

В.П. Спиридонов

СОВРЕМЕННАЯ ГАЗОВАЯ ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ И НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Газовая электронография, как экспериментальный метод изучения структуры молекул по дифракционной картине рассеяния быстрых электронов, зародилась в начале 30-х годов текущего столетия. Благодаря важным преимуществам — простоте экспериментальной техники, возможности изучать неполярные, тяжелые и достаточно сложные молекулы — этот метод приобрел в структурном анализе молекул первостепенное значение. Число изученных молекулярных структур соединений разных классов превысило тысячу. В основном это органические соединения, однако с разработкой методики высокотемпературных съемок возможности метода структурной неорганической химии расширились и исследования молекул неорганических соединений также интенсивно развиваются.

За последние два десятилетия благодаря достижениям в приборостроении, прецизированию методик получения и фотометрирования электронограмм, широкому использованию в обработке экспериментальных данных быстродействующих ЭВМ метод газовой электронографии значительно усовершенствован, а сам процесс структурного анализа почти полностью автоматизирован. Это привело к резкому сокращению времени исследования, росту надежности и точности результатов эксперимента, позволило изучать более тонкие детали молекулярных структур. Дальнейшие возможности прецизирования метода откроются при замене фотографического способа регистрации рассеянных электронов сцинтилляционными счетчиками. Однако из-за сложностей в проведении измерений эта методика в рутинном структурном анализе пока не столь эффективна и в настоящее время используется только в специальных целях. Основные усовершенствования структурного анализа за последние годы связаны с уточнением теории рассеяния быстрых электронов атомами и молекулами, применением более совершенных приемов и алгоритмов современной вычислительной математики и более строгим учетом динамики внутримолекулярного движения ядер.

Главная информация, которую может дать в настоящее время метод газовой электронографии, — это геометрическая конфигурация молекул, т.е. пространственное расположение ядер составляющих ее атомов, а также среднеквадратичные амплитуды колебаний пар ядер. В последнее время предприняты интенсивные попытки расширить область применения метода для изучения силовых полей и барьеров внутреннего вращения молекул, распределения зарядов и энергетике, исследования молекул и их ассоциатов в сверхзвуковых потоках, химических равновесий в газовой фазе, определения структур свободных радикалов

и ионов и т.д. Однако эти вопросы выходят за рамки настоящей статьи.

Состояние и возможности метода при определении молекулярных структур

Поскольку при температуре эксперимента пар, в котором рассеиваются электроны, представляет собой совокупность молекул исследуемого вещества, находящихся в различных вращательных и колебательных состояниях,¹ на опыте могут быть получены только некоторые эффективные величины межъядерных расстояний $r_g(T)$ - средние значения по всем вращательным и колебательным уровням, возбужденным при температуре эксперимента T :

$$r_g(T) = \langle r \rangle_T = r_e + \delta r_T + \langle \Delta Z \rangle_T + \frac{\langle \Delta x^2 \rangle_T + \langle \Delta y^2 \rangle_T}{2r_e} + \dots, \quad (1)$$

где r_e - равновесное значение межъядерного расстояния; δr_T - поправка на центробежное растяжение, учитывающая заселенность вращательных уровней; $\langle \Delta Z \rangle_T$ - среднее значение изменения межъядерного расстояния вдоль оси Z (направленной по линии, соединяющей ядра атомов), зависящее от констант ангармоничности; $\langle \Delta x^2 \rangle_T, \langle \Delta y^2 \rangle_T$ - среднеквадратичные смещения ядер в перпендикулярных направлениях, зависящие от констант гармонического силового поля; $\langle \dots \rangle_T$ - символ, означающий усреднение по колебательным состояниям, возбужденным при температуре T .

Поскольку поправка на центробежное растяжение δr_T , как правило, мала (0,001-0,003 Å и ниже), основное влияние на межъядерные расстояния оказывают колебания ядер.

Такой же смысл эффективных величин имеют и среднеквадратичные амплитуды колебаний пар ядер.

Из (1) видно, что межъядерные расстояния молекул, определяемые методом газовой электронографии, зависят от температуры и не совпадают с равновесными значениями. Наибольшие отличия имеют место для молекул с низкими частотами колебаний, когда верхние колебательные уровни заметно заселены и существенную роль играет ангармоничность колебаний.

1. Сопоставление электронографических и спектроскопических данных

При решении разнообразных структурных задач методом газовой электронографии нередко возникает необходимость использования дан-

¹Влиянием возбужденных электронных состояний обычно пренебрегают, хотя они могут играть известную роль для ряда молекул, содержащих, например, атомы переходных элементов.

ных или сопоставления с данными, полученными методом вращательной спектроскопии (чаще всего, микроволновой), а в спектроскопических исследованиях может возникнуть соответствующая обратная задача. Сопоставление и использование данных обоих методов необходимо также при выявлении структурно-химических закономерностей. Эти процедуры чаще всего проводят без учета различия физического смысла расстояний, получаемых в обоих методах, из-за разной физической природы рассеяния электронов и поглощения электромагнитных волн. Часто не учитывается также и то важное обстоятельство, что в отличие от электронографических значений молекулярных параметров, усредненных по всем состояниям, возбужденных при температуре эксперимента, вращательная спектроскопия дает значения геометрических параметров для отдельных состояний (чаще всего, для нулевого колебательного уровня).

Этот простой подход обычно удовлетворителен для многих целей, когда требуемая точность не превышает сотых долей Å. Если такая точность недостаточна, данные обоих методов необходимо привести к единой шкале. Эту шкалу можно получить, если для молекулы известно силовое поле в гармоническом приближении. Тогда, вычисляя небольшие поправки в этом приближении для эффективных межъядерных расстояний в электронографии и моментов инерции в спектроскопии, можно получить сопоставимые по физическому смыслу величины, соответствующие расстояниям между средними положениями ядер для основного колебательного уровня (так называемую r_z - структуру). Следует отметить, что r_z - структура меньше подвержена влиянию колебаний, а потому более согласована геометрически.

Такая методика, помимо корректного сопоставления межъядерных расстояний, позволяет производить совместную обработку данных, полученных методом электронографии и методом микроволновой спектроскопии для одних и тех же молекул. Проиллюстрируем возможности такой методики на примере микроволнового [1,2] и электронографического [3] исследований молекулы XeOF_4 .

В микроволновом исследовании были получены вращательные постоянные для достаточного числа изотопозамещенных молекул, однако координаты атома Xe, лежащего возле центра масс, содержали большую неопределенность, приводившую к нежелательной корреляции между межъядерным расстоянием $\text{Xe}-\text{O}$ и углом OXeF . С другой стороны, и электронографические данные не позволяли разрешить в отдельности близкие межъядерные расстояния $\text{Xe}-\text{O}$ и $\text{Xe}-\text{F}$, содержащие к тому же легкий и тяжелый атомы, что дополнительно осложняло расшифровку.

В работе [3] был составлен функционал, содержащий одновременно разности вычисленных и измеренных значений интенсивности рассеяния по данным электронографии и вычисленных и измеренных значений моментов инерции (а также расстояния атома O от центра масс) по данным микроволновой спектроскопии. Минимизация объединенного функционала при помощи ЭВМ позволила избавиться от недостатков каждого метода в отдельности и получить более надежные значения межъядерных расстояний, валентных углов и амплитуд колебаний.

Такая методика, объединяющая для решения единой задачи экспе-

риментальные данные двух разных структурных методов, перспективна для разрешения близких по величине межъядерных расстояний, нахождения положения легких атомов и решения других сложных структурных задач. Методика одновременной обработки с использованием ЭВМ результатов измерений самых различных методов исследования может быть весьма эффективной для получения максимума достоверной информации относительно свойств исследуемого вещества.

2. О точности определения молекулярных структур электронографическим методом

Современная газовая электронография -- тонкий физический эксперимент, основанный на тщательных измерениях интенсивности и углов рассеяния, со множеством разнообразных источников случайных и систематических ошибок, которые по-разному оцениваются в разных лабораториях. В настоящее время, однако, становится общепризнанным, что систематические ошибки ограничивают точность электронографического метода в большей мере, нежели случайные.

Поэтому статистическая обработка интенсивностей всегда должна быть дополнена тщательным анализом источников систематических ошибок, а статистическими критериями при отборе моделей, в особенности различающихся тонкими деталями строения, необходимо пользоваться с осторожностью.

Можно считать, что в благоприятных случаях (невысокие температуры, простые молекулы) точность определения межъядерных расстояний электронографическим методом при использовании современной прецизионной фотографической методики может быть доведена до 0,001 Å и приблизительно такую же точность можно получить при определении амплитуд колебаний. Это иллюстрируется табл. 1, в которой сопоставляются величины межъядерных расстояний r_e и среднеквадратичных амплитуд колебаний l_e , определенных путем пересчета из электронографических и спектроскопических данных для некоторых двухатомных молекул.

Табл. 1. Межъядерные расстояния (Å) и среднеквадратичные амплитуды колебаний (Å) двухатомных молекул по электронографическим и спектроскопическим данным [4]

Молекула	r_e		l_e	
	Электроногр.	Спектр.	Электроногр.	Спектр.
O_2	1,207 ₃	1,207 ₄	0,038 ₉	0,0370
NO	1,150 ₈	1,1507	0,034 ₇	0,0349
N_2	1,099 ₄	1,0976	0,030 ₉	0,0323
Cl_2	1,986	1,988	0,044 ₆	0,046

Для многоатомных молекул ситуация значительно сложнее. Успех структурного исследования в общем случае определяется соотношением числа параметров (включая колебательные), которые могут быть определены на опыте, и числа параметров, необходимых для полного описания молекулярной структуры. За исключением небольшого числа относительно простых случаев полный набор молекулярных параметров превышает возможности электронографического метода и структурная задача полностью решена быть не может. Поэтому при исследовании молекул сложного строения ограничиваются решением только частных структурных задач, вводя различные допущения о симметрии молекулы и ее составных частей, принимая и фиксируя из каких-либо соображений некоторые межъядерные расстояния и амплитуды колебаний.

В силу этих причин в настоящее время не существует стандартных рецептов решения конкретных структурных задач, а электронографический структурный анализ включает известные элементы изобретательности и искусства, несмотря на значительную степень автоматизации. В особенности трудно определяется структура молекул, в которых имеются близкие по величине межъядерные расстояния, атомы с низкой рассеивающей способностью, при наличии в молекуле тяжелых и легких атомов, низких частот колебаний. Тем не менее даже в самых сложных случаях метод газовой электронографии позволяет получить ценную информацию о структуре молекул.

Таким образом, чтобы судить о точности полученных в электронографическом исследовании величин межъядерных расстояний и углов, а главное оценить степень надежности найденной структуры, недостаточно довольствоваться приводимыми авторами величинами стандартных отклонений, полученными по методу наименьших квадратов, или даже полных ошибок. Необходимо по возможности установить число и разумность сделанных допущений, дать оценку всей процедуре структурного анализа и методике расчета ошибок. Это во многих случаях, основываясь только на публикациях, сделать нелегко или даже просто невозможно в особенности лицам, не знакомым в достаточной степени с техническими деталями метода. Тем не менее на основании накопленного к настоящему времени большого фактического материала, сопоставления с данными других методов можно утверждать, что большинство молекулярных структур, изученных методом газовой электронографии в особенности в последние годы, в основных чертах установлено правильно. Спорными или недоказанными могут быть только отдельные и сравнительно тонкие детали структур, в основном касающиеся небольших отклонений ядерной конфигурации молекулы или ее фрагментов от высокой симметрии. Можно считать далее, что в прецизионных электронографических работах точность определения основных межъядерных расстояний (эффективных величин r_0) колеблется в узких пределах 0,005 Å. В высокомолекулярных исследованиях из-за усложнения методики эта точность ниже, доходя до 0,01 Å, иногда больше.

3. Некоторые особенности исследований методики газовой электронографии

Рассеивающим элементом при электронографическом исследовании является небольшой объем вязкого потока пара исследуемого вещества, истекающего через сопло небольшого диаметра в вакуум при исходном давлении порядка нескольких мм рт. ст. (иногда десятков мм рт. ст.). С этим связан ряд особенностей метода, отличающих его от других методов исследования пара.

Температура пара в точке рассеяния может отличаться от измеряемой на опыте температуры сопла испарителя. Этот эффект обусловлен в основном двумя факторами: увеличением кинетической энергии газового потока и смещением равновесия химической реакции в газовой фазе (если она имеется) при дросселировании [5]. Величина эффекта определяется газодинамическими свойствами вещества, формой сопла, начальным давлением пара в ампуле (обычно ниже равновесного при данной температуре из-за непрерывной откачки и охлаждения вещества при испарении) и термодинамическими характеристиками реакции. Согласно расчетам, выполненным в работе [5] при дросселировании через некоторое модельное сопло пара хлористого натрия, димеризующегося в газовой фазе, температура его только за счет увеличения кинетической энергии понижается на 120° и еще дополнительно на 42° из-за диссоциации димерных молекул. Хотя подобные расчеты в настоящее время содержат большую неопределенность в основном из-за незнания газодинамических свойств веществ, нет сомнений в том, что эффект понижения температуры пара при истечении из сопла действительно имеет место, что может вызвать процессы полимеризации (или другие химические реакции).

Отмеченное понижение температуры пара при истечении из сопла может явиться причиной термодинамической неравновесности твердой и газовой фазы при электронографическом исследовании. Дополнительным фактором, действующим в том же направлении, является неравновесная релаксация различных состояний молекул за счет излучения и соударений в газовой фазе, в результате которой заселенности колебательных, вращательных и трансляционных состояний могут не соответствовать одной и той же температуре.

В силу названных причин данные электронографического метода могут отличаться от данных других физико-химических методов исследования пара, относящихся к равновесным условиям. Поэтому данные по составу пара при определенной температуре, полученные разными методами, при интерпретации электронографических данных необходимо использовать с учетом отмеченных выше особенностей.

Некоторые проблемы строения молекул неорганических соединений

Применение метода газовой электронографии к изучению молекулярных структур привело к накоплению большого экспериментального материала по длинам связей и валентным (или диэдрическим) углам в молекулах. Не имея возможности в рамках настоящей статьи дать исчерпывающий обзор полученных результатов, мы затронем только ограниченную, но важную тему исследования молекул неорганических соединений со сложным внутримолекулярным движением (колебаниями

большой амплитуды)¹. Это движение характеризуется низкими частотами (обычно ниже 100 см^{-1}), что резко отражается на разнообразных свойствах молекул (термодинамических функциях, спектрах, структуре, дипольных моментах и т.д.).

1. Общая характеристика особенностей движения большой амплитуды

Внутримолекулярное движение большой амплитуды характеризуется специфической потенциальной функцией с двумя (или более) минимумами, соответствующими различным пространственным конфигурациям ядер, между которыми возможны переходы. Существует точка зрения, что подобная ситуация в молекулах возникает вследствие вырождения или псевдовырождения электронных состояний (динамический эффект Яна-Теллера) [6].

Если минимумы потенциальной функции достаточно глубоки, а барьеры между ними высоки, то приближенно можно считать, что каждому минимуму соответствует определенная, различимая экспериментально ядерная конфигурация. Это обычный случай квазижестких молекул. Если, наоборот, минимумы потенциальной функции неглубоки, барьеры между ними невысоки (порядка kT), то происходят быстрые переходы молекулы из одной формы в другую и отдельные ядерные конфигурации могут оказаться экспериментально неразличимыми, если время τ акта взаимодействия больше времени жизни τ отдельных конфигураций, так как за время измерения система успевает неоднократно переходить из одних конфигураций в другие. Более того, эти конфигурации могут быть принципиально неразличимыми, если τ меньше или порядка периода колебаний в минимуме потенциальной функции. Ядерная система в такой ситуации утрачивает определенную пространственную симметрию и не характеризуется устойчивой, неизменной во времени конфигурацией ядер. В этом случае результат измерений (например, ядерных координат или дипольного момента) будет зависеть от метода измерения и условий измерения (например, температуры).

Для молекул с подобным внутримолекулярным движением Торсон и Накагава [7] ввели понятие квазисимметрии. Например, квазилинейными будут молекулы, для которых характерен непрерывный переход от изогнутой конфигурации к линейной и обратно. В квазилинейной молекуле утрачивает смысл понятие "равновесный валентный угол" и угловой параметр можно охарактеризовать, например, среднеквадратичным смещением валентного угла от линейного или другими усредненными характеристиками, выражаемыми через функцию плотности вероятности.

Квантовомеханическое решение задачи нахождения потенциальной функции, описывающей такое движение ядер, пока невозможно из-за

¹ Колебания большой амплитуды встречаются также и в молекулах органических соединений. Однако вопросы, связанные со структурой органических соединений, в настоящей статье не рассматриваются.

больших трудностей решения электронного уравнения Шредингера для сложных молекул. Поэтому для описания движения ядер и решения колебательного уравнения в таких случаях приходится задавать определенную форму потенциальной функции и отделять движение большой амплитуды от других ядерных движений. Но и эта более частная задача на сегодняшний день также сложна, так как нельзя воспользоваться обычной теорией малых колебаний и стандартным разложением потенциальной функции в ряд по нормальным координатам из-за медленной сходимости. Эффективный метод состоит в использовании более общих криволинейных координат с введением зависимости эффективной массы от колебательной координаты такого движения [7—12].

2. Электронографические исследования неорганических молекул с большими амплитудами колебаний

Электронографические исследования молекул ReF_7 [13] и IF_7 [14] показали, что ядерная конфигурация этих молекул близка к пентагональной бипирамиде с пятью атомами фтора в экваториальной плоскости, двумя атомами фтора на аксиальной оси и атом Re (или I) в центре. При этом атомы фтора в экваториальной плоскости, образуя цикл, совершают своеобразное движение, которое можно наглядно описать как колебания атомов фтора в перпендикулярной плоскости в такой фазе, что цикл в целом совершает как бы пульсирующее вращение вокруг аксиальной оси. Поскольку это движение представляет собой фактически колебания без существенного вклада во вращательный момент молекулы, оно получило наименование псевдовращения. Смещения атомов фтора из экваториальной плоскости достигают 9° для ReF_7 и $7,5^\circ$ для IF_7 , причем полярные атомы фтора прецессируют вокруг аксиальной оси, отклоняясь от нее на 8° для ReF_7 и на $4,5^\circ$ для IF_7 в такой фазе, которая обеспечивает максимальное избегание атомов фтора на координационной сфере центрального атома. С точки зрения потенциальной функции это движение описывается как непрерывные переходы молекулы между 10 конфигурациями симметрии C_2 и 10 конфигурациями симметрии C_s .

Движение аналогичного, но несколько более сложного характера было обнаружено при электронографическом исследовании молекулы XeF_6 [15,16]. В этой молекуле также происходят непрерывные переходы между конфигурациями различной симметрии (C_{2v} и C_{3v}), которые наглядно можно описать как некое подобие трехмерного псевдовращения, при котором атомы фтора отходят от октаэдрических положений на $5-10^\circ$, как бы стремясь избежать некоторых областей на координационной сфере атома Xe (в соответствии с теорией Гиллеспи-Найхолма авторы [15,16] отождествляют эти области с положением неподеленной электронной пары атома Xe , которая непрерывно перемещается по координационной сфере).

Лучшей иллюстрацией важности последствий такого внутримолекулярного движения ядер для спектроскопии и термодинамики является приближенная оценка частот по электронографическим данным в рассматриваемых работах: ReF_7 $4,4 \text{ см}^{-1}$, IF_7 5 см^{-1} и XeF_6 10 см^{-1} .

Лабораторией электрографии МГУ изучена структура комплексных молекул NaAlF_6 [17], KAlCl_4 [18], K_2CuCl_4 [19], TlInCl_4 [20] и KBeF_3 [21], в которых фрагменты MeX_4 | MeX_3 | имеют конфигурацию, близкую к правильному тетраэдру (треугольнику), а амплитуды колебаний связей $\text{Me}-\text{X}$ сильно завышены по сравнению с обычными амплитудами для пары связанных атомов (0,10--0,15 Å по сравнению с 0,03--0,05 Å). Этот факт можно интерпретировать динамически как высокую подвижность атома щелочного элемента (или Tl) относительно более жесткого фрагмента MeX_4 (или MeX_3), при которой он непрерывно меняет свое положение в молекуле, как бы перескакивая с ребер на грани и на продолжение вершин тетраэдра (аналогичное движение относительно MeX_3).

Можно предположить, что аналогичная динамическая ситуация имеет место и для солей кислородсодержащих кислот: Cs_2SO_4 , K_2SO_4 [22] и TlNO_3 [23], так как и в этих случаях наблюдается высокая симметрия кислотного остатка и большие амплитуды колебаний связей $\text{Me}-\text{O}$ (0,15--0,25 Å). Так, в случае TlNO_3 расшифровка электронограмм производилась как на отдельные ядерные конфигурации симметрии C_s , C_{2v} и C_{3v} , так и в простом предположении их линейной комбинации. При этом оказалось, что фактор расходимости, равный для лучшей модели симметрии C_{2v} 0,205, понижается для линейной комбинации до 0,161, причем вклады конфигураций имеют следующие значения: C_s 11%, C_{2v} 71% и C_{3v} 18%. К сожалению, движение атома Tl относительно фрагмента NO_3 слишком сложно для полного математического описания и решения соответствующей колебательной задачи. Требуются дальнейшие исследования вида теоретических выражений для интенсивности, учитывающих это движение. Однако нет сомнений в том, что динамическая модель молекулы TlNO_3 согласуется с полученными электронографическими данными, что подтверждается также и сопоставлением вычисленной и измеренной величины энтропии [24].

Имеются определенные основания полагать, что сложное внутримолекулярное движение ядер с низкими частотами встречается в молекулах неорганических соединений чаще, чем это принято думать в настоящее время. Возможно, с позиций таких динамических, квазисимметричных моделей можно будет удовлетворительно объяснить структуру, спектры и термодинамические свойства таких соединений, как димерные молекулы галогенидов элементов 1-й группы, некоторые дигалогениды элементов 2-й группы, окиси и гидроокиси щелочных элементов, окись бора, субокислы элементов 3-й группы, комплексные галогениды, соли кислородсодержащих кислот и других соединений. Однако для этого требуются новые теоретические и прецизионные экспериментальные электронографические, спектроскопические и термодинамические исследования молекул неорганических соединений различных классов.

В заключение автор выражает благодарность ст. н. с. Е.З. Засоринову и аспиранту А.А. Иценко за обсуждение ряда вопросов, просмотр рукописи и сделанные замечания.

Литература

1. J.F. Martins, E.B. Wilson, Jr., *J. Chem. Phys.*, 41, 570 (1964).
2. J.F. Martins, E.B. Wilson, Jr., *J. Mol. Spectroscopy*, 26, 410 (1968).
3. E.J. Jacob, H.B. Thompson, L.S. Bartell, *J. Mol. Structure*, 8, 383 (1971).
4. L.S. Bartell, K. Kuchitsu. Conference on Magnetism and Crystallogr. Kyoto, Japan, 1961.
5. О.Г. Поляченко. Докт. дис. Л., 1972.
6. И.Б. Берсукер. Структура и свойства координационных соединений. Л., 1971.
7. W.R. Thorson, I. Nakagawa, *J. Chem. Phys.*, 4, '33, 994 (1960).
8. D.O. Harris, G.G. Engerholm, C.A. Tolman, A.C. Luntz, R.A. Keller, H. Kim, W.D. Gwinn. *J. Chem. Phys.*, 50, 2438 (1969).
9. A. Clark, H.M. Seip, *Chem. Phys. Lett.*, 6, 452 (1970).
10. M. Tanimoto, K. Kuchitsu, Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 2776 (1970).
11. J. T. Hougen, P.R. Bunker, J.W.C. Johns, *J. Mol. Spectroscopy*, 34, 136 (1970).
12. F.B. Brown, N.G. Charlec, *J. Chem. Phys.*, 55, 4481 (1971).
13. E. J. Jacob, L.S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, 53, 2235 (1970).
14. W.J. Adams, H.B. Thompson, L.S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, 53, 4040 (1970).
15. R.M. Gavin, Jr., L.S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, 48, 2460 (1968).
16. L.S. Bartell, R.M. Gavin, Jr., *J. Chem. Phys.*, 48, 2466 (1968).
17. В.П. Спиридонов, Е.В. Ерохин, *ДАН СССР*, 180, 161 (1968).
18. В.П. Спиридонов, Е.В. Ерохин, Б.И. Лутошкин, *Вест. МГУ. Химия*, 12, 296 (1971).
19. В.П. Спиридонов, Ю.А. Брезгин, М.И. Шахпаронов. *Ж. структурной химии*, 12, 1080 (1971).
20. В.П. Спиридонов, Ю.А. Брезгин, М.И. Шахпаронов, *Ж. структурной химии*, 13, 320 (1972).
21. В.П. Спиридонов, Е.В. Ерохин, Ю.А. Брезгин. *Ж. структурной химии*, 13, 321 (1972).
22. В.П. Спиридонов, Б.И. Лутошкин. *Вест. МГУ. Химия*, №5, 509 (1970).
23. А.А. Ищенко, В.П. Спиридонов, Е.З. Засорин. *Ж. структурной химии* (в печати).
24. А.А. Ищенко, В.П. Спиридонов, Е.З. Засорин. *Изв. вузов. Химия и химическая технология* (в печати).