

УДК 535.375.5 : 539.19

РЕЗОНАНСНОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ КОМПЛЕКСОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА С ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ТИТАНА

Л. М. Качапина, Г. А. Кичигина и Т. А. Баженова

Изучено резонансное комбинационное рассеяние света (РКРС) комплексов молекулярного азота с дициклопентадиенильными соединениями Ti^{3+} в области интенсивного ${}^1B_u \leftarrow {}^1A_g$ перехода с энергией ~ 2.1 эВ. Резонансное усиление качательных колебаний циклопентадиенильных колец и колебаний металл—циклопентадиенильное кольцо и металл—азот при возбуждении РКРС вблизи максимума полосы поглощения 2.1 эВ свидетельствует о многоцентровом характере этого перехода и значительном переносе электронной плотности от атома Ti к циклопентадиенильным кольцам и координированному N_2 .

Биядерные комплексы молекулярного азота с дициклопентадиенильными соединениями трехвалентного титана $Ti^{3+} (Cp_2TiR)_2N_2$ (где $Cp = \eta^5-C_5H_5$; R — алкильный или арильный радикалы) в электронном

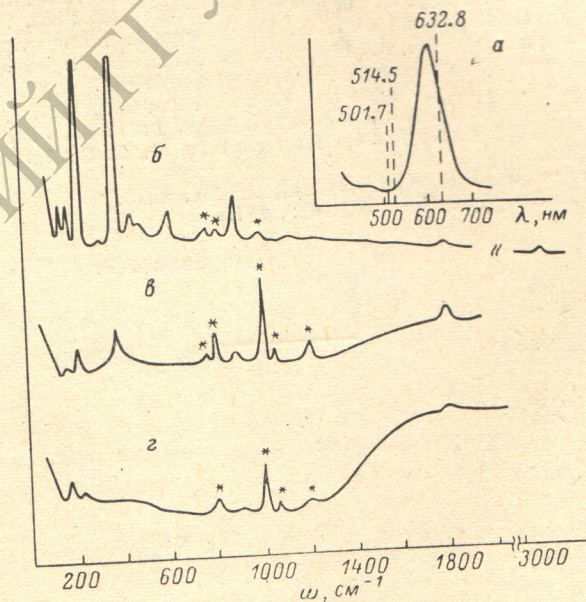


Рис. 1.

а — электронный спектр поглощения комплекса $(Cp_2TiPh)_2N_2$ в области 400–700 нм. Штриховыми линиями показаны положения возбуждающих линий. б+в — резонансные спектры РКРС комплекса $(Cp_2TiPh)_2N_2$ для $\lambda_{возб.} = 632.8, 514.5, 501.7$ нм соответственно. Концентрация $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ м.л $^{-1}$ в этилбензол-толуольном (0.5 : 0.5) растворе, $T = -120^\circ C$. Звездочками отмечены полосы, относящиеся к растворителям (этилбензолу и толуолу).

спектре поглощения имеют интенсивную полосу ($\epsilon \sim 10^4$ л.моль $^{-1}$.см $^{-1}$) в области 600 нм (2.1 эВ) (рис. 1, а), положение и интенсивность которой незначительно меняются в зависимости от природы радикала [1, 2].

В то же время исходные мооядерные комплексы Cr_2TiR проявляют в этой области очень слабое поглощение ($\epsilon \sim (2 \div 4) \cdot 10^1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [3], по энергии и силе осциллятора характерное для $d-d$ -переходов Ti^{3+} , слабо разрешенных за счет нецентросимметричного расположения лигандов либо вибронного взаимодействия [4]. На основании модельного расчета электронной структуры $(\text{Cr}_2\text{TiH})_2\text{N}_2$ авторы [5] отнесли интенсивный переход $\sim 2.1 \text{ эВ}$ в биядерных комплексах к разрешенному по четности переходу между уровнями a_g и b_u (рис. 2), являющимися комбинациями расщепленных $1a_1$ орбиталей двух атомов Ti с π -орбиталями мостиковой молекулы N_2 .

Как показано в последнее время, из-за селективности возбуждения (резонансно усиливаются только колебания атомов хромофорных групп) и чувствительности колебательного спектра к структуре, весьма эффективным методом для исследования природы электронных переходов в металлокомплексных соединениях является спектроскопия резонанс-

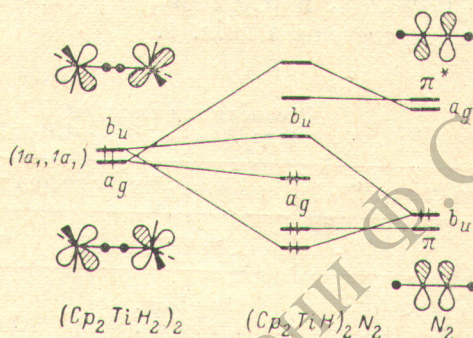


Рис. 2. Схема молекулярных орбиталей $\text{trans}-(\text{Cr}_2\text{TiH})_2\text{N}_2$.

ного комбинационного рассеяния света (РКРС) [6, 7], когда спектр КР возбуждается излучением, попадающим в полосу поглощения исследуемого соединения [8]. Исследование спектров КР комплексов $(\text{Cr}_2\text{TiR})_2\text{N}_2$ также представляло интерес в связи с тем, что координированная молекула N_2 в этих соединениях в отличие от большого класса комплексов молекулярного азота [9] способна к дальнейшему восстановлению [1, 2]. Однако нормальное колебание, относимое к колебанию связи NN, характеризующее состояние этой связи, в ИК спектрах этих комплексов не проявляется.

В настоящей работе мы сообщаем о наблюдении РКРС биядерными комплексами молекулярного азота $(\text{Cr}_2\text{TiR})_2\text{N}_2$ ($\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) и использовании метода спектроскопии РКРС для выяснения природы интенсивного электронного перехода в области 600 нм в комплексах $(\text{Cr}_2\text{TiR})_2\text{N}_2$.

Экспериментальная часть

Спектры РКРС регистрировали по методике на отражение на спектрометре Coderg-РНО в режиме счета фотонов с охлаждаемым ФЭУ-79 [10]. Для возбуждения РКРС использовали линии 632.8 нм He—Ne лазера Sp—Ph 125 А и 514.5, 501.7, 496.5 и 488.0 нм Ar^+ лазера Sp—Ph 165 фирмы Спектра—Физикс. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Unicam Sp 800. Комплексы $(\text{Cr}_2\text{TiR})_2\text{N}_2$ термически неустойчивы и чрезвычайно чувствительны к следам кислорода и влаги, поэтому все приготовления образцов проводили при температуре $-25 \div -150^\circ \text{C}$ в отсутствие кислорода и влаги в атмосфере азота (комплекса $(\text{Cr}_2\text{TiR})_2^{15}\text{N}_2$ в атмосфере $^{15}\text{N}_2$). Для регистрации спектров использовали криостат фирмы Coderg и герметичные жидкостные кюветы. Образцы брали в виде толуольных либо толуол-этилбензольных (0.5 : 0.5 и 0.25 : 0.75 объемных частей) растворов комплексов $(\text{Cr}_2\text{TiR})_2\text{N}_2$ с концентрацией $(2 \div 3) \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot \text{л}^{-1}$, синтезированных по модифицированным методикам [2]. Регистрацию спектров КР вели при температурах $-120 \div -150^\circ \text{C}$, при которых образцы представляли собой застеклованные твердые растворы. Об отсутствии термического или фотохимического разложения образцов свидетельствовали обратимый характер зависимости спектров от температуры и их неизменность при многократном сканиро-

вании. Для оценки относительных интенсивностей линий КР $S_{отн.}$ в качестве внутреннего стандарта использовали линии 786 и 1004 см^{-1} толуола, во всех случаях учитывались поправки на спектральную чувствительность прибора, коэффициент поглощения и зависимость от ω^4 по известной формуле [11].

Экспериментальные результаты и обсуждение

Спектры КР. Полученные спектры РКР комплекса $(\text{Cr}_2\text{TiPh})_2\text{N}_2$ ($\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5$) с возбуждающими линиями 632.8, 514.5, 501.7 нм показаны на рис. 1, б-г. Наиболее интенсивные и богатые линиями спектры КР наблюдаются при возбуждении вблизи максимума полосы поглощения ($\lambda_{\text{max}}=614$ нм) с $\lambda_{\text{возб.}}=632.8$ нм. Эти спектры для $(\text{Cr}_2\text{TiPh})_2^{14}\text{N}_2$, $(\text{Cr}_2\text{TiPh})_2^{15}\text{N}_2$ и $(\text{Cr}_2\text{TiBz})_2^{14}\text{N}_2$ ($\text{Bz}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) и их качественное отнесение приведены в табл. 1.

Таблица 1
Резонансные спектры КР комплексов $(\text{Cr}_2\text{TiR})_2\text{N}_2$
(где $\text{R}=-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) ($\lambda_{\text{возб.}}=632.8$ нм)

$(\text{Cr}_2\text{TiPh})_2^{14}\text{N}_2$	$(\text{Cr}_2\text{TiPh})_2^{15}\text{N}_2$	$(\text{Cr}_2\text{TiBz})_2^{14}\text{N}_2$	Отнесение
$\omega, \text{см}^{-1}$	$\omega, \text{см}^{-1}$	$\omega, \text{см}^{-1}$	
156 $\pm$ 5 ср. 176 $\pm$ 5 ср. 230 $\pm$ 1 оч. с. 294 $\pm$ 3 сл. 329 $\pm$ 3 сл. 389 $\pm$ 1 оч. с. 456 $\pm$ 5 ср. 491 $\pm$ 5 сл. 620 $\pm$ 3 ср. 894 $\pm$ 1 ср. 1135 $\pm$ 5 сл. 1280 $\pm$ 5 оч. сл. 1804 $\pm$ 5 оч. сл. 3130 $\pm$ 5 сл.	156 $\pm$ 5 сл. 177 $\pm$ 5 сл. 230 $\pm$ 3 оч. с. 389 $\pm$ 3 оч. с. 441 $\pm$ 5 ср. 620 $\pm$ 3 ср. 873 $\pm$ 3 ср. 1751 $\pm$ 5 сл.	177 $\pm$ 5 сл. 228 $\pm$ 1 оч. с. 399 $\pm$ 1 оч. с. 620 $\pm$ 5 ср. 874 $\pm$ 5 ср. 1799 $\pm$ 5 ср.	$\nu(\text{Ti}-\text{N})?$ $\nu(\text{Ti}-\text{Cr}), \nu_4(A_{1g})$ $\nu(\text{Cr}$ качат.), $\nu_{16}(E_g)$ $\pi_{YZ}(\text{Ti}-\text{N}-\text{N})$ $\delta_{XZ}(\text{Ti}-\text{N}-\text{N})$ $\nu(\text{CC})\text{Cr}, \nu_3(A_{1g})$ $\delta(\text{CCH})\text{Cr}, \nu_{24}(E_{2g})$ $\nu(\text{N}-\text{N})$ $\nu(\text{C}-\text{H})\text{Cr}, \nu_1(A_{1g})$

Молекулярная структура изученных комплексов с $\text{R}=\text{Ph}$, Bz в настоящее время не известна. Однако, согласно [12], молекула $(\text{Cr}_2\text{TiR})_2\text{N}_2$ (где $\text{R}=\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$) состоит из двух симметрично расположенных групп Cr_2TiR , связанных линейно координированной к атомам Ti^{3+} молекулой азота, расположенной таким образом, что фенильные кольца, атомы титана обеих групп Cr_2TiR и мостик N_2 лежат в одной плоскости (ХОЗ). Поскольку многие физико-химические свойства комплексов $(\text{Cr}_2\text{TiR})_2\text{N}_2$ для $\text{R}=\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ и $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ и $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ практически одинаковы [2], можно думать, что молекулярные структуры их аналогичны. Можно полагать также, что молекулярная структура этих комплексов в растворе существенно не меняется по сравнению с кристаллическим состоянием и симметрия комплексов в растворе не ниже, чем в кристалле. Таким образом, комплексы $(\text{Cr}_2\text{TiR})_2\text{N}_2$ содержат функциональные группы трех различных типов: цикlopentadiенильные кольца $\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5$; фенильные — C_6H_5 или бензильные — $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ группы и мостиковую молекулу N_2 ($\angle \text{TiNN}=176.5^\circ$). Рассмотрим последовательно колебания, относящиеся к каждой функциональной группе (внутрилигандные и внешние металл-лиганд), принимая во внимание, что в спектрах КР этих комплексов, имеющих симметрию C_{2h} , активны только A_g - и B_g -моды.

1. Колебания Cr -колец. Отнесение линий КР к колебаниям, связанным с цикlopentadiенильными кольцами, может быть сделано по аналогии со спектрами целого ряда дициклопентадиенильных комплексов металлов [13-16]. Наиболее интенсивные линии в спектрах при $\lambda_{\text{возб.}}=$

$=632.8$ нм в области 230 и $380\div400$ см^{-1} (рис. 1, б) являются, по-видимому, полносимметричным валентным колебанием титан—Ср-кольцо и качательным колебанием Ср-кольца соответственно (в симметрии D_{5d} металлоценов Cr_2M эти колебания обозначены как $\nu_4 (A_{1g})$ и $\nu_{16} (E_g)$ [13] соответственно). По-видимому, к «внутренним» колебаниям Ср-колец относятся слабые линии: 1135 см^{-1} [пульсационное $\nu_3 (A_{1g})$ в симметрии D_{5d}], 3130 см^{-1} (валентное С—Н-колебание, $\nu_1 (A_{1g})$), 1280 см^{-1} (плоское деформационное С—С—Н, $\nu_{24} (E_{2g})$) [13, 14].

2. Колебания N_2 . Отнесение нормальных колебаний фрагмента TiN_2Ti к определенным валентным или деформационным колебаниям в большой степени является условным, поскольку формы этих колебаний представляют собой линейные комбинации колебаний нескольких связей и углов [17], и нормальное колебание обозначается по преимущественному вкладу в его форму естественных координат. Для плоского фрагмента $\text{Ti}_1\text{—N}_1\text{—N}_2\text{—Ti}_2$ с углами $\angle \text{TiNN} = 176.5^\circ$ симметрии C_{2h} по правилам отбора в спектре КР должны проявляться только полносимметричные A_g валентные колебания связей азот—азот $\nu_{A_g}(\text{NN})$ и титан—азот $\nu_{A_g}(\text{TiN})$ и деформационное колебание углов $\angle \text{TiNN}$ $\delta_{A_g}^{xz}(\text{TiNN})$: $\Gamma_{C_{2h}} = 3A_g^{\text{КР}} +$

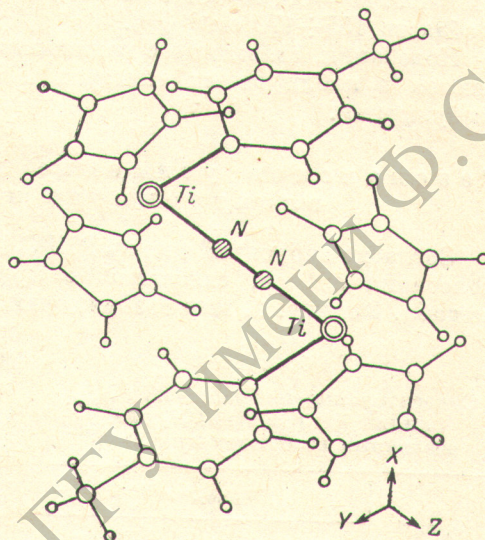


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса $\text{Cr}_2\text{Ti}(\text{p-CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4)_4$.

$+2B_{\text{ик}}$. Кроме плоских колебаний, в спектрах КР комплекса $(\text{Cr}_2\text{TiR})_2\text{N}_2$ также может быть активно полносимметричное внеплоскостное деформационное колебание, происходящее в плоскости YOZ $\pi_{A_g}^{yz}(\text{TiNN})$, которое меняет положение плоскости фрагмента TiNNTi относительно остальных связей и углов в молекуле $(\text{Cr}_2\text{TiR})_2\text{N}_2$, практически не меняя величин углов между связями титан—азот и азот—азот.

Сравнение спектров КР комплексов $(\text{Cr}_2\text{TiR})_2\text{N}_2$ для $^{14}\text{N}_2$ и $^{15}\text{N}_2$ (табл. 1) показывает, что изотопное понижение частот испытывают линии 1804 (1751 см^{-1} для $^{15}\text{N}_2$), 894 см^{-1} (873 см^{-1} для $^{15}\text{N}_2$) и 456 см^{-1} (442 см^{-1} для $^{15}\text{N}_2$), которые можно отнести к A_g плоским валентному $\nu(\text{NN})$ и деформационному $\delta_{A_g}^{xz}(\text{TiNN})$ и внеплоскостному деформационному $\pi_{A_g}^{yz}(\text{TiNN})$ колебаниям соответственно.

Частота 1804 см^{-1} , понижающаяся на 3.3% при замене $^{14}\text{N}_2$ на $^{15}\text{N}_2$, отнесенная к $\nu(\text{NN})$, хорошо согласуется как со способностью координированного азота к дальнейшему восстановлению [2], так и с длиной связи азот—азот, равной 1.162 Å [12, 18–21].

Очевидно, частоты полносимметричных деформационных колебаний в плоскостях XOZ и YOZ $\delta_{A_g}^{xz}(\text{TiNN})$ и $\pi_{A_g}^{yz}(\text{TiNN})$ будут различны, поскольку пространственное окружение атомов N в этих плоскостях различно (рис. 3). В плоскости XOZ атомы водорода фенильных групп расположены довольно близко к атомам азота ($l_{\text{N...H}} \approx 2.3$ Å), что может привести к значительному увеличению частоты деформационного колебания $\delta_{A_g}^{xz}(\text{TiNN})$ в этой плоскости. Циклопентадиенильные кольца довольно далеко отстоят от атомов азота, и деформационное колебание $\pi_{A_g}^{yz}(\text{TiNN})$ в плоскости YOZ должно иметь частоту в области $400\div530$ см^{-1} , харак-

терной для δ (MNN) в линейных комплексах молекулярного азота с фрагментами MN_2M [22] и MN_2 [23]. Учитывая это и наблюдаемое изотопное смещение, мы отнесли полосы 894 и 456 cm^{-1} к $\delta_{A_g}^{xz}$ (TiNN) и $\pi_{A_g}^{yz}$ (TiNN). Заметим, что самое высокочастотное деформационное колебание δ (TiNN) 714 cm^{-1} наблюдалось для матричного комплекса $Ti(N_2)_6$ [24].

Как показывает модельный расчет колебаний фрагмента $Ti-N-N-Ti$ с углами $\angle TiNN$ от 180 до 160° и силовыми постоянными связей NN от 16 до 24 cm^{-2} и $Ti-N$ от 4 до 8 cm^{-2} , колебание ν_{A_g} (TiNN) имеет довольно низкую частоту и не испытывает изотопного смещения. Следовательно, одна из наблюдаемых линий КР 156 или 176 cm^{-1} в спектре КР комплекса $(Cr_2TiR)_2N_2$ может принадлежать ν_{A_g} (TiN). Например, в линейных би-ядерных комплексах $[(NH_3)_5M-N_2-M^1(NH_3)_5]X_4$ (где $M=M^1=Ru$ и $M=Ru$, $M^1=Os$, $X=Cl^-$, Br^- , J^- , BF_4^-) к ν_{A_g} ($M-N_2$) отнесены линии КР в области 155–170 cm^{-1} [22].

Колебания, связанные с радикалами R ($R=Ph$, Bz) [25, 26], не проявляются в наблюдаемых спектрах РКР, очевидно, из-за селективности возбуждения.

Резонансное усиление в спектрах и природа электронного перехода 600 нм

Согласно вибронной теории РКРС [6, 7, 27, 28], резонансно усиливаются колебания атомов, связанных с хромофорными группами. Как видно из табл. 2 и рис. 1, при возбуждении комплексов $(Cr_2TiR)_2N_2$ в пределах контура полосы поглощения ~600 нм резонансное усиление испытывают

Таблица 2
Относительные интенсивности $S_{отн.}$ линий КР $(Cr_2TiPh)_2N_2$ для различных возбуждающих линий

ω , cm^{-1}	$\lambda_{возб.}$, нм		
	632.8	514.5	501.7
156	3.3		1.5
176	6.5		
230	34.0	4.2	
389	48.4	4.5	
456	3.7		
491	2.7		
620	5.2		
894	7.0	5.7	0.7
1135	1.7		
1804	1.8	1.2	1.0

как колебания металл—лиганд ($\nu_{16}(E_g)$, $\nu_4(A_{1g})$, δ_{A_g} (TiNN) и ν_{A_g} (TiN), так и внутрилигандные [$\nu_3(A_{1g})$, $\nu_1(A_{1g})$ и ν_{A_g} (NN)] для лигандов C_5H_5 -кольца и N_2 .

Исследования РКРС большого числа комплексов переходных металлов с лигандами различных типов показывают, что вид спектра РКРС зависит от характера возбуждаемого электронного перехода [6, 7].

В работе [5] на основании модельного расчета $(Cr_2TiH)_2N_2$ переход при 600 нм отнесен к ${}^1B_u \leftarrow {}^1A_{1g}$ [$\dots (a_g)^2 \rightarrow \dots (a_g)^1 (b_u)^1$], где орбитали a_g и b_u являются связывающей и разрыхляющей комбинациями

$1a_1$ уровней от каждого центра Cr_2TiL_2 , расщепленными вследствие дифференциального взаимодействия с π_u и π_g^* -орбиталями мостикового N_2 (рис. 2). Для группы Cr_2TiL_2 орбиталь $1a_1$ ($0.51d_{x^2-y^2} + 0.30d_{z^2} + 0.18\pi Cr(e_g)$) является преимущественно орбиталью металла, взаимодействующей с e_g -орбиталями Cr-колец [29]. Таким образом, орбитали a_g и b_u ($Cr_2TiR)_2N_2$ являются четной и нечетной комбинациями орбиталей $d_{x^2-y^2}$; d_{z^2} ; πCr ; π_u и π_g^* N_2 соответственно. Так как орбиталь b_u является связывающей относительно связей NN и Ti—Cr и разрыхляющей относительно связей Ti—N и Cr-колец, то при ее заселении будет происходить перенос электронной плотности в области связей NN и Ti—Cr, что и вызовет резонансное усиление колебаний этих связей. Причем изменение плотностей на связях Ti—Cr наибольшее, поскольку наибольшие факторы резонансного усиления наблюдаются для $\nu_4(A_{1g})$ и $\nu_{16}(E_g)$ колебаний металл—кольцо.

З а к л ю ч е н и е

Полученные РСКР комплексов $(\text{Cr}_2\text{TiR})_2\text{N}_2$ подтверждают отнесение электронного перехода 600 нм к ${}^1B_u \leftarrow {}^1A_g$, происходящему с переносом электронной плотности от Ti к Cr-кольцам и координированному N_2 . Значения частот колебаний центрального фрагмента Ti—N—N—Ti хромофорной группировки хорошо согласуются с особенностями молекулярной структуры комплексов.

Авторы выражают благодарность А. Ф. Шестакову за полезные дискуссии.

Л и т е р а т у р а

- [1] А. Е. Ш и л о в, А. К. Ш и л о в а, Е. Ф. К в а ш и н а. Кинетика и катализ, *10*, 1402, 1969.
- [2] J. H. Teuben. *J. Organomet. Chem.*, *57*, 159, 1973.
- [3] J. H. Teuben. Proefschrift ter verkrijging van het doctoraat in de Wiskunde en Naturwetenschappen. Groningen, 1973.
- [4] A. D. Liehr. *Advances in Chemical Physics*. Ed. I. Prigogine, Vol. 5, p. 241, N. Y.—London, 1963.
- [5] Р. Х о ф ф м а н, Д. Л. Т о р н, А. Е. Ш и л о в. Коорд. хим., *3*, 1261, 1978.
- [6] П. П. Ш о р ы г и н. Усп. химии, *47*, 1697, 1978.
- [7] T. G. Spiro, P. Stein. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, *28*, 501, 1977.
- [8] П. П. Ш о р ы г и н. Усп. физ. наук, *109*, 293, 1973.
- [9] Ю. Г. Б о р о д ь к о, А. Е. Ш и л о в. Усп. химии, *38*, 761, 1969.
- [10] А. В. П о л е т а е в, З. С. Ш м у р а к. Авт. свид. № 603812.
- [11] И. Брандмюллер, Г. Мозер. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света. «Мир», М., 1964.
- [12] J. D. Zeinstru, J. H. Teuben, F. Jellinek. *J. Organomet. Chem.*, *170*, 39, 1979.
- [13] E. R. Lippincott, R. D. Nelson. *Spectrochim. Acta*, *10*, 307, 1958.
- [14] V. T. Aleksanjan, B. V. Lokshin. *J. Organomet. Chem.*, *131*, 113, 1977.
- [15] D. M. Adams, W. S. Fernandi. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2507, 1972.
- [16] V. T. Aleksanjan, B. V. Lokshin, G. K. Borisov, G. G. Devyatkin, A. S. Smirnov, R. V. Nazarova, J. A. Koningstein, B. F. Gächter. *J. Organomet. Chem.*, *124*, 293, 1977.
- [17] Л. М. Качапина. Автореф. канд. дис., М. 1972.
- [18] I. M. Treitel, M. T. Flood, R. E. Marsh, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, *91*, 6512, 1969.
- [19] Л. М. Качапина, Ю. Г. Б о р о д ь к о, А. В. С а ж н и к о в а, И. А. З а х а р о в а, Т. В. Б у т е н к о в а, В. С. Л е н е н к о. Ж. структ. хим., *15*, 37, 1974.
- [20] J. Manriquez, J. F. Bergaw. *J. Am. Chem. Soc.*, *96*, 6229, 1974.
- [21] J. M. Manriquez, R. D. Sanner, R. E. Marsh, J. E. Bergaw. *J. Am. Chem. Soc.*, *98*, 3042, 1976.
- [22] M. W. Bee, S. F. Kettle, D. B. Powell. *Spectrochim. Acta*, *31A*, 89, 1975.
- [23] M. W. Bee, S. F. Kettle, D. B. Powell. *Spectrochim. Acta*, *31A*, 585, 1974.
- [24] R. Busby, W. Klotzbücher, G. A. Ozin. *Inorg. Chem.*, *16*, 822, 1977.
- [25] Л. М. С в е р д л о в, М. А. К о в н е р, Е. П. К р а й н о в. Колебательные спектры многоатомных молекул. «Наука», М., 1970.
- [26] E. Maslowsky. *Vibrational Spectra of Organometallic Compounds*. New York—London—Toronto, 1976.
- [27] A. C. Albrecht. *J. Chem. Phys.*, *34*, 1476, 1961.
- [28] J. Tang, A. C. Albrecht. *Raman Spectroscopy*, vol. 2, Ed. Szymanski, N. Y., Plenum Press, 1970.
- [29] W. J. Lauchew, R. Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, *98*, 1729, 1976.

Поступило в Редакцию 21 марта 1979 г.