, хим. сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия позволяют получить сведения об изменениях в распределении электронной плотности, о способности гибридизации и о степени ионности связей при связывании молекул в комплекс.

III. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ ГРУППЫ

В табл. 3 приведены параметры спектров ЯМР ^{11}B некоторых ионных боргидридов.

ТАБЛИЦА 3

Параметры спектров ЯМР ^{11}B некоторых ионных боргидридов

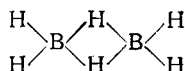
Соединение	Растворитель	$\delta^{11}\text{B}$	$J_{\text{B-H}}$	Ссылки на литературу
NaBH_4	0,1 N NaOH	43,8	81	16
LiBH_4	Эфир	38,2	75	56
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{BH}_4$	ТГФ	37,7	82	57
$[(\text{C}_{18}\text{H}_{17})\text{NC}_3\text{H}_7]\text{BH}_4$	Бензол	36,9	82	57

В протонном спектре водного раствора NaBH_4 наблюдается квартет с относительными интенсивностями 1:1:1:1 и слабый септет⁵⁸⁻⁶¹. В спектре ЯМР ^{11}B наблюдается квинтет 1:4:6:4:1. Для установления тонкой структуры спектра был применен двойной резонанс. При облучении ядра бора исходный квартет превращается в одиночную линию. Это указывает на эквивалентность всех протонов в анионе BH_4^- и на их взаимодействие с ^{11}B . Такая эквивалентность протонов возможна, если боргидридный ион построен как плоский квадрат, пирамида или тетраэдр. Первые две модели должны привести к относительно большому угловым зависимостям градиентов электрического поля у ядра бора, а это должно отразиться в уширении линий протонного спектра. Экспериментально наблюдаются узкие линии в квартете, а значит боргидридный ион имеет, скорее всего, тетраэдрическую структуру. Хим. сдвиги бора для LiBH_4 зависят, по данным⁵⁷, от концентрации раствора и типа растворителя, т. е., по-видимому, от степени разделения катиона и аниона за счет эффектов сольватации.

IV. КОВАЛЕНТНЫЕ БОРГИДРИДЫ С МОСТИКОВЫМИ СВЯЗЯМИ

1. Диборан и его производные

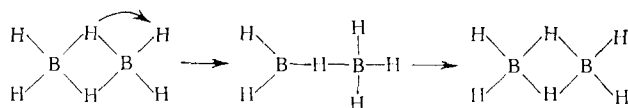
Методами дифракции электронов⁶² и ИК-спектроскопии^{63, 64} установлено, что электронодефицитная молекула диборана обладает мостиковой структурой:



В этой структуре четыре атома водорода непосредственно связаны с атомами бора обычными ковалентными двухэлектронными связями, в то время как другие два атома H занимают мостиковые положения, насыщая оставшиеся валентности атомов бора. Спектры ЯМР ^1H и ^{11}B жидко-

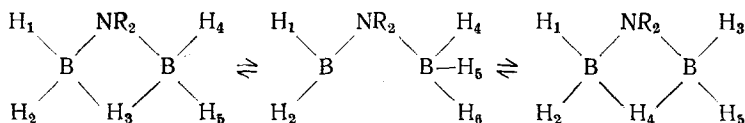
го диборана согласуются с мостиковой моделью^{32, 37, 61, 64–67}. Так, спектр ЯМР ^{11}B на $f=30\text{ Мгц}$ содержит один мультиплет, представляющий собой триплет триплетов³². Большое триплетное расщепление возникает вследствие спин-спинового взаимодействия ядер бора с двумя эквивалентными концевыми протонами, а малое расщепление — от взаимодействия атома бора с парой мостиковых атомов водорода. Дополнительное подтверждение мостикового строения B_2H_6 дает протонный спектр этой молекулы, из которого непосредственно следует существование двух различных типов протонов. На частоте 30 Мгц спектр ЯМР ^1H представляет собой сложный мультиплет. Интерпретация этого спектра в приближении первого порядка дает следующую природу компонент наблюдаемых линий: концевым атомам водорода, связанным с одним атомом ^{11}B ($I=3/2$), отвечает кваттет, в то время как мостиковым ядрам водорода, связанным с двумя ядрами бора, соответствует септет. В протонном спектре, где взаимодействие с ядрами бора подавлено методом двойного резонанса, два различных типа протонов представлены двумя синглетами с соотношением площадей $2:1$. Сигналы от ядер водорода, связанных с ^{10}B ($I=3$), образуют слабый септет. Мостиковые протоны резонируют в более сильном поле, чем концевые. Это указывает на то, что связь $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ носит более ионный характер, чем связь $\text{B}-\text{H}$. Об этом говорит и отношение констант спиновой связи. В целом параметры ЯМР свидетельствуют, что на мостиковых протонах плотность электронного облака больше, чем на концевых. С этим заключением согласуются результаты квантовомеханического расчета магнитного экранирования протонов в диборане⁶⁸. Впоследствии спектры ЯМР жидкого диборана были изучены на спектрометрах с более высокой рабочей чистотой и с более высокой разрешающей способностью^{66, 67}. С увеличением рабочей частоты происходит разъединение центров мультиплетов, и интерпретация спектра упрощается. Кроме того, повышение разрешающей способности приборов позволило обнаружить дальние спин-спиновые взаимодействия ядер в молекуле диборана. По современным представлениям спиновая система B_2H_6 относится к типу $\text{A}_2\text{A}_2'\text{M}_2\text{XX}'$, в которой два ядра бора (X и X') магнитнонеэквивалентны из-за различной величины спин-спинового взаимодействия с концевыми протонами (A_2, A_2').

Существуют растворители, в которых концевые и мостиковые протоны предстают как магнитноэквивалентные, например, спектр диборана в диэтиловом эфире при -26° представляет собой триплет триплетов, при повышении температуры структура спектра изменяется, и при $+84^\circ$ обнаруживается⁶⁹ септет. В спектре ЯМР ^{11}B диборана в диметилевого эфире этиленгликоля септет наблюдается при комнатной температуре. Авторы объясняют эквивалентность протонов быстрым внутримолекулярным обменом по схеме:



В этой схеме нестабильная промежуточная форма может быть стабилизирована взаимодействием с молекулой растворителя, выступающего как донор электронов. Спектры ЯМР ^{11}B продуктов реакций диборана с неорганическими и органическими анионами указывают на образование замещенных боргидридных анионов^{70–73}. По Гейнесу²⁶, хим. сдвиги ядер бора в аминодиборанах $\text{B}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{B}_2\text{H}_5\text{NHCH}_3$, $\text{B}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ соответственно равны $26,7$; $22,7$ и $17,0\text{ м. д.}$, т.е. сигналы смещаются в область слабого поля по мере увеличения числа метильных групп при атоме азо-

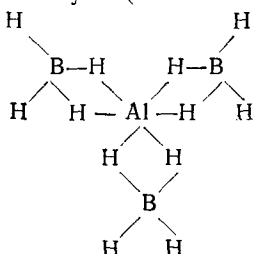
та. Филлипс и сотр.¹⁶ обнаружили, что при повышении температуры от -10 до $+40^\circ$ линии резонанса ^{11}B в спектре $\text{B}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ уширяются, и их расщепление на дублеты почти исчезает. Нарушение спин-спинового взаимодействия бора с мостиковыми протонами авторы объясняют частичным разрывом $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ -связи с последующим вращением группы BH_3 вокруг связи $\text{B}-\text{N}$ и образованием новой связи $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ с участием уже другого атома водорода. В результате все протоны становятся эквивалентными.



Вильямс⁷⁴ исследовал спектры ЯМР ^{11}B различных метилдиборанов и их дейтерозамещенных производных. Результаты указывают, что замена водорода на метильные группы приводит к смещению сигнала от ^{11}B в область слабого поля. Более детальный анализ протонных спектров этих соединений приведен в работах⁷⁵⁻⁷⁷.

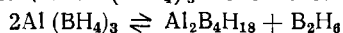
2. Боргидрид алюминия

В структуре боргидрида алюминия, предложенной на основании электронографических исследований⁷⁸ и ИК-спектров⁷⁹, атом алюминия расположен в центре равностороннего треугольника, образованного атомами бора. С каждым атомом бора связаны четыре атома водорода так, что бор находится в тетраэдрическом окружении. Два из этих атомов водорода образуют мостики между атомами бора и алюминия, т. е. имеются два типа протонов в молекуле (мостиковые и концевые):

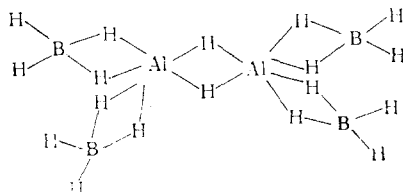


Спектры ЯМР ^1H и ^{11}B боргидрида алюминия впервые рассмотрены Оггом⁸⁰. Протонный спектр на частоте 30 Мгц представляет собой неразрешенный мультиплет с полушириной линии $\sim 300\text{ гц}$. Для расшифровки спектра применялся двойной резонанс на ядрах алюминия и бора. При облучении ядра бора резонансная линия в протонном спектре несколько сужается, хотя остается все еще достаточно широкой (220 гц). Облучение ядра алюминия приводит к появлению в спектре квартета с расщеплением 87 гц , как и для иона BH_4^- . В спектре ЯМР ^{11}B наблюдается квинтет с соотношением интенсивностей $1:4:6:4:1$, расщепление и положение которого характерны для иона BH_4^- . В спектре ЯМР ^{27}Al наблюдается неразрешенный мультиплет, обусловленный спин-спиновым взаимодействием ядра алюминия с двенадцатью эквивалентными протонами⁸¹. Интерпретация спектров ЯМР боргидрида алюминия приводит к следующим выводам относительно структуры этого соединения в жидкой фазе. Во-первых, все гидридные протоны в молекуле имеют одинаковое электронное окружение, т. е. они «химически эквивалентны». Во-вторых, все протоны связаны как с бором, так и с алюминием. Исходную широкую линию в протонном спектре можно интерпретировать как мультиплет из 24 линий от спин-спиновой связи с бором ($I=3/2$) и с алюми-

нием ($I=5/2$), причем компоненты этого мультиплета сильно уширены из-за квадрупольной релаксации ядра алюминия. В-третьих, каждое ядро бора связано с четырьмя эквивалентными протонами. Узкие линии в квинтете спектра ЯМР ^{11}B указывают на близкое к тетраэдрическому расположению протонов вокруг атома бора. Эти выводы не приводят к однозначному подтверждению мостиковой модели боргидрида алюминия, предложенной на основании ИК- и электронографических исследований. В протонном спектре для такой структуры должны наблюдаться сигналы от двух типов протонов, в действительности же все протоны дают один общий сигнал. Это кажущееся противоречие можно устранить, если допустить, что идет динамический процесс, приводящий к обмену и усреднению мостиковых и концевых протонов во времени. Для выяснения механизма протонного обмена в $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ Огг и Рей⁸⁰ провели исследование ЯМР жидких образцов при температуре от -40 до $+60^\circ$. Были изучены спектры дейтерозамещенных боргидрида алюминия. Показано, что вид протонного спектра практически не изменяется с температурой. Дейтерирование приводит к уширению компонент квинтета в спектре ПМР, полученном при одновременном облучении ядра алюминия. Эти результаты привели авторов к выводу о неклассической природе протонного обмена в боргидриде алюминия (действует туннельный эффект)⁸⁰. Эти же исследователи показали, что при $+80^\circ$ происходит обратимая диссоциация $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ по схеме:



Для $\text{Al}_2\text{B}_4\text{H}_{18}$ предложена структура димера



В протонном спектре $\text{Al}_2\text{B}_4\text{H}_{18}$ наблюдается квинтет, в противоположность широкому сигналу для $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$. Предположено, что тонкая структура спектра обусловлена быстрым вращением BH_4 -группы, что нарушает спин-спиновое взаимодействие протонов с ядром алюминия. Широкий сигнал в протонном спектре $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ превращается в квинтет, если повышать температуру жидкого образца от -40 до 90° ; это превращение может иметь как обратимый, так и необратимый характер⁸¹. Наблюдаемые изменения авторы связывают с обменом между двумя возможными структурными моделями молекулы $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ — призматической и октаэдрической. Однако для подтверждения этого вывода необходимы исследования кинетики перехода из одной формы в другую, а также изучение каждой из этих форм в твердой фазе. Вильямс отмечает⁸², что наличие внутреннего обмена характерно не только для боргидрида алюминия, но и для многих гидридов бора и их комплексов с основаниями Льюиса. Наблюдаемую эквивалентность протонов объясняют таутомерным переходом в жидкой фазе между структурами с одиночной и двойной мостиковой связью через атомы водорода⁸²:

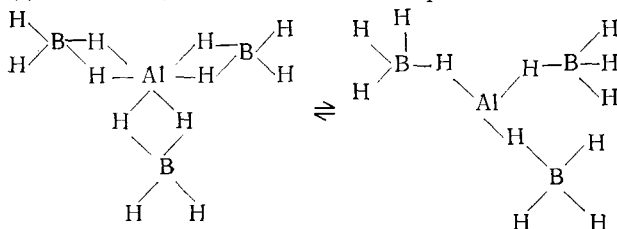


ТАБЛИЦА 4

Параметры спектров ЯМР ^1H и ^{11}B некоторых ковалентных боргидридов металлов

Соединение	δ ^{11}B	δ H	$J_{\text{B-H}}$	Ссылки на литературу
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	42,8	—	83,5	57
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	37	—1,50	86	83,84
$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$	34,6	—	84,2	57
$\text{CuBH}_4 \cdot \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	30	—	84	
$\text{Ti}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	23	—	—	57
$\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$	14,2	—2,85	90	85,86
$\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$	11,0	—1,58	90	85,86
$\text{Th}(\text{BH}_4)_4$	8,0	—	86,6	57
B_2H_6	—17,5	—3,92	135	76
		0,56	46	
$\text{UBH}_4(\text{C}_5\text{H}_5)_3$	—64,0	—74,23	86	87

В табл. 4 приведены результаты исследований некоторых ковалентных боргидридов металлов методом ЯМР.

Наблюдаемые различия в хим. сдвигах ^1H и ^{11}B можно объяснить, по-видимому, различием электронной структуры центральных атомов. Однако для всех этих соединений спектры ЯМР свидетельствуют об эквивалентности протонов. Исчезновение тонкой структуры в протонном спектре $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$, наблюдаемое при понижении температуры, авторы⁸⁸ объясняют замедлением внутримолекулярного обмена. Однако даже при самых низких температурах не удалось обеспечить локализации протонов. В работе⁸⁹ показано, что наблюдаемая температурная зависимость спектров боргидрида циркония и гафния обусловлена влиянием квадрупольной релаксации ядер бора на резонанс протонов, непосредственно связанных с этими атомами. В целом можно сказать, что исследования ковалентных боргидридов с мостиковыми связями методом ЯМР позволяют судить о характере связи BH_4 -группы с центральным атомом, а также о подвижности протонов. По-видимому, диборан является единственным представителем этого класса соединений, в протонном спектре которого наблюдаются сигналы отдельно от мостиковых и отдельно от концевых протонов.

В. КОВАЛЕНТНЫЕ БОРГИДРИДЫ, СОДЕРЖАЩИЕ КООРДИНАЦИОННУЮ СВЯЗЬ ТИПА $\text{M} - \text{L}$

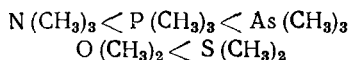
В табл. 5 приведены параметры спектров ЯМР комплексных соединений $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ с $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, $\text{O}(\text{CH}_3)_2$, $\text{S}(\text{CH}_3)_2$, $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, а также комплексов с гидридными производными $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$. В спектре ЯМР ^{11}B всех соединений наблюдается квинтет, указывающий, что с каждым атомом бора связаны четыре одинаковых протона и что в производных, содержащих две или больше боргидридных группы все атомы бора эквивалентны^{84, 90}. Присутствие четырех одинаковых протонов, связанных с бором, ограничивает число возможных структур, включающих мостиковые связи $\text{B}-\text{N}$ и $\text{Al}-\text{N}-\text{B}$. Протонный спектр боргидридной группы представляет собой широкий, неразрешенный сигнал, без ожидаемой тонкой структуры от спин-спинового взаимодействия протонов с бором и алюминием. Однако для некоторых соединений наблюдаются существенные отличия в форме линии поглощения гидридных протонов. Так, например, для комплексов с $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ спектр протонов боргидридной группы расщеплен на четыре линии вследствие спин-спинового взаимодействия с бором, а взаимодей-

ТАБЛИЦА 5

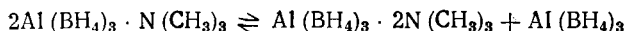
 Параметры спектров ЯМР ^1H и ^{11}B комплексных соединений боргидрида алюминия

Соединение	ЯМР ^{11}B		ЯМР ^1H				Ссылки на литературу
	δ ^{11}B	$J_{\text{B-H}}$	δ BH_4	δ CH_3	δ CH_2	$J_{\text{B-H}}$	
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3$	35,5	87	-0,63	-0,93	—	87	84
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_3$	35,6	88	-0,91	-0,97	—	87	84
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$	—	—	-0,70	-3,23	—	—	84
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$	—	—	-0,77	-1,85	—	—	84
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	35,7	85	-0,48	-1,23	-3,15	—	84
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	37,8	88	-0,73	-0,64	—	87	81, 84
$\text{Al}(\text{BH}_4)_2\text{H} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	38,2	85	—	—	—	—	90
$\text{AlH}_2\text{BH}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	38,4	85	—	—	—	—	90
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BH}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	39,4	85	0,08	-2,40	—	84	91
				0,91	0,10		

ствие с алюминием не обнаруживается ⁸⁴. Отмечалось, что в протонном спектре комплекса $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ наблюдается мультиплет из двенадцати линий, который обусловлен взаимодействием протонов и с бором и с алюминием, причем $J_{\text{B-H}} \approx 2J_{\text{Al-H}}$ ^{83, 84}. В спектре ЯМР ^{27}Al этого соединения также имеется расщепление. Наблюдаемые различия в протонных спектрах указанных соединений можно, по-видимому, объяснить влиянием квадрупольной релаксации ядра алюминия. Очевидно, что в комплексе с $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ градиент электрического поля у ядра ^{27}Al меньше, а скорость релаксации этого ядра в соединениях с $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ значительно выше, чем во всех других рассмотренных комплексах. Таким образом, используя информацию о форме линий поглощения в спектрах ЯМР, комплексы типа $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{L}$ можно расположить по степени увеличения асимметрии электронного окружения ядра алюминия в следующем порядке:



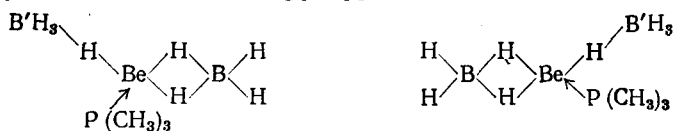
При повышенных температурах в протонном спектре $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ наблюдается расщепление сигнала от аминных протонов ⁹², что связано либо с разной ориентацией лиганда в комплексе, либо с существованием равновесия:



Если принять, что существует равновесие между комплексами состава 1:1 и 1:2, то синглет при -60° можно связать с недиссоциированной формой, а два сигнала при $+60^\circ$ — с существованием двух равновесных форм комплекса. При понижении температуры происходит уширение компонент мультиплета боргидридных протонов, которое авторы ⁸⁸ объясняют замедлением протонного обмена. Однако подобные спектральные изменения можно отнести и за счет влияния квадрупольной релаксации ЯМР бора и алюминия.

Из комплексных соединений боргидрида алюминия с аммиаком методом ЯМР исследовано соединение с эмпирической формулой $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 6\text{NH}_3$. В протонном спектре этого вещества в аммиаке наблюдается ⁹³ единственный квартет, характерный для BH_4^- . Этот спектр, по-видимому, лучше всего согласуется с ионным строением $[\text{Al}(\text{NH}_3)_6]^{3+}(\text{BH}_4)_3^-$. Однако изучение спектров ЯМР ^{11}B приводит к другой возможной структуре ^{94, 95} $\text{AlH}_2(\text{NH}_3)_4^+ \text{BH}_2(\text{NH}_3)_2^+ (\text{BH}_4)^-$. Струк-

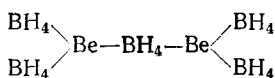
туру этого соединения еще предстоит установить. Комплексные соединения бериллия $\text{Be}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{L}$, где $\text{L} = \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, также изучены методом ЯМР⁹⁶. Для всех этих соединений в спектрах магнитного резонанса наблюдается эквивалентность как протонов, так и атомов бора. На основании ИК-спектров⁹⁷ для $\text{Be}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3$ предложены следующие возможные структуры:



Однако в спектре ЯМР ^{11}B этого соединения наблюдается единственный квинтет (1:4:6:4:1), что указывает на эквивалентность как атомов H, так и атомов ^{11}B . Авторы считают, что указанные выше формы могут быстро переходить друг в друга, так что наблюдается усреднение сигналов от атомов B и B'. Рассмотренные примеры показывают, что наличие протонного обмена характерно не только для свободных боргидридов металлов, но и для их нейтральных комплексов.

VI. СМЕШАННЫЕ ГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ

Метод ЯМР получил широкое применение для исследования продуктов различных обменных реакций. Так, например, изучение спектров ЯМР ^1H и ^{11}B продуктов реакции солей лития с боргидридом алюминия позволило установить^{57, 93, 94}, что образуется комплексный анион $[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]^-$. В спектре ЯМР ^{11}B этого аниона наблюдается квинтет (1:4:6:4:1), в протонном спектре — широкий, неразрешенный сигнал. ИК-спектры указывают на мостиковую структуру, а спектры ЯМР — на эквивалентность всех протонов. По-видимому, как и в случае $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, в анионе $[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]^-$ имеет место протонный обмен. Сообщалось⁹⁸ об образовании двух комплексных анионов бериллия $\text{Be}(\text{BH}_4)_3^-$ и $\text{Be}_2(\text{BH}_4)_5^-$. Для $\text{Be}_2(\text{BH}_4)_5^-$ предложена структура с формально трехкоординационным атомом бериллия:



Спектры ЯМР ^{11}B указывают на эквивалентность всех боргидридных групп. В табл. 6 приведены параметры спектров ЯМР некоторых сме-

ТАБЛИЦА 6

Параметры спектров ЯМР ^{11}B некоторых смешанных гидридов

Соединение	Растворитель	$\delta^{11}\text{B}$	$J_{\text{B-H}}$	Ссылки на литературу
$\text{LiTh}(\text{BH}_4)_5$	Эфир	13,4	84,5	100
$\text{LiZr}(\text{BH}_4)_5$	Эфир	13,5	86	100
$\text{LiHf}(\text{BH}_4)_5$	Эфир	15,4	86	100
$[(\text{C}_{18}\text{H}_{17})_3\text{NC}_3\text{H}_7][\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$	Бензол	33,1	79	98
$[(\text{C}_{18}\text{H}_{17})_3\text{NC}_3\text{H}_7][\text{Be}(\text{BH}_4)_3]$	Бензол	34,7	80	98
$[(\text{C}_{18}\text{H}_{17})_3\text{NC}_3\text{H}_7][\text{Be}_2(\text{BH}_4)_5]$	Бензол	35,1	83	98
$\text{LiZn}(\text{BH}_4)_3$	Эфир	42,3	84,5	101

шанных гидридов. Различие химических сдвигов ^{11}B в указанных соединениях обусловлено электронной структурой центрального атома, однако все спектры выявляют эквивалентность протонов⁹⁹.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Pople, Proc. Roy. Soc., 239, 541 (1957).
2. А. Керрингтон, Э. Мак-Леллан, Магнитный резонанс и его применение в химии, «Мир», М., 1970.
3. Дж. Поппл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, М., 1970.
4. Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, «Мир», М., т. 1, 1968; т. 2, 1969.
5. Р. Драго, Физические методы в неорганической химии, «Мир», М., 1967.
6. E. H. A. Rammes, Org. Magn. Res., 2, 209 (1970).
7. E. L. Muttarties, W. D. Philips, в сб. Adv. in Inorg. Chem. and radiochem. 1962, т. 4, 231.
8. W. G. Heinderson, E. F. Mooney, Ann. Rev. of NMR Spektrosc., 2, 123 (1969).
9. P. A. J. Jones, Там же, 1, 1 (1968).
10. J. F. Nixon, A. Pidcock, Там же, 2, 345 (1969).
11. R. A. G. Jones, Там же, 1, 17 (1968).
12. J. Ronayne, L. H. Williams, Там же, 2, 83 (1969).
13. В. А. Щербakov, в сб. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, «Химия», 1964.
14. A. Fratiello, T. P. Onak, R. E. Schuster, J. Am. Chem. Soc., 90, 1194 (1968).
15. D. E. Young, G. E. McAchran, Там же, 81, 4496 (1955).
16. W. D. Phillips, H. C. Miller, E. L. Muttarties, Там же, 81, 2135 (1955).
17. G. Jugie, J. P. Laussag, Bull. Soc. chim. France, 1965, 2136.
18. E. S. Gore, D. J. Blears, S. S. Daniluk, Canad. J. Chem., 43, 2135 (1965).
19. J. F. Deters, P. A. McCusker, R. C. Pilger, J. Am. Chem. Soc., 90, 4583 (1968).
20. J. M. Miller, M. Oniszczuk, Canad. J. Chem., 42, 1518 (1964).
21. G. W. Heitsch, Inorg. Chem., 4, 1019 (1965).
22. J. L. Laurent, J. P. Laurent, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 3565.
23. T. D. Coyle, F. G. A. Stoune, J. Am. Chem. Soc., 83, 4138 (1961).
24. T. D. Coyle, F. G. A. Stoune, в сб. Progress in Boron Chemistry, Oxford, 1964, т. 1, стр. 83.
25. H. Noth, H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 99, 1049 (1966).
26. D. F. Geines, R. Schaeffer, J. Am. Chem. Soc., 86, 1505 (1964).
27. J. N. G. Faulks, N. N. Greenwood, J. H. Morris, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 329 (1967).
28. P. N. Gates, E. J. McLauchlan, E. E. Mooney, Spectrochem. acta, 21, 1445 (1965).
29. G. Jugie, J. P. Laurent, Bull. Soc. chim. France, 1970, 838.
30. R. W. Rudolpf, R. W. Parry, C. F. Farran, Inorg. Chem., 5, 723 (1966).
31. R. W. Rudolpf, R. W. Parry, J. Am. Chem. Soc., 89, 1621 (1967).
32. J. N. Shoolery, Disc. Faraday Soc., 19, 215 (1955).
33. J. Devis, J. Chem. Soc., 1971, 2094.
34. E. F. Mooney, B. S. Thornhill, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2225 (1966).
35. J. G. Verkade, R. W. King, C. W. Heitsch, Inorg. Chem., 3, 884 (1964).
36. M. Schmidt, H. D. Block, Chem. Ber., 103, 3705 (1970).
37. H. C. Brown, R. R. Holmes, J. Am. Chem. Soc., 78, 2173 (1956).
38. H. C. Brown, L. Domash, Там же, 78, 5384 (1956).
39. N. A. Graham, F. G. A. Stoune, J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 164 (1956).
40. B. P. Dailey, J. N. Shoolery, J. Am. Chem. Soc., 77, 3974 (1956).
41. J. N. Shoolery, J. Chem. Phys., 21, 1899 (1953).
42. P. J. Narashimahn, M. T. Rogers, J. Am. Chem. Soc., 82, 5983 (1961).
43. J. R. Cavanaugh, B. P. Dailey, J. Chem. Phys., 34, 1099 (1961).
44. R. A. Craig, R. F. Richards, Trans. Faraday Soc., 59, 1962 (1963).
45. D. Moy, J. P. Oliver, M. T. Emerson, J. Am. Chem. Soc., 86, 371 (1964).
46. Y. Takashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1001 (1967).
47. R. Dautel, W. Zeil, Ztschr. Electrochem., 62, 1139 (1958).
48. F. M. Peters, B. Baktocha, A. J. Billho, Canad. J. Chem., 41, 1061 (1963).
49. J. K. Ruff, J. Am. Chem. Soc., 82, 2141 (1960).
50. J. Hendriker, C. W. Heitsch, J. Phys. Chem., 71, 2863 (1960).
51. D. L. Smidt, E. F. Flagg, Inorg. Chem., 6, 1262 (1967).
52. J. P. Laussag, J.-P. Laurent, J. Chim. Phys., 70, 417 (1973).
53. W. Marconi, A. Mazzei, S. Cucinella, M. Greco, Gaz. chim. ital., 6, 897 (1965).
54. R. A. Kover, E. C. Asby, Inorg. Chem., 10, 893 (1971).
55. E. F. Flagg, D. L. Smidt, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 2329 (1969).
56. T. P. Onak, H. Landesmann, P. F. Williams, I. S. Shapiro, J. Phys. Chem., 63, 1533 (1959).
57. M. Ehemann, H. Noth, G. Schmidt-Sundoff, Ztschr. anorg. allg. Chem., 394, 33 (1972).
58. R. A. Ogg, J. Chem. Phys., 22, 1933 (1954).

59. T. P. Onak, H. Landesmann, R. F. Williams, I. S. Shapiro, J. Am. Chem. Soc., 83, 2584 (1961).
60. P. T. Ford, R. F. Richaed, Disc. Faraday Soc., 1955, 215.
61. R. A. Ogg, Там же, 1954, 231.
62. K. Hedberg, Y. Schomaker, J. Am. Chem. Soc., 73, 1532 (1951).
63. W. C. Price, J. Chem. Phys., 16, 894 (1948).
64. J. Kelly, J. Ray, R. A. Ogg, Phys. Rev., 94, 767 (1954).
65. R. Schaeffer, в сб. Progress in Boron Chemistry, Oxford, 1964, т. 1, 417.
66. T. C. Farrar, R. B. Johannenson, T. D. Coyle, J. Chem. Phys., 48, 281 (1968).
67. D. F. Geines, R. Schaeffer, F. N. Tebbe, Там же, 67, 1937 (1963).
68. C. W. Kern, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 37, 275 (1962).
69. D. F. Gaines, Inorg. Chem., 2, 523 (1963).
70. T. P. Onak, J. Shapiro, J. Chem. Phys., 32, 952 (1960).
71. S. G. Shor, C. W. Hicham, J. D. Cowles, J. Am. Chem. Soc., 87, 2755 (1965).
72. B. J. Duke, O. W. Howarth, J. G. Kenworthy, Nature, 202, 811 (1964).
73. V. D. Aftandilian, H. C. Miller, E. L. Mutterties, J. Am. Chem. Soc., 83, 2471 (1961).
74. R. F. Williams, H. D. Fischer, C. O. Wilson, J. Phys. Chem., 64, 1583 (1960).
75. H. L. Linder, J. Am. Chem. Soc., 88, 1830 (1966).
76. J. B. Leach, J. Magn. Res., 61, 74 (1972).
77. E. G. Weiss, J. Am. Chem. Soc., 84, 3840 (1972).
78. S. H. Bauer, Там же, 72, 622 (1950).
79. W. C. Price, J. Chem. Phys., 17, 1044 (1949).
80. R. A. Ogg, J. D. Ray, Disc. Faraday Soc., 19, 215 (1955).
81. P. C. Maybery, J. E. Ahnell, Inorg. Chem., 6, 1268 (1967).
82. R. E. Williams, J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 198 (1961).
83. P. C. Lauterbur, R. C. Hopkins, R. W. King, O. V. Ziebarth, Inorg. Chem., 7, 1025 (1968).
84. P. H. Bird, M. G. H. Wallbridge, J. Chem. Soc., 1965, 3923.
85. M. Noth, E. Wiberg, L. P. Winter, Ztschr. anorg. allg. Chem., 386 1 (1971).
86. В. В. Волков, К. Л. Соболев, Ж. структ. химии, 8, 461 (1961).
87. R. Ammon, B. Kanellakopylos, J. Organometal. Chem., 25, C1 (1970).
88. N. L. Bailey, P. H. Bird, N. Davis, M. G. H. Wallbridge, J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 3116 (1970).
89. T. Marks, L. A. Shimp, J. Am. Chem. Soc., 94, 1542 (1972).
90. J. K. Ruff, Inorg. Chem., 2, 515 (1963).
91. N. Davis, C. A. Smith, M. G. H. Wallbridge, J. Chem. Soc., 1970, 342.
92. N. Davis, P. H. Bird, M. G. H. Wallbridge, Там же, 1968, 2269.
93. P. H. Bird, M. G. H. Wallbridge, Там же, 1967, 664.
94. P. C. Maybery, J. C. Davis, R. A. Patz, Inorg. Chem., 8, 160 (1969).
95. B. D. James, R. K. Nanda, M. G. H. Wallbridge, J. Chem. Soc., 1966, 182.
96. L. Banford, Там же, 1964, 5591.
97. M. Grace, H. Beall, C. H. Bushweller, Chem. Communs., 1970, 701.
98. M. Noth, M. Ehemann, Там же, 1967, 685.
99. M. Ehemann, M. Noth, Там же, 1965, 862.
100. M. Ehemann, Ztschr. anorg. allg. Chem., 386, 87 (1971).
101. M. Noth, E. Wiberg, L. P. Winter, Там же, 370, 216 (1969).

Ин-т новых химических
проблем АН СССР