

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Т. С. КУРТИКЯН

Поступило 2 VII 1980

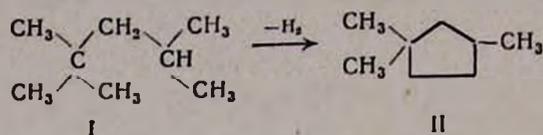
Творческий почерк известного специалиста в области спектроскопии молекул, заведующего лабораторией молекулярной спектроскопии Института элементоорганических соединений АН СССР, доктора химических наук профессора Вилена Тачатовича Алексаняна отличается необычайной широтой научных интересов, лежащих подчас в весьма далеких друг от друга областях оптической спектроскопии. Теория колебательно-вращательного взаимодействия, теория интенсивностей в спектрах ИК поглощения многоатомных молекул, колебательная и электронная спектроскопия металлоорганических соединений в связи с их строением, низкотемпературная матричная спектроскопия, малые циклы и т. д.— вот неполный перечень того круга направлений, в которых плодотворно протекает научная деятельность В. Т. Алексаняна.

В связи с такой многогранностью научных интересов было целесообразно преподнести материал в виде циклов работ, несмотря на то, что в ряде случаев между ними прослеживалась органическая взаимосвязь, продиктованная логикой научного творчества. Не претендуя на полноту охвата всего материала, надеемся, однако, что в настоящем обзоре основные направления исследований Алексаняна освещены в достаточной мере.

Разработка методов анализа углеводородного состава продуктов переработки нефти, каталитических превращений углеводородов и определения характеристичности их колебаний

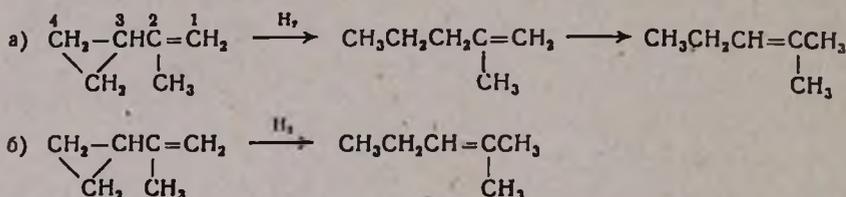
В работах этого цикла метод комбинационного рассеяния света (КР) был успешно применен для анализа углеводородного состава нефти разных месторождений СССР. Анализ их велся комбинированным методом, сочетающим измерения частот и интенсивностей линий КР с предварительным максимальным упрощением состава фракций химическими методами. Работы этого направления [1—4], руководимые академиками Ландсбергом и Казанским, имели исключительное практическое значение.

В процессе разделения углеводородов были обнаружены многие ранее неизвестные каталитические превращения. При прохождении над платинированным углем *n*-гептан претерпевал превращения. Анализ спектра КР катализатора указывал на присутствие в нем, наряду с 20—30% не претерпевшего изменений *n*-гептана, *транс*-1,2-диметилциклопентана и 3-метилгексана [5]. В аналогичных условиях *n*-октан циклизовался, давая *n*-пропил и *транс*-1-метил-2-этилциклопентан [5, 6]. Каталитическое превращение изооктана носило более избирательный характер. При 3-кратном прохождении I над платинированным углем



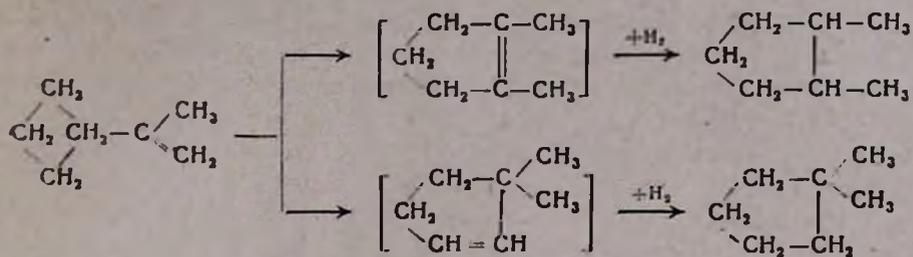
образовалось 65% 1,1,3-триметилциклопентана (II) [7].

Также в присутствии платинированного угля было проведено гидрирование изопропенилциклопропана [8]. Исследование каталитического превращения изопропенилциклопропана в 2-метилпентан посредством изучения промежуточных продуктов методом КР позволило остановить выбор из возможных механизмов гидрирования а) и б) на механизме а).

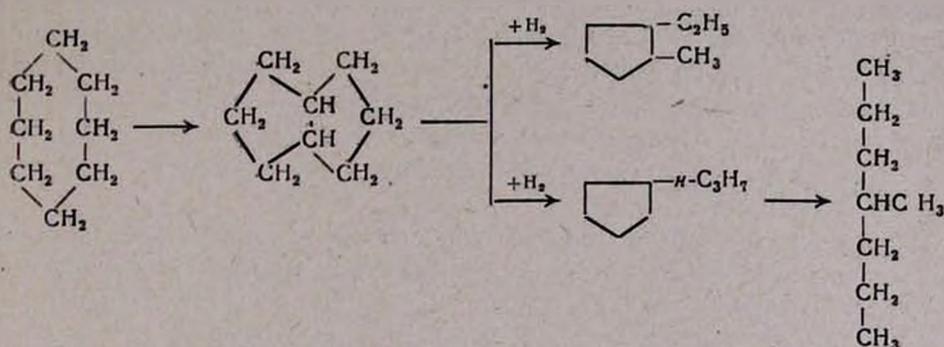


В первом из механизмов присоединение водорода происходит в положение 3,4 с последующей частичной изомеризацией образовавшегося 2-метил-1-пентена в 2-метил-2-пентена, тогда как во втором происходит непосредственное присоединение водорода в положение 1,4. Тот факт, что изопропилциклопропан при гидрировании изопропенилциклопропана не образовывался, указывал на большую легкость присоединения водорода к трехчленному циклу, чем к двойной связи. По-видимому, действительно проявлялось предсказываемое теорией [9] сопряжение двойной связи с трехчленным циклом, ослабляющее С—С-связь цикла, лежащую рядом с заместителем. Как мы увидим далее, последующими работами Александрия наличие такого сопряжения было твердо установлено.

К другому интересному каталитическому превращению надо отнести изомеризацию изопропенилциклобутана в условиях адсорбционного хроматографического анализа [10]. После контакта с силикагелем при комнатной температуре нацело происходила изомеризация изопропенилциклобутана с расширением цикла до пятичленного. Исследование спектров КР гидрированного продукта изомеризации показало, что он представляет собой смесь 1,2- и 1,1-диметилциклопентанов.

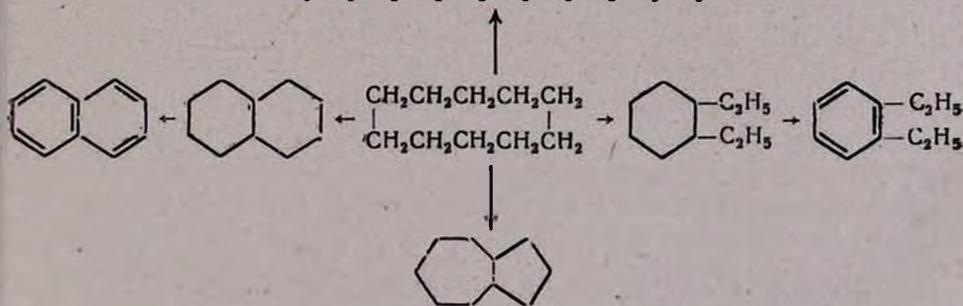
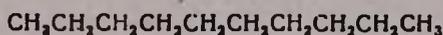


В работе [11] были исследованы превращения циклооктана на платинированном угле при 310° в отсутствие и в присутствии водорода. В отсутствие водорода основным продуктом реакции был *цис*-бицикло-(0, 3, 3)-октан (*цис*-пенталан), составлявший $\sim 51\%$ от веса катализата. В заметных количествах были найдены также *транс*-1-метил-2-этилциклопентан ($\sim 23\%$) и *n*-пропилциклопентан ($\sim 20\%$), в меньшем количестве ($\sim 6\%$) образовался 4-метилгептан. Было показано, что превращения идут согласно схеме



В присутствии водорода получаются те же соединения, но в иных количествах.

На том же катализаторе циклодекан претерпевает следующие превращения [12].



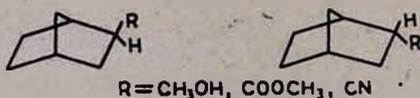
Принципиальное значение имело присутствие в катализате *n*-декана, т. к. он мог образоваться лишь путем разрыва десятичленного кольца, а такой гидрогенолиз ранее был известен только для колец, имеющих не более пяти углеродных атомов в цикле.

Исследованию каталитических превращений были посвящены также работы по изомеризации этилциклопропана на силикагеле [13], дегидратации диметилциклопентилкарбинола в присутствии серной кислоты [14], полимеризации этилена [15] и др. [16].

Ряд работ был посвящен исследованию спектров КР продуктов превращений углеводородов при высоких давлениях [17—19].

В изложенных работах основным методом анализа являлся метод комбинационного рассеяния света. При этом для успешного решения проблемы анализа углеводородного состава необходимо было изучить явления характеристичности в спектрах КР углеводородов в связи с их строением. Для этого были измерены спектры КР примерно трех сотен углеводородов разных гомологических рядов. Это дало возможность выявить характерные особенности спектров КР ароматических углеводородов и их алкилпроизводных [20—22], конденсированных ароматических систем [22, 23], непредельных циклических углеводородов [24, 25]. Были выделены частоты, характеризующие фрагментарное строение моно- и бициклических углеводородов—размеры циклов, *цис-транс*-изомерия, *эндо-экзо*-изомерия и т. д. [4, 26—36]. Так, в серии работ [29, 32—35] посвященных исследованию КР спектров стереоизомеров различных диалкилциклогексанов, надежно установлены спектральные признаки *цис-транс*-изомеров, связанные с присутствием, либо отсутствием в молекуле аксиально расположенного алкильного заместителя в кольце.

В работе [37] были найдены особенности спектров, позволяющие различать *эндо*- и *экзо*-изомеры 2-замещенных производных бицикло-(2, 2, 1)-гептана.



Определены были также частоты, характерные для бициклической системы и заместителей. Проведен полный теоретический расчет колебаний бутатриена—простейшего триенового углеводорода с кумулированными двойными связями, что дало возможность переотнести некоторые колебания типа симметрии V_{1g} и V_{2g} [38].

На этой серии работ, имеющих важное значение для проблемы спектр-структура в целом, детальнее останавливаться не будем. Отметим только, что полученные результаты были впоследствии обобщены в виде монографии (совместно со Стериным и Жижиным) [39].

Исследования сопряжения трехчленного цикла с кратной связью, ароматической и простой

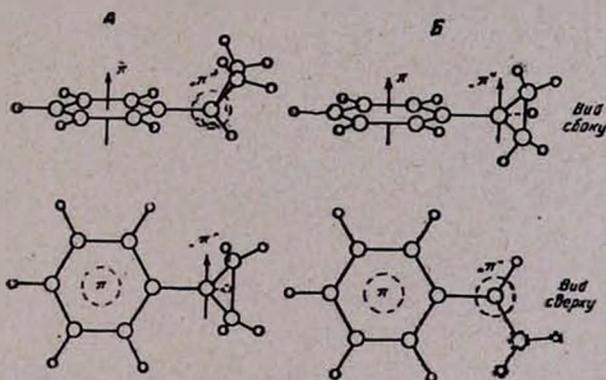
К началу 50-х годов стало известно, что соединения с трехчленными циклами, формально насыщенные, по многим химическим и физическим свойствам напоминают ненасыщенные.

В связи с этим представляло интерес выяснить, способны ли такие соединения к сопряжению с ненасыщенными системами. При исследовании спектров КР углеводородов, в которых циклопропановое кольцо находится по соседству с двойной связью или фенильным ядром, было обнаружено [27] аномальное усиление некоторых линий трехчленного кольца и ненасыщенных групп по сравнению с алкилциклопропанами, алкенами и алкилбензолами.

Эффект такого рода, но более ярко выраженный, хорошо известен для сопряженных систем. По аналогии наблюдаемое явление было приписано сопряжению циклопропанового кольца с двойной связью, простой и ароматической.

Если такое сопряжение имело место, то, очевидно, как и в классических сопряженных системах, оно должно было зависеть от взаимной ориентации ненасыщенных групп. В последующих работах [40—42] действительно было показано, что величина эффекта сопряжения зависит от взаимной ориентации трехчленного цикла и ненасыщенных групп.

В [40] были впервые разделены на изомеры 1,2-дифенилциклопропан (*цис* и *транс*) и 1-фенил-2-циклопропилциклопропан (*цис* и *транс*). Модельные расчеты показывали, что для различных стереоизомеров из-за возникающих стерических препятствий выгодны разные ориентации (А и Б) фенильного и циклопропильного колец.



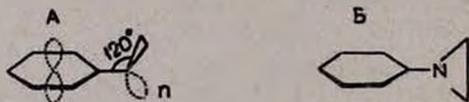
Исследование КР спектров этих соединений показало, что эффект резкого усиления интегральных интенсивностей некоторых линий бензольного и циклопропанового колец значительно сильнее выражен у высококипящих изомеров, к которым была отнесена *транс*-структура [42]. При этом стерически выгоднее ориентация Б. В *цис*-изомерах, в которых эффект выражен значительно слабее, наиболее благоприятные для сопряжения взаимные ориентации циклопропильного и фенильного колец (Б) не могут быть реализованы из-за стерических препятствий.

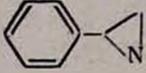
Был измерен также спектр 1,1-дифенилциклопропана, в котором в силу стерических препятствий возможно лишь расположение (А) фенильного и циклопропанового колец. Как и ожидалось, эффект в этом случае был выражен значительно слабее.

Установление наиболее благоприятных для сопряжения конформаций вышеуказанных систем позволило косвенно определить ориентацию π -электронного облака трехчленного кольца и, тем самым, подтвердить высказанные по этому поводу теоретические предположения [9], согласно которым, π -электронное облако ориентировано в плоскости цикла, перпендикулярно плоскости метиленовых групп. Выполненное впоследствии электронографическое исследование структуры фенилциклопропана [43] полностью подтвердило выводы о конформации этого соединения, сделанные ранее по спектроскопическим данным. Подтвердились также конфигурации стереоизомерных 1,2-дифенилциклопропанов, приписанные им на основании спектроскопических исследований [44].

Аналогия трехчленного цикла с двойной связью была также продемонстрирована его способностью образовывать донорно-акцепторные комплексы с галогенами—характерным свойством соединений с двойными связями. Исследование взаимодействия циклопропана с молекулярным хлором при низких температурах методами ИК [45] и КР спектроскопии [46] позволило установить образование донорно-акцепторного комплекса в твердой [45] и жидкой фазах [47]. Был определен стехиометрический состав образуемого комплекса в жидкой фазе (1:1) и вычислена энтальпия его образования ($\Delta H=0,5$ ккал/моль). Как было показано в [48], аналогичное взаимодействие молекулярного хлора с окисными циклами носит иной характер и осуществляется, по-видимому, за счет неподеленной пары электронов гетероатома цикла.

Спектроскопическое исследование N-фенилзамещенного этиленимина [49] привело к выводу, что сопряжение в этом соединении осуществляется за счет неподеленной пары электронов атома азота, так что реализуется ориентация А фенильного и этилениминного колец.



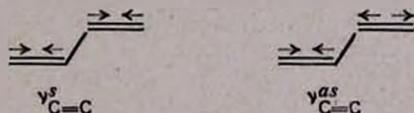
В отличие от него в соединении  осуществляется ориентация Б.

Замена одной из групп X в CX_4 на более электроотрицательную группу Y, согласно существующим представлениям, приводит к увеличению p -характера связи C-Y и s -характера связи C-X. Следовательно, можно было ожидать, что замена атомов водорода циклопропанового кольца на электроотрицательные заместители приведет к ослаблению p -характера молекулярных орбиталей цикла, т. е. к ослаблению его ненасыщенности. Исследование КР спектров алкил- и алкенилпроизводных 1,1-дихлорциклопропана показало [50], что влияние атомов хлора на сопряжение трехчленного цикла с двойной связью или фенильной группой невелико, т. е. замещение атомов водорода трехчленного кольца мало влияет на степень его ненасыщенности.

Наличие в соединении  по соседству с трехчленным циклом системы двойных связей циклопентадиенового кольца позволяло предположить у этого соединения ряд интересных свойств. В такой системе можно было ожидать и сопряжения своеобразного π -облака трехчленного цикла с двойными связями, и образования квазиароматической системы в том случае, если это облако способно замыкать систему π -электронов пятичленного кольца. Для сравнения были изучены также спектры  [51]. Интенсивности линий КР оказались примерно одинаковыми для обоих соединений, исходя из чего нельзя было, однако, сделать вывод об отсутствии сопряжения в первом из указанных соединений. Дело в том, что два эффекта, которые могли иметь место в этом соединении — сопряжение двойных связей с трехчленным циклом и усиление ароматических свойств должны были оказывать противоположное влияние на интенсивность линий КР.

Спектроскопические исследования закономерностей сопряжения в алифатических, алициклических и гетероциклических системах

Одна из главных особенностей колебательных спектров сопряженных диеновых систем — наличие в области валентных колебаний $\nu_{C=C}$ двух полос поглощения, соответствующих синфазным $\nu_{C=C}^s$



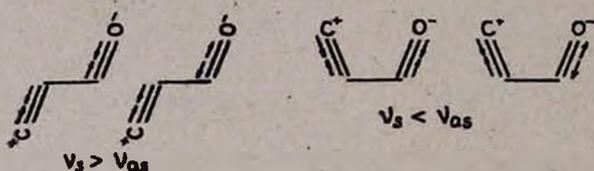
и антифазным колебаниям двойных связей $\nu_{C=C}^{as}$. Для сопряженных систем интенсивность линий синфазного колебания двойных связей в спектрах КР всегда значительно выше, чем линий антифазного колебания. Эта закономерность носит, по-видимому, общий характер и связана с большей величиной производной тензора поляризуемости по нормальной координате $\partial\alpha/\partial Q_i$ в случае синфазных колебаний. Обычно частота синфазного колебания $\nu_{C=C}^s$ выше частоты антифазного колебания $\nu_{C=C}^{as}$. Однако, как показали исследования спектров КР целого ряда сопряженных диенов, есть много исключений из этого правила [52—55]. Оказалось, например, что в циклических системах $\nu_{C=C}^s < \nu_{C=C}^{as}$ [52, 55]. Такие же аномалии были обнаружены в спектрах некоторых алифатических сопряженных диенов [53, 54, 56].

В перечисленных выше работах было твердо установлено, что порядок расположения по частотам $\nu_{C=C}^s$ и $\nu_{C=C}^{as}$ зависит от взаимного *s-цис*, либо *s-транс* расположения двойных связей. Элементарные расчеты показывали, что *s-цис*-конфигурация двойных связей в 2-трет.бутилбутадиене стерически более выгодна, чем *s-транс*-конфигурация. На опыте наблюдается обращение $\nu_{C=C}^s$ и $\nu_{C=C}^{as}$. Другим примером мо-

жет служить молекула 2,4-диметил-1,3-пентадиена, существующая при комнатной температуре в виде смеси поворотных изомеров [53]. При понижении температуры *s-транс*-форма полностью исчезала, а в оставшейся *s-цис*-форме, как убедительно было показано измерениями частот, интенсивностей и степеней деполяризации линий КР, порядок $\nu_{C=C}^s$ и $\nu_{C=C}^{as}$ также обращен.

Это явление распространяется и на α,β -ненасыщенные кетоны с *s-цис* расположением кратных связей. Для большинства систем α,β -ненасыщенных кетонов с открытыми цепями и закрепленной *s-транс*-конфигурацией двойных связей характерной чертой является возрастание интенсивностей линий $C=C$ и $C=O$ связей, причем $C=O$ в большей степени. Однако в спектре КР окиси мезитила, например, интенсивность линии, относимой к $\nu_{C=C}$, значительно выше, чем у других сопряженных кетонов. В ИК спектрах окиси мезитила в отличие от большинства α,β -ненасыщенных кетонов полоса, относимая к $\nu_{C=O}$, слабее полосы $\nu_{C=C}$.

Все эти аномалии связаны со следующим. В принципе, разделение полос таких систем на $\nu_{C=C}$ и $\nu_{C=O}$ неправомерно. Благодаря сильному взаимодействию валентные колебания $C=C$ и $C=O$ связаны, и в спектрах, как и в случае сопряженных диенов, на деле наблюдаются частоты их синфазного и антифазного колебаний ν_s и ν_{as} .



В ИК спектрах *s-транс*-систем интенсивна полоса ν_s . Изменение дипольного момента системы при таком колебании будет наибольшим. Для того, чтобы объяснить факт обращения интенсивностей в спектрах α,β -ненасыщенных кетонов с *s-цис*-конфигурацией связей $C=C$ и $C=O$, можно предположить, что здесь, также как в [52—54], обращен порядок частот колебаний: синфазным является колебание низкой частоты [57]. При этом предположении удалось полностью интерпретировать имеющийся экспериментальный материал.

Обращение порядка $\nu_{C=C}^s$ и $\nu_{C=C}^{as}$ можно было бы объяснить, не прибегая к существенной перестройке всей системы силовых постоянных, если в систему силовых коэффициентов *s-цис*-диенов ввести значительный по величине и отрицательный по знаку коэффициент $K_{C=C, C=O}$ ($-(0,1-0,2)$) и, кроме того, несколько увеличить коэффициент $K_{C=C, C=C}$ [56]. Таким образом, было показано, что имеются значительные различия силового поля сопряженных диенов и олефинов с изолированными двойными связями, ярко проявляющиеся в колебательных спектрах. Хотя эффекты взаимодействия двойных связей (сопряжения) были обнаружены на примере *s-цис*-диенов, нет оснований считать, что

они не существенны и в диенах с *s-транс*-конфигурацией. При этом эффект сопряжения неодинаков при *s-цис* и *s-транс* расположении двойных связей, что, по-видимому, существенно для характеристики природы сопряжения как явления.

В работе [54] было исследовано влияние метильных заместителей на спектры ИК и КР ряда алифатических сопряженных диенов. Было обнаружено, что интенсивность линий валентных колебаний двойных связей растет с увеличением числа метильных заместителей, причем заместители на концах цепи сопряжения влияют на интенсивность сильнее. Метильное замещение усиливает также линию валентного колебания центральной углерод-углеродной связи.

Расчеты инвариантов тензора производной поляризуемости для колебаний двойных связей показывают, что с увеличением числа метильных заместителей растет также отношение осей эллипсоида $a_1 : a_2 (=a_3)$. Сравнение спектров ИК и КР показало, что для centrosymmetricных дисков соблюдается довольно строгий альтернативный запрет, т. е. колебания, активные в спектре КР, оказываются неактивными в ИК спектре, и наоборот.

Исследование колебательных спектров таких циклических систем как циклопентадиен и циклогептатриен [52, 55], наряду с отмеченной выше аномалией в порядке $\nu_{C=C}^s$ и $\nu_{C=C}^{as}$, выявило ряд особенностей, обусловленных, по-видимому, квазиароматическим характером этих углеводородов. Результаты работы [55] указали на значительные аномалии электронного строения молекулы циклопентадиена по сравнению с другими диенами и далеко идущее сходство с пятичленными гетероароматическими циклами, исследованиям колебательных спектров которых в творчестве Александяна уделено значительное место [58—65].

При исследовании колебательных спектров ряда алкилзамещенных фуранов, α -винилфурана и 1-метил-2-фурилциклопропана [56] было изучено поведение частот и интенсивностей линий валентных колебаний фуранового кольца в зависимости от числа и типа заместителей. Было установлено различие частот валентных колебаний α и β -связей C-H фуранового кольца.

В тех случаях, когда заместитель способен был вступать в сопряжение с фурановым кольцом, например, в 2-винилфуране, интенсивность линии синфазного колебания (аналога $\nu_{C=C}^s$ в фуране) резко возросла. Кроме того, значительно была повышена и интенсивность винильной группы. Интересно, что возрастание интенсивностей линий колебаний «двойных» связей фуранового кольца, хотя и в меньшей степени, наблюдалось и в том случае, когда заместителем являлось циклопропановое кольцо. Таким образом, и в этом случае трехчленный цикл проявлял свойства ненасыщенной системы.

Исследовались также колебательные спектры тиофена, селенофена и их дейтеропроизводных в кристаллическом, жидком и газообразном состояниях [61]. Были обсуждены плоские [62, 63] и неплоские [61] колебания этих систем; произведен расчет нормальных колебаний этих

молекул [64] и найдены коэффициенты силового поля для плоских и неплоских колебаний тиофена и селенофена, удовлетворяющие совокупности опытных данных.

Исследованиями колебательных спектров α - и β -производных фурана, тиофена и селенофена [60] установлена возможность определения положения заместителей в кольце по спектрам КР в области частот валентных колебаний С-Н связей. При помощи измерения ИК дихроизма монокристаллических пленок тиофена в поляризованном свете было произведено уточнение симметрии его кристаллической ячейки [65]. При обсуждении двух кристаллических структур симметрии D_{2h}^{18} и C_{2v}^{17} на основании поляризационных измерений был сделан выбор в пользу первой.

Работы этого направления дали богатый материал, выявляющий характерные черты спектров поглощения и рассеяния ароматических и гетероароматических циклов и основные факторы, определяющие их формирование. Попутно были получены и детально исследованы колебательные спектры многих простейших гетероциклов.

Работы по документации спектральных данных

В этом цикле работ решалась задача создания документации спектральных данных лабораторного типа с использованием щелевых перфокарт (десятирядных). В результате проведенных исследований (совместно с Институтом научной информации АН СССР) были решены следующие задачи: создан рациональный код для представления во фрагментарной форме структур исследуемых соединений [66, 67], разработана система представления спектральных данных с оптимизированным выбором информации [68] и подготовлена для издания первая серия щелевых перфокарт (1000 штук), охватывающая наиболее важные для спектроскопических приложений соединения. Была создана также перфокарта, предназначенная для личных библиотек спектроскописта [69].

Исследования в области теории колебательно-вращательного взаимодействия

Основная задача в этом цикле работ состояла в выяснении возможностей использования постоянных колебательно-вращательного взаимодействия для вычисления или уточнения расчетов силовых постоянных молекул [70]. Однако решение поставленной задачи потребовало проведения ряда дополнительных исследований.

Был усовершенствован аппарат теории колебательно-вращательного взаимодействия—метода контактных преобразований. Для диагонализации матрицы колебательно-вращательной энергии молекул применяется так называемая S-функция, которая ранее была найдена только для первого и второго контактных преобразований. S-функции для сле-

дующих преобразований оператора энергии не были известны. Отсутствовали также указания на общие методы их нахождения. В [71] была выведена формула для контактного преобразования оператора колебательно-вращательной энергии и предложен метод нахождения S -функций для диагонализации операторов, содержащих члены типа $(p^m q^n + q^m p^n)$ с произвольными m и n (p и q — операторы импульса и координаты). В качестве конкретного примера была получена формула для S -функций, необходимых для диагонализации произвольного члена возмущения в операторе колебательно-вращательной энергии двухатомной молекулы по колебательному квантовому числу, и вычислена колебательно-вращательная энергия двухатомной молекулы в четвертом приближении [72]. Было найдено также общее выражение для S -функций, необходимых для диагонализации оператора колебательно-вращательной энергии многоатомной молекулы по колебательному квантовому числу v_n в произвольном приближении [73].

Часть дважды преобразованного оператора колебательно-вращательной энергии H_R , соответствующая чисто вращательной энергии молекулы с учетом центробежных поправок второго и четвертого порядков, имеет вид

$$H_R = H_{R0} + H_{R2} + H_{R4} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} P_{\alpha}^2 + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} P_{\alpha} P_{\beta} P_{\gamma} P_{\delta} + \\ + \frac{1}{8} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta} E_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta} P_{\alpha} P_{\beta} P_{\gamma} P_{\delta} P_{\epsilon} P_{\eta}$$

где $\mu_{\alpha\alpha}$ ($\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$) — значения обратных главных моментов инерции, $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ и $E_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta}$ — центробежные постоянные, $P_{\alpha}, P_{\beta}, \dots$ — операторы проекций углового момента на главные оси инерции молекулы. В четвертом приближении теории возмущений $\mu_{\alpha\alpha}$ и $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ зависят от колебательных квантовых чисел, тогда как $E_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta}$ не зависят. Поправки H_{R2} к уровням жесткого волчка во втором приближении были вычислены другими авторами. Поправки же в четвертом приближении, т. е. вклады диагональных элементов H_{R4} и недиагональных элементов H_{R4} в энергию, не вычислялись. Предложен общий метод решения этой задачи для молекул типа симметричного волчка [74], а также проведены конкретные вычисления для частного случая молекул типа ZXY_3 и XY_3 , имеющих ось симметрии третьего порядка. Эти расчеты имели принципиальное значение, поскольку экспериментальные исследования вращательных спектров молекул определенно указывали на необходимость в ряде случаев учета поправок четвертого порядка, особенно для описания спектров в области переходов с высокими значениями вращательных квантовых чисел K и J .

Было получено важное соотношение, связывающее между собой постоянные центробежного растяжения и кориолисового взаимодействия многоатомных молекул. Оно имеет следующий вид:

$$\sum_{\alpha} \sum_{\gamma} (I_{\alpha\alpha}^e I_{\gamma\gamma}^e) \tau_{\alpha\gamma\alpha\gamma} = -4 \sum_l \lambda_l^{-1} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \zeta_{\alpha\beta}^{\alpha} \right\}$$

где $\tau_{\alpha\gamma\alpha\gamma}$ — постоянные центробежного растяжения; ζ_{ij}^{α} — постоянные кориолисового взаимодействия, $I_{\alpha\alpha}^e, I_{\gamma\gamma}^e$ — компоненты тензора инерции (α, β, γ — x, y, z). Соотношение верно для произвольной молекулы и не зависит явным образом от силового поля или от формы колебаний, а только от частот колебаний и моментов инерции [75].

Выведен ряд общих соотношений между τ -постоянными изотопозамещенных молекул для нескольких практически важных случаев (молекулы типа $AB_2(C_{2v}), AB_2(C_{3v}, D_{3h}), AB_4(T_d)$ и $AB_6(O_h)$) [70, 76]. Получен еще ряд важных соотношений, включающих постоянные колебательно-вращательного взаимодействия [77, 78].

Для определения силовых коэффициентов нелинейных трехатомных молекул широко привлекаются постоянные колебательно-вращательного взаимодействия и, в частности, постоянные центробежного растяжения (τ -постоянные). В работе [70] показано, что в отличие от частных производных силовых коэффициентов по вращательным постоянным σ , которые малы, те же производные по τ -постоянным исключительно велики, превышая на 5—6 порядков соответствующие частные производные по σ -постоянным. Вследствие этого силовые коэффициенты очень чувствительны к значениям τ -постоянных, что повышает требования к точности их определения. В работе определены силовые коэффициенты нелинейных трехатомных молекул AB_2 из τ -постоянных центробежного растяжения и вычислены силовые коэффициенты SO_2 с использованием τ -постоянных различных изотопозамещенных молекул.

Методами многомерной статистики определены условия применимости информации о постоянных колебательно-вращательного взаимодействия для расчетов силовых постоянных многоатомных молекул. Попутно исследованы границы применимости адиабатического приближения для расчетов спектроскопических постоянных колебательно-вращательного взаимодействия [79]. Показано, что для глубоких синглетных состояний (молекула HCl) поправки восьмого-десятого приближений теории возмущений все еще имеют смысл, т. е. применение адиабатического приближения в этих случаях все еще возможно.

Колебательная спектроскопия и строение малых циклов

Исследования в этой области посвящены изучению структуры колебательных спектров простейших соединений с трех- и четырехчленными циклами, как углеродными, так и содержащими разные гетероатомы (кислород, серу, азот, фосфор, кремний, германий и олово) с целью получения информации об особенностях строения малых циклов, роли электронных и кинематических эффектов в формировании их спектров, геометрии четырехчленных циклов и решения многих других вопросов.

Колебательные спектры соединений с трехчленными циклами издавна привлекали внимание исследователей вследствие необычных свойств этих соединений, делающих их во многих отношениях похожими на классические ненасыщенные системы.

Во многих работах были предложены отнесения для наблюдаемых спектральных переходов по симметрии и по форме. Однако, если отнесение частот основных колебаний по симметрии основано на экспериментальных критериях (поляризация линий КР, форма контуров в ИК спектре газа и др.), то отнесения по форме основаны в литературе главным образом на сопоставлении со спектрами родственных соединений. В случае циклопропана правомерность такого подхода по существу мало обоснована, поскольку речь идет о новой системе со своими индивидуальными свойствами.

В работе [80] была предпринята попытка разрешения противоречий в интерпретации спектров циклопропана, носящих общий характер для соединений с трехчленными циклами: отнесение по форме частот валентно-деформационного колебания кольца ($K(\delta)$) и симметричного вверного колебания CH_2 ($\beta_w(\text{CH}_2)$), отнесение по форме крутильных (β_T) и маятниковых (β_R) колебаний групп CH_2 и интерпретация симметричных и антисимметричных валентных колебаний CH_2 (ν_s и ν_{as} , соответственно). В работе убедительно показано, что к $\beta_w(\text{CH}_2)$ необходимо отнести сильные в ИКС полосы в области 1000 см^{-1} и выше, тогда как колебание $K(\delta)$, которому соответствует интенсивная линия в спектре КР, лежит в области ниже 950 см^{-1} . Здесь же рассмотрена возможность использования постоянных кориолисового взаимодействия в качестве критерия для выбора отнесения по форме колебаний β_T и β_R . Однако расчет показал, что в данном случае ζ -постоянные не чувствительны к выбору отнесения, а зависят лишь от степени смешанности колебаний β_T и β_R . Что касается ν_s и ν_{as} , в работе было строго доказано, что колебания с синфазным изменением координат q_{CH} лежат в области $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$, а с антифазным — $\sim 3100 \text{ см}^{-1}$.

Пользуясь зависимостью формы ИК полос поглощения от симметрий колебания и соотношения величин главных моментов инерции, были установлены истинные стехиометрические конфигурации изомерных диалкилциклопропанов [81]. Было найдено, что в соответствии с правилом Ауэрса-Скита нижекипящим являлся *транс*-изомер.

Проведено детальное исследование колебательных спектров молекул тирана [82], окиси этилена и окиси этилена- d_1 [83], сульфона тирана [84].

Долгое время принято было считать, что соединения с насыщенным четырехчленным углеводородным циклом и их простейшие гетероциклические аналоги имеют плоское строение цикла. Это убеждение естественным образом следовало из байеровской теории напряжений.

При исследовании колебательных спектров циклобутана и его дейтеропроизводных [85] обнаружен ряд доказательств неплоского строения циклобутанового кольца. Во-первых, в спектре монодейтероциклобу-

тана полоса ν_{C-D} была расщеплена на две компоненты примерно равной интенсивности, что могло быть обусловлено аксиальным и экваториальным расположением связи C-D. Во-вторых, в ИК спектре поглощения C_4H_8 для модели D_{4h} (плоское строение) разрешены лишь четыре колебания в области спектра ниже 1500 см^{-1} . В действительности наблюдалось значительно большее число полос поглощения. Существовало, что они наблюдались в спектре газа и поэтому не могли быть обусловлены нарушениями правил отбора из-за межмолекулярного взаимодействия. Наконец, и в спектре КР число линий было заведомо больше ожидаемого по правилам отбора для плоской конфигурации молекулы.

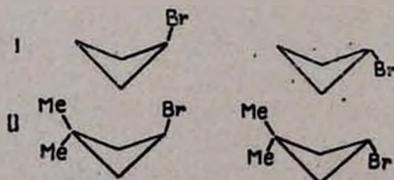
При исследовании силациклобутанового кольца также было обнаружено расщепление колебаний ν_{Si-H} и ν_{Si-D} . Вывод тот же: кольцо имеет неплоское строение [86].



Были исследованы также колебательные спектры соединений I, II и III [87]. Если кольца в этих соединениях плоские, то ввиду высокой симметрии молекулы (D_{2h}) в спектрах должен был действовать альтернативный запрет. Для неплоской модели кольца (C_{2v}) эти ограничения почти полностью снимались. Анализ спектров показал, что соединения II и III имеют неплоское строение цикла, соединение же I либо плоское, либо отклонения от плоской структуры очень незначительны.

Исходя из колебательных спектров, определены *цис*- и *транс*-изомерные формы стереоизомеров 1,3-диметилциклобутана. Вопреки правилу Ауэрса-Скита, лижеекипящим оказался *цис*-изомер. Вывод был сделан на основании температурной зависимости интенсивностей некоторых полос поглощения полностью симметричных колебаний одной из форм [88].

При переходе от бромциклобутана I к 1Br-3,3-диметилциклобутану II предполагалось, что в соединении II вследствие отталкивания заместителей в положении 1 и 3 величина барьера для плоской конформации кольца будет понижена [89]. Исследование температурной зависимости интенсивностей полос C-Br в аксиальном и экваториальном конформерах соединений I и II полностью подтвердили исходные предположения.



В [90] был проведен расчет силовых постоянных K_q (СН) метиленовых групп большого числа трех- и четырехчленных циклов, содержащих такие гетероатомы как кислород, сера, азот, фосфор и т. д. Результаты расчета показали, что силовые постоянные связи С-Н в трехчленных циклах значительно превосходят соответствующие значения в четырех-, пяти- и шестичленных циклах и близки к значениям K_q (СН) олефиновых соединений. Природа гетероатома, как оказалось, мало влияет на силовые постоянные метиленовых групп трехчленного цикла.

В работах этого цикла были изучены спектры ИК поглощения и КР более 200 соединений этого типа, обобщены закономерности поведения частот кольцевых колебаний и колебаний метиленовых групп в зависимости от размеров цикла и природы гетероатома, получены сведения о конформации ряда четырехчленных циклов. Важное значение имело установление роли кинематических факторов в формировании колебательных спектров этих соединений, что позволило элиминировать влияние этого источника сдвигов частот при исследовании электронных эффектов в спектрах.

Исследования механизмов релаксации в соединениях с нежесткими колебательными модами

Работы этого направления были инициированы открытием в 1970 г. в лаборатории молекулярной спектроскопии ИНЭОС аномально быстрой колебательной дезактивации возбужденных состояний с участием неплоской колебательной моды в циклобутане [91]. В области полосы маятниковых колебаний в ИК спектрах газообразного циклобутана была обнаружена структура с несколькими Q-ветвями, которым в спектре жидкости и кристалла соответствовала лишь одна полоса. Аналогичная структура была найдена и в спектрах циклобутана- d_1 с тем отличием, что число компонент было удвоено из-за конформационной изомерии. Найденные дополнительные Q-ветви в спектре газа были отнесены к переходам из возбужденных уровней неплоского колебания молекулы, а их исчезновение в спектре конденсированной фазы связывалось со значительно меньшим временем жизни возбужденных уровней неплоского колебания кольца по сравнению с другими колебательными уровнями.

Исследование этого интересного явления находится пока на сравнительно ранней стадии, многие его стороны пока недостаточно ясны. Получены следующие результаты. Показано, что явление сверхбыстрой колебательной релаксации проявляется во всех случаях, когда в молекуле наряду с жесткими, почти «гармоническими» модами присутствует по крайней мере одна нежесткая мода, характеризующаяся колебаниями с большой амплитудой [92]. Так, это явление наблюдается для всех соединений с четырехчленными циклами (ангармоническая мода—неплоское деформационное колебание цикла), для соединений с внутренним вращением (ангармоническая мода—крутильное колебание) в спектрах и ИК, и КР. Интересные эффекты наблюдаются и в спектрах

соединений, в которых нежесткая мода—движение атома металла с большой амплитудой, как это имеет место в бериллоцене.

Исследования в области теории интенсивностей в спектрах ИК поглощения многоатомных молекул

К началу исследований в этой области для расчетов интенсивностей в спектрах ИК поглощения многоатомных молекул пользовались валентно-оптической моделью, в которой структурными единицами молекулы служили связи, и дипольный момент представлялся в виде суммы дипольных моментов отдельных связей.

$$\vec{\mu} = \sum_{j=1}^{N-1} \vec{\mu}_j \quad (N - \text{число атомов в молекуле}).$$

Однако во многих молекулах, например координационных соединений, химическая связь не имеет характера обычной валентной связи между парами атомов и валентно-оптическая модель была непригодна для них. Поэтому было предложено использовать в качестве основных структурных единиц молекулы не связи, а атомы [93, 94]. Соответственно в качестве модели $\vec{\mu}$ было предложено использовать представление его через эффективные заряды атомов ϵ_α :

$$\vec{\mu} = \sum_{\alpha=1}^N \vec{R}_\alpha \epsilon_\alpha \quad (\vec{R}_\alpha - \text{радиус-вектор } \alpha\text{-го атома}).$$

Таким образом, в основу нового метода была положена модель эффективных зарядов, для которой было разработано первое приближение теории возмущений.

Изменение $\vec{\mu}$ при малых приращениях радиус-векторов атомов \vec{R}_α представлялось в виде

$$\Delta \vec{\mu} = \sum_{\alpha=1}^N \epsilon_{0\alpha} \Delta \vec{R}_\alpha + \sum_{\alpha=1}^N \vec{R}_{0\alpha} \sum_{\gamma=1}^N \left(\frac{\partial \epsilon_\alpha}{\partial R_\gamma} \right)_0 \Delta \vec{R}_\gamma$$

где в отличие от нулевого приближения, для которого $(\partial \epsilon_\alpha / \partial R_\gamma)_0 = 0$ $(\partial \epsilon_\alpha / \partial R_\gamma)_0 \neq 0$, т. е. рассматривалась модель изменяющихся в процессе колебаний эффективных зарядов атомов.

С помощью нового метода были исследованы интенсивности основных тонов нормальных колебаний в спектрах ИК поглощения гексакарбонильных комплексов хрома, молибдена и вольфрама [93] и тетракарбонильных комплексов кобальта и никеля [94]. Полученные результаты позволили понять с единой точки зрения имеющиеся экспериментальные факты.

Аналогичные исследования металлоценов привели к интересным результатам [95]. Против ожидания оказалось, что разделение зарядов в циклопентадиенильных комплексах металлов очень невелико и, что особенно существенно, практически одинаково для комплексов с ионной и ковалентной координационной связью. Этот важный результат вынудил нас пересмотреть существующие представления о природе связи в координационных соединениях.

Интенсивность полосы поглощения определяется величиной квадрата производной дипольного момента молекулы по нормальной координате — $(\partial\mu/\partial Q_i)^2$. Поэтому из эксперимента величину $\partial\mu/\partial Q_i$ можно определить лишь с точностью до знака.

Исследованию проблемы определения относительных знаков производных $\partial\mu/\partial Q_i$ для случая бездипольной и дипольной молекул были посвящены соответственно работы [96, 97]. Полученные результаты показали, что с помощью данных об интенсивностях в ИК спектрах двух изотопозамещенных молекул можно найти истинное решение обратной электрооптической задачи.

Электронные эффекты в спектрах КР комплексов с незамкнутыми электронными оболочками

При теоретическом анализе колебательных спектров пользуются приближением Борна-Оппенгеймера, рассматривая электронные и колебательные движения в молекуле раздельно. Это приближение является хорошим для большинства молекул, находящихся в синглетном основном состоянии. В координационных же соединениях переходных металлов с незамкнутыми электронными оболочками основное состояние из-за эффекта спин-орбитального или вибронного взаимодействия оказывается расщепленным. Это приводит к появлению ряда низколежащих электронных уровней, и переходы на эти уровни могут быть активными в колебательных спектрах.

Разработка этого вопроса для случая металлоценовых соединений была проведена совместно с лабораторией известного специалиста в области спектроскопии КР профессора Конингстайна (Карлтонский университет, Оттава). Были проведены обширные измерения спектров КР большого числа металлоценов [98—102] и удалось обнаружить линии чисто электронных и вибронных переходов в спектрах КР солей феррициния [100, 103] и хромоцена [104, 105], полученных при низких температурах.

С ростом температуры узкая и интенсивная линия при 200 см^{-1} , связанная с чисто электронным переходом в FeCr_2^+ (Cr—циклопентадиенильное кольцо), уширяется, и в спектрах, полученных при комнатной температуре, она не обнаруживается. Найденная линия была отнесена к электронному переходу $\dots (a_{1g})^2 (e_{2g})^3 \rightarrow \dots (a_{1g})^1 (e_{2g})^4$ (${}^2E_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$), что подтверждалось данными ЭПР, согласно которым, орбитали e_{2g} и a_{1g} в ионе феррициния отстоят на $\sim 200\text{ см}^{-1}$ [106].

В [107] была рассмотрена поляризация линий КР в спектрах циклопентаденильных комплексов с вырожденными основными электронными состояниями. Оказалось, что для молекулярных систем с орбитально вырожденными основными состояниями за счет вклада антисимметричного тензора рассеяния может повыситься значение степени деполяризации линий полносимметричных колебаний.

Было также установлено, что с электронными переходами в спектрах КР комбинирует крутильное колебание молекулы [103, 104]. Это позволило впервые надежно определить частоты крутильных колебаний в металлоценовых системах.

Исследования взаимодействия атомарных металлов с органическими лигандами в матрицах лиганда или благородных газов

Исследования в этой бурно развивающейся области науки, получившей название криохимии, преследуют двоякую цель. С одной стороны, это поиски новых направлений синтеза металлоорганических соединений при прямом взаимодействии компонент при низких и сверхнизких температурах и, с другой стороны, получение новых комплексов и изучение их строения методами колебательной и электронной спектроскопии.

В этом направлении были получены следующие результаты. Исследовалось взаимодействие паров Ni, Pd и Pt с ацетиленом [108] и замещенными ацетиленами [109, 110] и было показано образование гомолигандных ацетиленовых π -комплексов исследованных металлов. Методом матричной спектроскопии с привлечением данных по дейтерозамещенному бензолу было установлено образование при низких температурах ареновых π -комплексов нульвалентных Mn, Fe, Co, Ni и Pd и определены границы их термической устойчивости [111]. Были получены ранее неизвестные *bis*-ареновые комплексы Fe с толуолом, мезитилом и дуролом [112]. Согласно данным ИК спектров, нульвалентные Pd и Pt, изолированные в матрице ацетонитрила, координировались с ним через π -электронную систему тройной связи [113].

Было исследовано взаимодействие паров Ni с ацетонитрилом и метилзонитрилом в матрице Ag при 20°K. В первом случае с привлечением данных по ацетонитрилу— ^{15}N было показано образование ранее неизвестного мононитрильного комплекса Ni [114], во втором—обнаружены комплексы различного стехиометрического состава $\text{Ni}(\text{CNCH}_3)_{1-4}$ [115]. Было определено строение этих комплексов и рассчитаны силовые коэффициенты K_{NC}^{1-4} связи $\text{N}^+ \equiv \text{C}^-$ для комплексов с различным числом координированных лигандов, что дало возможность высказать суждения об относительных донорно-акцепторных характеристиках зонитрильного лиганда.

Методом прямого синтеза были получены *bis*-зонитрильные комплексы палладия и установлено их строение [116]. Низкотемпературные исследования были распространены и на исследования в жидких инертных матрицах [117], например, в матрицах жидкого ксенона.

Колебательная и электронная спектроскопия металлоорганических соединений

Металлоорганические комплексы, представляющие в большинстве своем высокосимметричные соединения, являются идеальными объектами для исследования их методами колебательной спектроскопии.

Еще в 1948—1951 г.г. под руководством академика Сыркина Александрия были исследованы низкотемпературные спектры поглощения некоторых соединений четырехвалентного урана [118].

Исследования координационных соединений методами оптической спектроскопии в научной деятельности В. Т. Александрия получили новый импульс в связи с приглашением его в середине 60-ых годов в ИНЭОС АН СССР для руководства лабораторией молекулярной спектроскопии. За истекшие десять с лишним лет в области спектральных исследований координационных соединений лабораторией накоплен обширный материал, детальное освещение которого было бы возможным лишь в рамках самостоятельного обзора. Поэтому здесь мы вынуждены будем остановиться лишь на некоторой части исследований в этой области.

Химия π -комплексов металлов с олефинами за последние два десятилетия развивалась исключительно интенсивно с широким привлечением колебательной спектроскопии в качестве метода исследования их строения.

Исследование колебательных спектров норборнадиена и его комплексов с переходными металлами восьмой группы [119—121] привело к важному заключению о закономерной зависимости между интенсивностью ИК полосы поглощения неплоских деформационных колебаний ρ ($=C-N$) и природой координационной связи в комплексе. Было обнаружено, что в отличие от комплексов с металлами IB группы, комплексобразование с переходными металлами VIII группы сопровождается резким падением интенсивности полосы ρ ($=C-N$).

Колебания ρ ($=C-N$) очень характеристичны и можно считать, что основной вклад в интенсивность вносит смещение эффективных зарядов на атомах, образующих связь $C-N$ и, в первую очередь, на атоме водорода, являющемся положительным концом диполя. Следовательно, наблюдаемое снижение интенсивности ИК полос в комплексах металлов VIII группы можно объяснить уменьшением эффективного заряда на атоме водорода вследствие донирования электронной плотности с металла на лиганд ($M \rightarrow L$). В спектрах комплексов металлов, в которых преобладает донорно-акцепторная компонента связи металл-лиганд ($L \rightarrow M$) эффект снижения интенсивности ИК полос ρ ($=C-N$) выражен слабее, либо вообще отсутствует. Таким образом, интенсивности ИК полос ρ ($=C-N$), наряду со смещениями частоты валентных колебаний кратной связи, могут служить чувствительным критерием природы координационной связи в олефиновых комплексах переходных металлов.

Правильность сделанных выводов была подкреплена дальнейшими исследованиями колебательных спектров олефиновых π -комплексов

[122—124]. Были выявлены также спектральные проявления комплексообразования переходных металлов с сопряженными диснами [125—127].

Органоацетилениды переходных металлов представляют собой интереснейший класс соединений, обладающих уникальными свойствами. В частности, органоацетилениды меди обладают фотоэлектрической чувствительностью и полупроводниковыми свойствами. Исследование этих соединений методами колебательной спектроскопии дало дополнительные данные о строении комплексов и природе координационной связи в них [128, 129].

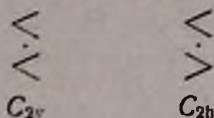
При исследовании колебательных спектров органоацетиленидов меди в спектрах КР был обнаружен аномальный рост интенсивности (в десятки и сотни раз) некоторых полос в области колебаний органоэтильного фрагмента комплекса по сравнению со спектром свободного лиганда. Анализ полученных в результате расчета нормированных форм колебаний показал, что наблюдаемое усиление линий нельзя объяснить в рамках аддитивной валентнооптической схемы. Исследованные органоацетилениды меди были окрашенными соединениями, длинноволновая полоса поглощения которых в электронном спектре лежала в области 4200—4700 Å. Поэтому не была исключена возможность предрезонансных явлений, которые могли привести к избирательному усилению линий КР органоэтильного фрагмента. Однако при возбуждении спектра КР линиями лазеров разной длины волны: 5145, 6328, и 6764 Å (линии Ar^+ , He—Ne, Kr^+ -лазеров) с приближением длины волны возбуждающей линии к длинноволновой полосе поглощения вещества соотношение интенсивностей линий практически сохранялось, что является аргументом против объяснения факта усиления некоторых линий спектра КР органоацетиленидов меди резонансными явлениями.

Таким образом, обнаруженный экспериментальный факт аномалии спектра КР органоацетиленидов меди, выделяющий эти соединения, наряду со свойством фотопроводимости, из ряда других ацетиленовых соединений металлов, не нашел пока объяснения.

Были проведены также спектральные исследования аддукта фенилацетилениды меди с солями ртути и предложена его структура, комплексов фенилацетилена с $CuCl$ [130], обнаружены комплексы фенилацетилениды меди с рядом π -донорных лигандов [131].

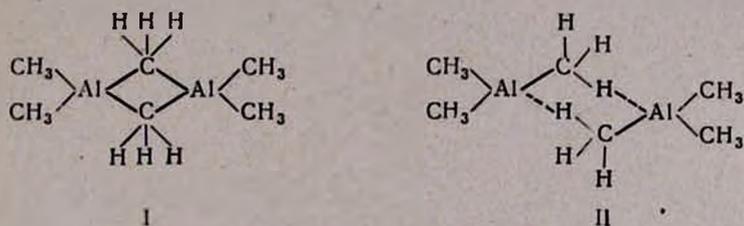
π -Аллильные комплексы переходных металлов имеют важное значение как высокоизбирательные катализаторы полимеризации диенов. В серии работ [132—135] исследованы колебательные спектры π -аллильных комплексов Ni [132], Rh [133], Pd [134, 136] и Pt [135], представляющих значительный теоретический интерес как соединения, в которых происходит стабилизация ненасыщенных углеводородных частиц за счет комплексообразования.

На основании действующих правил отбора в области скелетных колебаний $\nu(M-All)$ был сделан вывод о *транс*-конфигурации *бис*-аллилникеля и *бис*-аллилпалладия в твердом состоянии



(симметрия C_{2h}), о равноценности трех π -аллильных групп в молекуле $(\pi-C_3H_5)_3Rh$. Рассчитанные из модели точечных масс эффективные силовые коэффициенты связи $M-Al$ свидетельствовали об увеличении ее прочности в ряду $Ni \leq Pd < Pt$. Исходя из анализа колебательных спектров было показано также, что в случае образования связи $M-Al$ разрыхляющая орбиталь лиганда заселяется в гораздо меньшей степени, чем в случае связи металл-олефин, и аллильный лиганд по сравнению с CO , олефинами и NO обладает меньшей акцепторной способностью.

Ряд работ [137—139] посвящен исследованию колебательных спектров производных элементов III и V групп. В [137] было показано, что димер триметилалюминия имеет строение I, а не II, предлагаемое в литературе. На основе действующих правил отбора было показано



что у соединений MMe_3 и MEt_3 ($M=Ga, In$) [138] скелет MC_2 плоский, тогда как для аналогичных производных таллия имелись доводы в пользу неплоского строения скелета.

Было обнаружено явление поворотной изомерии вокруг связи металл-углерод у этильных производных мышьяка и сурьмы [139]. Жидкие $AsEt_3$ и $SbEt_3$ существуют в виде смеси двух конформеров, в кристалле же остается один изомер, имевший у $AsEt_3$ ось симметрии третьего порядка.

Большое внимание уделялось в лаборатории исследованию циклопентадиенильных комплексов, которые известны едва ли не для всех металлов периодической системы элементов: В работе [140] был проведен сравнительный анализ колебательных спектров большого числа Sr -комплексов, включая комплексы с ионным характером связи MSr , и обсуждены отнесения для частот основных колебаний комплексов типа MSr_2 .

Отправной точкой для интерпретации спектров Sr -комплексов является спектр родоначальника этих соединений—ферроцена. Многие колебания ферроцена из-за высокой симметрии молекулы запрещены как в ИК спектре, так и в спектре КР. Большинство из них было обнаружено благодаря исследованию кристаллов при низких температурах [99, 141]. Одновременно анализ тонкой структуры спектров КР и ИК поглощения низкотемпературной фазовой модификации ферроцена позволил дать

более надежное обоснование отнесений ввиду низкой позиционной симметрии молекулы ферроцена в элементарной ячейке кристалла (C_2 или C_1).

Анализ частот колебаний ценовых соединений показал, что колебания Ср-лиганда очень характеристичны и мало реагируют на природу металла даже при переходе от соединений с ионным характером связи металл-лиганд [142, 143] к ковалентно связанным комплексам [102, 144—147]. Более существенные эффекты обнаруживаются в интенсивностях спектральных переходов в спектрах ИК поглощения и КР. Они позволяют достаточно четко проследить непрерывный переход от комплексов ионно-связанного типа к комплексам с преимущественно ковалентным характером связи металл-лиганд.

Как и в олефиновых комплексах, особенно чувствительна к природе химической связи интенсивность полосы ν_{C-H} . В спектрах ионно-связанных комплексов она значительно выше по сравнению с ковалентными комплексами. Измеренные значения интегральных интенсивностей полос ν_{C-H} для ферроцена, рутеноцена, осмоцена и никелоцена составили 0,7; 0,7; 0,6 и $4,0 \cdot 10^4$ моль·см² [99].

Остановимся еще на одной интересной проблеме, в решении которой заметную роль сыграла спектроскопия КР. Речь идет о высказанном Несмеяновым предположении о существовании σ, π -сопряжения в ряде ртути-органических соединений, в которых кратная π -связь расположена рядом с σ -связью углерод-ртуть. Ранее уже говорилось о резком усилении интенсивностей линий кратных связей в спектрах КР сопряженных систем. Аналогичный эффект был обнаружен при исследовании ряда меркурированных альдегидов и кетонов и ртутноорганических соединений аллильного типа, что наряду с другими экспериментальными фактами подтвердило наличие σ, π -сопряжения в таких системах [148—150].

Исследования в области спектроскопии металлоорганических соединений дали следующие основные результаты. Для большинства типичных лигандов была дана интерпретация колебательного спектра в координированном состоянии, установлены общие закономерности изменений спектра лиганда при его координации в зависимости от типа орбиталей, принимающих участие в образовании координационной связи. Были найдены типичные картины распределения частот и интенсивностей в области низких частот, в которой располагаются колебания металл-лиганд, для разных случаев координационной связи. В общей сложности были детально изучены спектры ИК поглощения и КР более двухсот комплексов, большинство из которых исследовалось впервые. Материалы этого цикла работ были частично обобщены в монографии [151].

Работы последнего десятилетия выдвинули лабораторию молекулярной спектроскопии ИНЭОС в число ведущих лабораторий мира, в которых ведутся спектральные исследования координационных соединений.

Лаборатория находится в тесных научных контактах со многими лабораториями у нас в стране и за рубежом (институт химии при ГГУ, г. Горький, АФ ВНИИ «ИРЕА», г. Ереван, Институт изотопов Венгерской АН, Карлтонский университет, Канада и др.). В разное время в лаборатории проходили стажировку, делали дипломные и диссертационные работы посланцы многих городов нашей страны, в том числе г. Еревана.

Несмотря на сильную загруженность, В. Т. Алексанян ежегодно, уже более 15 лет, читает курс молекулярной спектроскопии студентам-оптикам физического факультета ЕГУ. Издательством Ереванского университета выпущены «Лекции по молекулярной спектроскопии» В. Т. Алексаняна, оказывающие неоценимую помощь начинающим спектроскопистам.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. С. Ландсберг, Б. А. Казанский, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, С. А. Ухолин, Д. Ф. Платэ, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, Т. Ф. Буланова, Изв. АН СССР, сер. физ. 18, 704 (1954).
2. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Т. Ф. Буланова, Г. А. Тарасова, Изв. АН СССР ОХН, № 6, 1053 (1953).
3. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, В. Т. Алексанян, Т. Ф. Буланова, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, А. Ф. Платэ, Х. Е. Стерин, С. А. Ухолин, Изв. АН СССР ОХН, № 9, 1612 (1959).
4. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, С. А. Ухолин, Изв. АН СССР, сер. физ. 23, 1177, (1959).
5. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Т. Ф. Буланова, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, ДАН СССР, 95, № 1, 77 (1954).
6. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Г. В. Лоза, И. М. Кузнецова, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1072 (1959).
7. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, ДАН СССР, 95, № 2, 281 (1954).
8. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 36 (1956).
9. С. А. Coulson, W. E. Moffit, *Phyl. Mag.*, 40, 1 (1949).
10. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. А. Нахапетян, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, № 11, 1421 (1956).
11. Б. А. Казанский, Э. А. Шокова, С. И. Хромов, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, ДАН СССР, 133, № 5, 1090 (1960).
12. Б. А. Казанский, С. И. Хромов, А. Л. Либерман, Баленкова, Т. В. Васина, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, ДАН СССР, 135, № 2, 327 (1960).
13. Б. А. Казанский, В. Т. Алексанян, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1118 (1955).
14. Б. А. Казанский, Л. А. Нахапетян, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. Т. Подхалюзин, ДАН СССР, 130, № 3, 552 (1960).
15. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, № 10, 1787 (1959).
16. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, сер. физ., 26, 1319 (1962).
17. М. Г. Гоникберг, В. М. Жулин, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, ДАН СССР, 113, № 1, 123 (1957).

18. А. Е. Гаврилова, М. Г. Гоникберг, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН № 8, 981 (1958).
19. М. Г. Гоникберг, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, С. А. Ухолин, А. А. Опекунов, Оптика и спектроскопия, 6, 109 (1959).
20. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, М. А. Прянишникова, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. физ., 19, 225 (1955).
21. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, С. А. Ухолин, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, Э. Н. Смирнова, Н. И. Тюнькина, Б. В. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, № 8, 1437 (1961).
22. Х. Е. Стерин, В. Т. Алексанян, С. А. Ухолин, О. В. Брагин, А. Е. Гаврилова, С. В. Зогова, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, Э. Н. Смирнова, О. Д. Стерлигов, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, № 8, 1444 (1961).
23. А. Ф. Платэ, Н. А. Беликова, М. А. Прянишникова, Х. Е. Стерин, В. Т. Алексанян, Изв. АН СССР, ОХН № 2, 272, (1960).
24. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. Ф. Платэ, А. А. Мельников, Изв. АН СССР, сер. физ., 22, № 9, 107 (1958)
25. В. Т. Алексанян, О. Г. Гаркуша, Изв. АН СССР, сер. хим., 2227 (1976).
26. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Материалы X Совещания по спектроскопии, Изд. Львовского Университета, 3, 59 (1957).
27. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, М. Ю. Лукина, Л. Г. Сальникова, И. Л. Сафонова, Материалы X Совещания по спектроскопии, Изд. Львовского Университета, 3, 64 (1957).
28. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, М. Ю. Лукина, Л. А. Нахапетян, Материалы X Совещания по спектроскопии, Изд. Львовского Университета, 3, 68 (1957).
29. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. Л. Либерман, И. М. Кузнецова, Н. И. Тюнькина, Б. А. Казанский, Сб. Исследования по экспериментальной и теоретической физике. Памяти академика Г. С. Ландсберга, М., (1959).
30. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. Л. Либерман, М. Ю. Лукина, Г. С. Тайц, Г. А. Тарасова, Е. М. Терентьева, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 84 (1960)
31. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. А. Мельников, А. Ф. Платэ, Оптика и спектроскопия, 8, 324 (1960).
32. Х. Е. Стерин, В. Т. Алексанян, Г. Н. Жижин, Т. В. Васина, А. Л. Либерман, Нефтехимия, 4, 219 (1964).
33. Г. Н. Жижин, Х. Е. Стерин, В. Т. Алексанян, А. В. Бобров, Т. В. Васина, Б. М. Лерман, А. Л. Либерман, Нефтехимия, 5, 461 (1965).
34. Г. Н. Жижин, Х. Е. Стерин, В. Т. Алексанян, Т. В. Васина, Н. И. Тюнькина, А. Л. Либерман, Нефтехимия, 5, 645 (1965).
35. Г. И. Жижин, Х. Е. Стерин, В. Т. Алексанян, А. Л. Либерман, ЖСХ, 6, 684 (1965).
36. Х. Е. Стерин, В. Т. Алексанян, Е. С. Баленкова, Е. М. Мильвицкая, А. Ф. Платэ, А. Ф. Хромов, Б. Ф. Хромов, Б. А. Казанский, Сб. Применение молекулярной спектроскопии для контроля химических производств, М., 42 (1966).
37. В. Т. Алексанян, З. Б. Барина, Г. Н. Жижин, Х. Е. Стерин, Н. А. Беликова, А. Ф. Платэ, ЖСХ, 4, 28 (1963).
38. А. В. Мушегян, В. Т. Алексанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 19, № 9, 650 (1966).
39. Х. Е. Стерин, В. Т. Алексанян, Г. Н. Жижин, «Каталог спектров КР углеводородов», Изд. «Наука», М., 1976.
40. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, № 9, 1280 (1958).
41. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, Б. А. Казанский, Оптика и спектроскопия, 7, 173 (1959).
42. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, ДАН СССР, 131, № 6, 137 (1960).
43. Л. В. Вилков, Н. И. Садова, ДАН СССР, 162, № 3, 565 (1965).
44. Ю. С. Шабаров, В. К. Потипов, Вестн. Московского Университета, сер. хим., № 1, 61 (1963).

45. В. Т. Алексанян, Б. З. Геворкян, ЖСХ, 15, 450 (1974).
46. В. Т. Алексанян, Б. З. Геворкян, ЖСХ, 17, 371 (1976).
47. В. Т. Алексанян, Б. З. Геворкян, ЖСХ, 17, 732 (1976).
48. Б. З. Геворкян, В. Т. Алексанян, ДАН Арм. ССР, 48 280 (1974).
49. В. Т. Алексанян, М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Г. В. Лоза, ДАН СССР, 171, № 1, 95 (1966).
50. В. Т. Алексанян, О. А. Шербакова, А. Ф. Платт, ДАН СССР, 152, № 3, 602 (1963).
51. Б. А. Казанский, Е. В. Соболев, В. Т. Алексанян, Л. А. Нахапетян, М. Ю. Лукина, ДАН СССР, 159, 14, 839 (1964).
52. Е. В. Соболев, В. Т. Алексанян, Е. М. Мильвицкая, М. А. Прянишникова, ЖСХ, 4, 189 (1963).
53. Е. В. Соболев, В. Т. Алексанян, Т. И. Нарышклина, ЖСХ, 4, 354 (1963). 1963).
54. Е. В. Соболев, В. Т. Алексанян, ЖСХ, 4, 527 (1963).
55. Е. В. Соболев, В. Т. Алексанян, В. А. Миронов, ДАН СССР, 152, № 4, 923 (1963).
56. В. Т. Алексанян, Е. В. Соболев, ДАН СССР, 150, № 5, 1062 (1963).
57. Е. В. Соболев, В. Т. Алексанян, Изв. АН СССР, сер. хим., № 7, 1336 (1963).
58. Е. В. Соболев, В. Т. Алексанян, Р. А. Караханов, И. Ф. Бельский, В. А. Оводова, ЖСХ, 4, № 3, 358 (1963).
59. В. Т. Алексанян, Я. М. Кимельфельд, С. М. Шостаковский, А. И. Львов, ЖПС, 3, № 4, 355 (1965).
60. Я. М. Кимельфельд, В. Т. Алексанян, Н. Н. Магдесиева, Ю. К. Юрьев, ЖСХ, 7, 42 (1966).
61. В. Т. Алексанян, Я. М. Кимельфельд, Н. Н. Магдесиева, Ю. К. Юрьев, Оптика и спектроскопия, 22, 216 (1967).
62. Я. М. Кимельфельд, В. Т. Алексанян, Н. Н. Магдесиева, Ю. К. Юрьев, Оптика и спектроскопия, Сб. Статей III, 168 (1967).
63. В. Т. Алексанян, Я. М. Кимельфельд, Н. Н. Магдесиева, Ю. К. Юрьев, Оптика и спектроскопия, Сб. Статей III 178 (1967).
64. В. Т. Алексанян, Я. М. Кимельфельд, Н. Н. Магдесиева, ЖСХ, 9, 633 (1968).
65. Я. М. Кимельфельд, М. В. Москалева, Г. Н. Жижин, В. Т. Алексанян, ЖСХ, 11, 656 (1970).
66. В. Т. Алексанян, З. Б. Баринаева, Зав. лаб., № 7, 847 (1963).
67. В. Т. Алексанян, З. Б. Баринаева, Г. С. Вледуц, Л. А. Шеякова, Научно-техническая информация, № 9, (1963).
68. В. Т. Алексанян, З. Б. Баринаева, Оптика и спектроскопия, 19, № 4, 628 (1965).
70. В. Т. Алексанян, А. П. Александров, М. Р. Алиев, Оптика и спектроскопия, 20, № 4, 525 (1969).
71. М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян, ДАН СССР, 173 № 2, 302 (1967).
72. М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян, Оптика и спектроскопия, 24, № 4, 520 (1968).
73. М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян, Оптика и спектроскопия, 24, № 5, 695 (1968).
74. М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян, Оптика и спектроскопия, 24, № 3, 388 (1968).
75. М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян, Оптика и спектроскопия, 24, 461 (1968).
76. А. П. Александров, М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян, Оптика и спектроскопия, 29, 1064 (1970).
77. Л. С. Маянц, А. П. Александров, М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян, Оптика и спектроскопия, 33 1013 (1972).
78. М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян, Оптика и спектроскопия, 35, 1169 (1975).
79. А. П. Александров, Д. И. Катаев, М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян, Оптика и спектроскопия, 27, 688 (1969).
80. В. Т. Алексанян, Е. Р. Разумова, ЖСХ, 15, 1076 (1974).
81. В. Т. Алексанян, М. Р. Алиев, М. Ю. Лукина, О. А. Несмеянова, Г. А. Хотимская, Изв. АН СССР, сер. хим., № 4, 807 (1968).
82. В. Т. Алексанян, Г. М. Кузьянц, ЖСХ, 12, 266 (1971).

83. В. Т. Алексанян, Е. Р. Разумова, А. П. Курбакова, С. М. Шостаковский, Оптика и спектроскопия, 31, 692 (1971).
84. Г. М. Кузьянц, В. Т. Алексанян, ЖСХ, 13, 617 (1972).
85. В. Т. Алексанян, Г. М. Кузьянц, М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Э. И. Востокова, ЖСХ, 9, 141 (1968).
86. В. Т. Алексанян, Г. М. Кузьянц, М. В. Вдовин, П. Л. Гринберг, О. В. Кузьмин, ЖСХ, 10, 481 (1969).
87. В. Т. Алексанян, В. Ф. Миронов, С. А. Михайлянц, Т. К. Гар, Изв. АН СССР, сер. хим., № 9, 2144 (1970).
88. В. Т. Алексанян, Г. М. Кузьянц, М. Ю. Лукина, ЖСХ, 8, 636 (1967).
89. В. Т. Алексанян, С. В. Зотова, М. Г. Езерницкая, ЖСХ, 14, 1110 (1973).
90. Е. Р. Разумова, В. Т. Алексанян, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 1191 (1972).
91. В. Т. Алексанян, Оптика и спектроскопия, 29, 1075 (1970).
92. В. Т. Алексанян, Б. Г. Антипов, М. Г. Езерницкая, Оптика и спектроскопия, (1980). (в печати).
93. S. Kh. Samvelyan, V. T. Aleksanyan, B. V. Lokshin, J. Mol. Spectroscopy, 48, 47 (1973).
94. S. Kh. Samvelyan, B. V. Lokshin, V. T. Aleksanyan, J. Mol. Spectroscopy, 48, 566 (1973).
95. В. Т. Алексанян, И. И. Гринвальд, Н. Н. Вышинский, Т. И. Арсеньева, А. С. Смирнов, Изв. АН СССР, сер. хим., (1980) (в печати).
96. V. T. Aleksanyan, S. Kh. Samvelyan, J. Mol. Spectroscopy, 45, 79 (1973).
97. С. Х. Самвелян, В. Т. Алексанян, Оптика и спектроскопия, 39, 1068 (1975).
98. V. T. Aleksanyan, G. K. Borisov, B. E. Schneider, B. F. Gächter, J. A. Koningsstein, G. G. Devyatikh, J. Raman Spectroscopy, 1, 119 (1974).
99. В. Бом, Б. Гехтер, М. Шуциани, Н. А. Конингстайн, Е. М. Смирнова, Я. М. Кимельфельд, Е. В. Быкова, В. Т. Алексанян, Изв. АН СССР, сер. хим., 572 (1975).
100. B. E. Gächter, J. A. Koningsstein, V. T. Aleksanyan, J. Chem. Phys., 62, 4628 (1975).
101. J. A. Koningsstein, L. V. Haley, T. Parameswaran, V. T. Aleksanyan, J. Chem. Phys., 66, 3135 (1977).
102. V. T. Aleksanyan, B. V. Lokshin, G. K. Borisov, G. G. Devyatich, A. S. Smirnov, R. A. Nazarova, J. A. Koningsstein, B. F. Gächter, J. Organomet. Chem., 124, 293 (1977).
103. J. A. Koningsstein, T. Parameswaran, L. V. Haley, V. T. Aleksanyan, Ind. Journ. Pure and Applied Physics, 16, 236 (1978).
104. V. T. Aleksanyan, L. V. Haley, T. Parameswaran, J. A. Koningsstein, Chem. Phys. Lett., 42, 13 (1976).
105. V. T. Aleksanyan, J. A. Koningsstein, T. Parameswaran, L. V. Haley, J. Chem. Phys., 68, 1295 (1978).
106. S. E. Anderson, Ral R. "Chem. Phys", 2, 216 (1973).
107. J. A. Koningsstein, V. T. Aleksanyan, J. Raman Spectroscopy, 4, 305 (1976).
108. В. Т. Алексанян, О. Г. Гаркуша, ДАН СССР, 244, 1362 (1979).
109. Г. М. Кузьянц, В. Т. Алексанян, Коорд. химия, 3, 1219 (1977).
110. В. Т. Алексанян, Г. М. Кузьянц, Т. С. Куртикян, ДАН СССР, 216, 547 (1974).
111. В. Т. Алексанян, Т. С. Куртикян, Коорд. химия, 3, 1549 (1977).
112. Т. С. Куртикян, В. Т. Алексанян, Изв. АН СССР, сер. хим., 2298 (1978).
113. Т. С. Куртикян, Г. М. Кузьянц, В. Т. Алексанян, Коорд. химия, 3, 482 (1977).
114. Т. С. Куртикян, В. Т. Алексанян, ДАН СССР, 236, 1371 (1977).
115. Т. С. Куртикян, В. Т. Алексанян, Изв. АН СССР, 1526 (1978).
116. Т. С. Куртикян, В. Т. Алексанян, Арм. хим. ж., 32, 929 (1979).
117. Я. М. Кимельфельд, В. Т. Алексанян, Р. Б. Материкова, Е. М. Смирнова, Н. С. Кочеткова, ЖФХ, (1980) в печати.
118. В. Т. Алексанян, ДАН СССР, 115, № 2, 333 (1957).

119. В. Т. Алексанян, И. А. Гарбузова, М. А. Прянишникова, И. С. Патурян, Изв. АН СССР, сер. хим., № 4, 777 (1973).
120. И. А. Гарбузова, В. Т. Алексанян, М. А. Прянишникова, Изв. АН СССР, сер. хим., № 8, 1722 (1973).
121. I. A. Zakharova, Ya. V. Salln, I. A. Garbusova, V. T. Aleksanyan, M. A. Pryantshnikova, J. Organomet. Chem., 162, 227 (1975).
122. I. A. Zakharova, L. A. Lettes, V. T. Aleksanyan, J. Organomet. Chem., 72, 283 (1974).
123. В. В. Локшин, В. Т. Алексанян, З. С. Клеменкова, J. Organomet. Chem., 70, 437 (1974).
124. В. В. Локшин, В. Т. Алексанян, З. С. Клеменкова, Л. В. Рыбин, Н. Т. Губенко, J. Organomet. Chem., 74, 97 (1974).
125. В. Т. Алексанян, М. Н. Нефедова, ЖСХ, 14, 839 (1973).
126. В. Т. Алексанян, М. Н. Нефедова, Изв. АН СССР, сер. хим., в печати.
127. Б. В. Локшин, В. Т. Алексанян, З. С. Клеменкова, Изв. АН СССР, сер. хим., в печати.
128. V. T. Aleksanyan, I. A. Garbusova, L. A. Lettes, I. R. Golding, A. M. Sladkov, J. Organomet. Chem., 54, 341 (1973).
129. V. T. Aleksanyan, I. A. Garbusova, I. R. Golding, A. M. Sladkov, Spectrochim. Acta, 31A, 517 (1975).
130. И. А. Гарбузова, В. Т. Алексанян, И. Р. Гольдинг, А. М. Сладков, Изв. АН СССР, сер. хим., 2018 (1974).
131. И. А. Гарбузова, И. Р. Гольдинг, А. М. Сладков, Я. В. Генин, Д. Я. Цванкин, В. Т. Алексанян, Изв. АН СССР, сер. хим. № 6, 1328 (1978).
132. Т. А. Ченская, Л. А. Лейтес, В. Т. Алексанян, Л. С. Исаева, Л. Н. Лоренс, ЖСХ, 15, 31 (1974).
133. Л. А. Лейтес, В. Т. Алексанян, Т. А. Ченская, ДАН СССР, 215, 634 (1974).
134. Т. А. Ченская, Л. А. Лейтес, В. Т. Алексанян, А. И. Иванов, А. З. Рубежов, Изв. АН СССР, сер. хим., 2011 (1975).
135. Т. А. Ченская, Л. А. Лейтес, В. Т. Алексанян, Л. И. Исаева, Л. Н. Лоренс, Изв. АН СССР, сер. хим., 2716 (1974).
136. L. A. Lettes, V. T. Aleksanyan, S. S. Bukalov, A. Z. Rubezhov, Chem. Commun. 265 (1971).
137. А. П. Курбакова, Л. М. Голубинская, Л. А. Лейтес, Л. А. Беднова, В. Т. Алексанян, В. И. Брегадзе, ЖСХ, 14, 941 (1973).
138. А. П. Курбакова, Л. А. Лейтес, В. Т. Алексанян, Л. И. Голубинская, Е. М. Зорина, В. И. Брегадзе, ЖСХ, 15, 1083 (1974).
139. А. П. Курбакова, Л. А. Лейтес, С. С. Букалов, В. Т. Алексанян, Е. Н. Зорина, ЖСХ, 19, 86 (1978).
140. V. T. Aleksanyan, B. V. Lokshin, J. Organomet. Chem., 131, 113 (1977).
141. Я. М. Кимельфельд, Е. М. Смирнова, В. Т. Алексанян, А. А. Лубович, ЖСХ, 14, 826 (1973).
142. Я. М. Кимельфельд, Е. М. Смирнова, В. Т. Алексанян, Р. Б. Материкова, Н. С. Кочеткова, ЖСХ, 16, 683 (1975).
143. V. T. Aleksanyan, G. K. Borisov, I. A. Garbusova, C. G. Devyatych, J. Organomet. Chem., 131, 251 (1977).
144. В. В. Локшин, В. Т. Алексанян, Е. В. Русач, J. Organomet. Chem., 86, 253 (1975).
145. V. T. Aleksanyan, I. A. Garbusova, V. V. Gavrilenko, L. K. Zakharkin, J. Organomet. Chem., 129, 139 (1977).
146. Ya. M. Kimelfeld, E. M. Smirnova, V. T. Aleksanyan, J. Mol. Struct. 19, 329 (1977).
147. V. T. Aleksanyan, in the X volum of the series „Vibrational spectra and structure“ (Elsevier Co, in press).

148. А. Н. Несмеянов, В. А. Блинова, Э. С. Клеменкова, Л. И. Денисович, И. И. Крицкая, В. Т. Алексанян, ДАН СССР, 224, 1085 (1975).
149. А. Н. Несмеянов, В. А. Блинова, Л. И. Денисович, Э. С. Клеменкова, П. В. Петровский, И. В. Ширина-Эйнгорн, Э. И. Федик, В. Т. Алексанян, И. И. Крицкая, ДАН СССР, 235, 362 (1977).
150. A. N. Nesmeyanov, E. I. Fedin, L. I. Denisovich, V. T. Aleksanyan, Yu. S. Nekrasov, V. I. Khostenko, I. I. Kristkaya, J. Organomet. Chem. 172, 133 (1979).
151. В. Т. Алексанян, Б. В. Локшин, серия «Итоги Науки» № 5, ВИНТИ, М., 1976.