

## Основы метода КР и его современные возможности

Как известно, колебательная спектроскопия располагает двумя основными методами наблюдения колебательного спектра (рис. 1) – ИК поглощение и комбинационное рассеяние.

### Два способа наблюдения колебательного спектра:

#### ИК поглощение:

полярные связи,  
полярные взаимодействия,  
водородная связь

$$J_{ик} \sim \left( \frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)_0^2$$

$\mu$  – дипольный момент

#### КР-комбинационное рассеяние:

кратные связи,  
атомы с большой поляризуемостью,  
сопряжение, «спектр малых частот»

$$J_{кр} \sim \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0^2$$

$\alpha$ - поляризуемость

( $\mu = \alpha E$ )

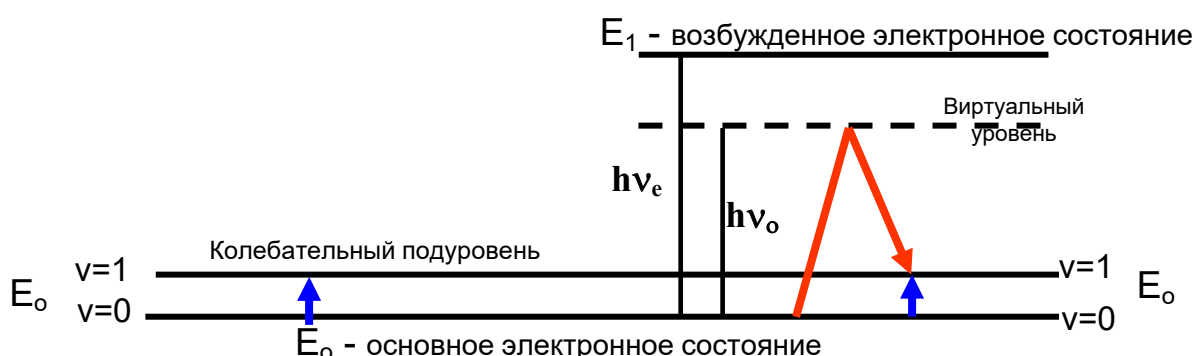


Рис.1

В обоих случаях частоты наблюдаемого спектра соответствуют нормальным колебаниям молекулы, но механизм взаимодействия вещества со светом в этих двух случаях совершенно разный, поэтому интенсивности линий определяются разными свойствами: в ИК – изменением дипольного момента молекулы при данном нормальном колебании, в КР – соответствующим изменением поляризуемости. ИК метод хорош при изучении полярных связей и взаимодействий, метод КР незаменим при изучении систем с большой поляризуемостью (идентификация кратных связей, сопряженных систем, связей с участием тяжелых атомов,). К тому же метод КР – неdestructивный, образец не требует специальной подготовки и возвращается заказчику. Для регистрации спектра требуется минимальное количество вещества (миллиграммы, микролитры) в любом агрегатном состоянии. Наличие микроскопа делает возможным КР-микрортографирование поверхностей с разрешением  $\sim 1 \mu$ , а конфокальная оптика позволяет проводить 3D-картографирование. Отсюда вытекают возможности изучения тонких пленок и многослойных материалов в электронике, микроструктуры композитов, on-line контроля хода реакций и производственных процессов.

## ***Тематика собственных научных исследований:***

1.  $\sigma$ -сопряженные элементоорганические полимеры нового типа – полидиалкилметалланы  $[\text{RR}'\text{El}]_n$ , где  $\text{El}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ . Особенности их строения, фазовые переходы. Возможности их применения в современной электронике.
2. Аналоги карбенов и их комплексы, в частности, ароматические системы с участием атома металла.
3. Кратные связи типа  $\text{Si}=\text{C}, \text{Si}=\text{Si}, \text{Si}=\text{Pt}$ .
4. Различные модификации углерода, их идентификация методом КР.
5. Строение *клозо* и *нидо* -боранов и карборанов различной величины. Фазовые переходы и молекулярная подвижность.

## Список основных публикаций за 2008-2015 гг.:

L.A. Leites, S.S. Bukalov, R.R. Aysin, A.V. Piskunov, M.G. Chegerev, V.K. Cherkasov, A.V. Zabula, R. West, *Aromaticity of an unsaturated N-heterocyclic stannylene (HCRN)<sub>2</sub>Sn<sup>II</sup> as studied by optical spectra and quantum chemistry. Comparison in the series (HCRN)<sub>2</sub>El<sup>II</sup> El=C, Si, Ge, Sn (R=t-Bu or Dip), Organometallics*, **2015**, 34, 2278–2286.

S. S Bukalov, R.R. Aysin, L.A. Leites, M.A. Kurykin, V.N. Khrustalev, *Non-rigid molecule of copper(II) diiminate Cu[CF<sub>3</sub>C(NH)CFC(NH)CF<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, its conformational polymorphism in crystal and structure in solution, (Raman, UV-vis and quantum chemistry study), J. Mol. Structure*, **2015**, 1098, 246-254.

A.G. Ryabenko, D.P. Kiryukhin, G.A. Kichigina, O.M. Zhigalina, S.N. Sul'yanov, E.N. Nikolaev, M.N. Larichev, S.S. Bukalov and A.N. Krasnovskii, *Reactions on Single-Wall Nanotubes: 2. Reactions on the Nanosized Surface of Nanotubes in Liquid Hydrocyanic Acid, High Energy Chemistry*, **2015**, 49 (1), 53–57.

S.V. Svidlov, O.A. Varzatskii, T.V. Potapova, A.V. Vologzhanina, S.S. Bukalov, L.A. Leites, Y.Z. Voloshin, Yu.N. Bubnov, *C-carboranylation of a quasi-aromatic iron(II) cage complex and its organocaromatic analog by the metal-catalyzed (promoted) cross-coupling reactions*, Inorg. Chem. Commun. **2014**, **43**, 142-145.

С.С. Букалов, Л.А. Лейтес, Р.Р.Айсин, И.С. Бушмаринов, А.О. Дмитриенко, А.А.Корлюков М.И. Бузин, В.С. Папков, Н.А.Чернявская, А.И.Чернявский, *Еще раз к вопросу о строении и фазовых переходах полидиметилсилана*. Изв. РАН, Сер. Хим, **2014**, №11, 1-12.

S.S. Bukalov, Ya.V. Zubavichus, L.A. Leites, A.I. Sorokin, A.S. Kotosonov, *Structural changes in industrial glassy carbon as a function of heat treatment temperature according to Raman spectroscopy and X-ray diffraction data*, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, **2014**, 5 (1), 186-191.

М.М.Хрущов, Е.А. Марченко, И.С. Левин, А.А.Дубравина, С.С. Букалов, Ю.А. Тарелкин *Наноккомпозитная структура и трибологические свойства алмазоподобных покрытий, легированных хромом. Вестник научно-технического развития*, **2014**, №4 (80), 24-31.

K. C. Mondal, P.P. Samuel, H.W. Roesky, R.R. Aysin, L.A. Leites, S. Neudeck, J. Lübben, B. Dittrich, M. Hermann, G. Frenking, *One Electron Mediated Rearrangements of 2,3-Disiladiborene*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 8919-8922.

V.N. Khrustalev, Zh.V. Matsulevich, V.K. Osmanov, R.R. Aysin, A.S. Peregudov, L.A. Leites, A.V. Borisov, *A novel facile route to stabilize the highly reactive ArTeCl species via formation of T-shaped tellurenyl chloride adducts: quasi-planar zwitterionic [HPy\*]TeCl<sub>2</sub> and [HPm\*]TeCl<sub>2</sub>; Py\* = 2-pyridyl, Pm\* = 2-(4,6-dimethyl)pyrimidyl*, *Eur.J. Inorg.Chem.*, **2014**, 22, 3582–3586.

С.С. Букалов, Р.Р. Айсин, Л.А. Лейтес, В.Е. Еремышев, *Обнаружение частиц кубического алмаза и sp<sup>2</sup> углерода в метеорите «Челябинск» методом КР-микротомографии*, Изв. РАН, сер. ХИМ. **2013**, № 4, 1129-1130.

S.S. Bukalov, R.R. Aysin, L.A. Leites, V.E. Eremyashev, *Discovery of cubic diamond and sp<sup>2</sup> carbon micro-particles in “Chelyabinsk” meteorite by Raman micro-mapping*, *Carbon* **2013**, 54, 537-556.

A.G. Matveeva, Z.A. Starikova, R.R. Aysin, R.S. Skazov, S.V. Matveev, G.I. Timofeeva, M.P. Passechnik, E.E. Nifant'ev, *Unusual stabilization of tris-ligand cations [LnL<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> in the series of lanthanide(III) complexes with phosphoryl containing 1,8-naphthyridines. Crystal structures, DFT analysis and solution study by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS)*, *Polyhedron* **2013**, 61, 172-180.

D.V. Aleksanyan, V.Yu. Aleksenko, YV. Nelyubina, A.A. Vasil'ev, R.R. Aysin, Z.S. Klemenkova, V.A. Kozlov, P.V. Petrovskii, I.L. Odinets, *Monoanionic salicylaldimine ligands with (thio)phosphoryl pendant arms: Synthesis and complexing features*, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, 404, 167–174.

С.С.Букалов., *Современные возможности спектроскопии КР*, сб. памяти П.П. Шорыгина, **2013**.

Л.А. Лейтес, *Подходы П.П. Шорыгина к решению химических проблем методом спектроскопии комбинационного рассеяния и их развитие*, сб. памяти П.П.Шорыгина, **2013**.

A.G. Matveeva, T.V. Baulina, Z.A. Starikova, M.S. Grigor'ev, Z.S. Klemenkova, S.V. Matveev, L.A. Leites, R.R. Aysin, E.E. Nifant'ev. *Mononuclear lanthanide complexes with tetraridentate bis(phosphorylamino)-substituted 1,8-naphthyridine ligand, synthesis. X-ray structure and vibrational spectra*, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, 384, 266-274.

R.R. Aysin, L.A. Leites, V.V. Burlakov, V.B. Shur, U. Rosenthal, *Peculiarities of the vibrational spectra and electronic structure of the five-membered metallacyclocumulenes of the group IVb metals*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 922–928.

V.G. Avakyan, S.S. Bukalov, R.R. Aysin, L.A. Leites, *Unstable 1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disilacyclobutane and its "spontaneous" polymerization. Vibrational spectroscopy and quantum-chemistry study*, *Organometallics*, **2012**, 31, 7063–7073.

V.N. Khrustalev, S.R. Ismaylova, R.R. Aysin, Zh.V. Matsulevich, V.K. Osmanov, A.S. Peregudov, A.V. Borisov, *Perpendicular versus coplanar conformation of the SeCl<sub>2</sub> moiety in T-shaped selenyl chloride adducts – propeller-like free rotation in solution*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5456–5460

Р.Р. Айсин, Л.А. Лейтес, С.С. Букалов, В.Н. Хрусталёв, И.В. Борисова, Н.Н. Землянский, А.Ю. Смирнов, М.С. Нечаев, *Колебательные спектры и особенности строения аналогов карбенов типа E<sup>II</sup>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и ClE<sup>II</sup>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> в ряду E<sup>II</sup> = Ge, Sn, Pb*, *Изв. РАН, Сер. Хим.*, **2011**, 68-78.

Р.Р. Айсин, П.С. Коротеев, А.А. Корлюков, А.В. Забула, С.С. Букалов, Л.А. Лейтес, М.П. Егоров, О.М. Нефедов, *Строение карбеноидных комплексов (CO)<sub>5</sub>M-EI(Cl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>THF (M=Cr, W; EI= Ge, Sn; n=1,2), по данным колебательной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и квантовой химии*. *Изв. РАН, Сер. Хим.* **2010** №2, 341-353.

А.М. Лопатин, С.С. Букалов, Л.А. Лейтес, Ю.В. Коршак, Л.Н. Никитин, акад. А.Р. Хохлов, *Синтез полианилина в среде сверхкритического диоксида углерода*, *ДАН*, **2010**, 432, 1-5.

V.N.Khrustalev, R.R.Aysin, I.V.Borisova, A.S. Peregudov, L.A.Leites, N.N.Zemlyansky, *A new stable monomeric lead(II) dithiolate Pb(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>:an interplay between a dynamic "flip-flop" process in solution and conformational isomerism in the solid state*, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9480.

С.С. Букалов, Р.Р. Айсин, Л.А.Лейтес, *О конформации этильных групп в молекулах диэтилсиланов*, *Известия АН, Сер. хим.* **2010**, 1352-1356.

Л.Н. Никитин, В.Н. Горшенев, В.Г. Васильев, С.С. Букалов, *Изменение пластичности кремнийорганических каучуков с помощью модифицирования их полипирролом*, *Журн. Прикл. Химии*, **2010**, 83, 479-83.

S.S. Bukalov, L.A. Leites, R.West, *Regularities and peculiarities of polydialkylsilane order-disorder transitions as studied by the methods of optical (UV, Raman and IR) spectroscopy*, *Silicon*, **2010**, 2, 235-245.

V.P.Kladko, A.F.Kolomys, M.V. Slobodian, V.V. Strelchuk, V.G. Raycheva, A.E. Belyaev, S.S. Bukalov, V.A. Sidoruk, *Internal strains and crystal structure of the layers in GaAlN/GaN heterostructures grown on a sapphire substrate*. *J. Appl. Phys.*, **2009**, 105, 063515.

A.G. Matveeva, P.S. Lempert, R.R. Aysin, L.A. Leites, A.V. Vologzhanina, Z.A. Starikova, M.P. Passechnik, E.П. Nifan'tyev, *Lanthanide (III) Complexes of a novel tridentate O,N,N ligand, phosphoryl-containing 1,8-naphthyridine. X-ray structure and vibrational spectra*, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 3187-95.

S.S. Bukalov, Y.V. Zubavichus, L.A. Leites, J.R. Koe, R. West, *UV, Raman and XRD study of polymorphism of poly(methyl-n-propylsilane)*, *Polymer*, **2009**, 50, 4845-4851.

А.Г. Матвеева, П.С. Лемпорт, М.П. Пасечник, Р.Р. Айсин, Л.А. Лейтес, Э.Е. Нифантьев, *Координация 2-фосфорилалкилзамещённых 1,8-нафтиридинов в комплексах с нитратами лантанидов*, *Изв РАН, Сер. хим.*, **2009** №7, 1375-1381.

L.A. Leites, G.I. Magdanurov, S.S. Bukalov, R. West, *Intermolecular =C-H...:C hydrogen bond in a crystalline unsaturated Arduengo-type carbene*, *Mend. Commun.* **2008**, 18, 14-15.

V.N. Khrustalev, I.A. Portnyagin, M.S. Nechaev, R.R. Aysin, S.S. Bukalov, *The heteronuclear bonding between heavier Group 14 elements and transition metals: novel trioxystannate-iron complex {[Li][(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Sn-Fe(CO)<sub>4</sub>]}<sub>2</sub> with unusual stannate fragment*, *Dalton Trans.* **2008**, 1140-1143.

S.S. Bukalov, L.A. Leites, K.A. Lyssenko, R.R. Aysin, A.A. Korlyukov, Y.V. Zubavichus, K.Yu. Chernichenko, E.S. Balenkova, V.G. Nenajdenko, M.Yu. Antipin *Two modifications formed by sulflower C<sub>16</sub>S<sub>8</sub> molecules, their study by XRD and optical spectroscopy studies*. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, 112 10949-10961.

С.С.Букалов, Л.А. Лейтес, *Предрезонансное усиление в спектрах комбинационного рассеяния σ-σ сопряжённых полидиалкилметалланов – перспективных линейных полимеров нового типа*, Монография «Комбинационное рассеяние – 80 лет исследований», под редакцией В.С. Горелика, гл. 10, 510-535, ФИАН, Москва, **2008**.

С.С. Букалов, Ж. Освальт, *Современная техника спектроскопии КР*, Монография «Комбинационное рассеяние – 80 лет исследований», под редакцией В.С. Горелика, гл. 9, 458-482, ФИАН, Москва, **2008**.