

УДК 541.64:543.422.4

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПРОТОНИРОВАННОГО ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА

Е. Д. Воронцов, В. П. Панов

Получены ИК- и КР-спектры ($4000-200\text{ см}^{-1}$) протонированных и дейтерированных форм атактического поли-4-винилпиридина. На основании полученных данных сделано отнесение основных полос к нормальным колебаниям. Протонирование (дейтерирование) полимера вызывает значительное изменение частот кольцевых колебаний, связанное с изменением электронной плотности в пиридиновых остатках и практически не влияет на характер колебаний полимерной цепи.

Поливинилпиридины (ПВП) и их производные в настоящее время являются объектами интенсивного физико-химического изучения. Однако применение колебательной спектроскопии при таких исследованиях как комплексообразование и электростатическое взаимодействие этих полимеров с различными соединениями, определение состава и строения полиамфолитов на основе винилпиридинов встречает определенные трудности, обусловленные отсутствием данных по отнесению полос ИК- и КР-спектров протонированных полимеров.

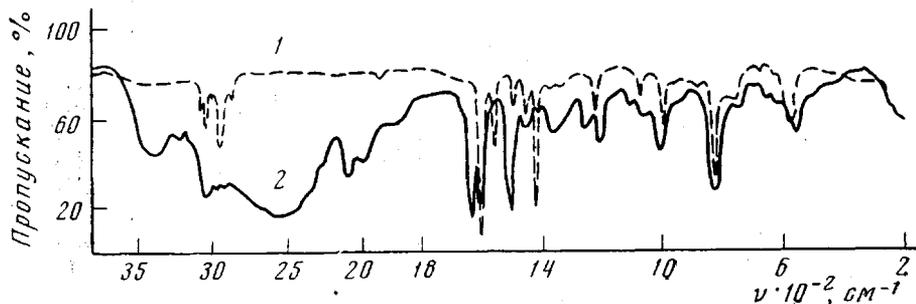
Частично, отнесение полос поглощения в ИК-спектре протонированного поли-4-винилпиридина (П-4-ВП⁺Н) к нормальным колебаниям было затронуто в работе [1]. Данное исследование посвящено анализу колебательных спектров протонированных форм П-4-ВП. Для более полной идентификации нормальных колебаний были получены ИК- и КР-спектры N-дейтерированного полимера (П-4-ВП⁺D) в области частот $4000-200\text{ см}^{-1}$. Спектр КР протонированной формы П-4-ВП позволил не только с большей уверенностью отнести ряд полос в колебательных спектрах поликатиона, но также уточнить интерпретацию ИК-спектра П-4-ВП [2]. При отнесении полос поглощения П-4-ВП⁺Н использовались данные по анализу колебаний ПС [3], солей пиридина и его производных [4-12]. Наиболее подробно изучены колебательные спектры метилзамещенных пиридинов — пиколинов [7-11]. Интерпретация низкомолекулярного аналога П-4-ВП — γ -пиколина подтверждена теоретическими расчетами [10, 11].

Пленки образцов П-4-ВП⁺Н для записи ИК-спектров формировали из растворов в HCl и HClO₄ ($\text{pH} \leq 1$). П-4-ВП⁺DCl⁻ снимали как в растворе CD₃OD+DCl, так и в виде пленки из этого раствора. ИК-спектры регистрировали на спектрометрах UR-10 и Perkin — Elmer-577. Спектры КР и П-4-ВП⁺Н записывали в растворе HCl при $\text{pH} \leq 1$ в стеклянном капилляре на спектрометре Ramalog-4 с аргоновым лазером Spectra — Physics типа 164 и двойным монохроматором Spex-1401. Рабочая линия лазера 5145 Å, мощность на образце $\sim 500\text{ мвт}$, спектральная ширина щели 8 см^{-1} , скорость сканирования $100\text{ см}^{-1}/\text{мин}$, постоянная времени 2,5 сек. К сожалению, КР-спектр самого П-4-ВП получить не удалось из-за сильной флуоресценции образца, которая исчезала лишь при растворении полимера в сильнокислой среде.

Зарядовое перераспределение в пиридиновом кольце при протонировании П-4-ВП оказывает существенное влияние на колебательные спектры полимера (рисунок), что связано с изменением силовых постоянных

кольца. Аналогичные изменения в спектрах наблюдались ранее при протонировании пиридина [6, 9] и его алкилпроизводных [8].

Отсутствие стереорегулярности в протонированном атактическом П-4-ВП позволяет рассматривать колебания пиридиновых колец и групп CH_2 отдельно; тогда по аналогии с ПС колебания иона пиридиния можно классифицировать по типам симметрии группы C_{2v} : $\Gamma = 11\text{A}_1 + 3\text{A}_2 + 10\text{B}_1 + 6\text{B}_2$. Все 30 колебаний могут быть активны в КР-спектре; в ИК-спектре запрещены колебания типа A_2 .



ИК-спектры пленок П-4-ВП (1) и П-4-ВП+HCl- (2)

В области $3200\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ лежат полосы C--H валентных колебаний полимерной цепочки и боковых остатков П-4-ВП+H. Следует ожидать аналогии в частотах и интенсивностях полос C--H валентных колебаний пиридиновых привесков полимеров с идентичными колебаниями атомов в низкомолекулярных модельных соединениях. Кроме того, не должно наблюдаться различия в частотах этих колебаний при замещении протона у атома азота на дейтерий, что подтверждается изучением колебательных спектров солей пиридина Py^+HCl^- и Py^+DCl^- [12]. Последнее обстоятельство чрезвычайно полезно при отнесении полос поглощения ν_{CH} , так как в ИК-спектре П-4-ВП+HCl- наблюдение их затруднено ввиду перекрывания с очень сильной и широкой полосой N--H валентных колебаний. В N-дейтерированном полимере полосы C--H валентных колебаний проявляются довольно отчетливо вследствие длинноволнового сдвига полосы ν_{ND} .

Полосы 2860 и 2930 см^{-1} , отнесенные в ИК-спектре П-4-ВП к колебаниям ν_s и ν_{as} групп CH_2 полимерной цепочки [2], практически не изменяются при протонировании (дейтерировании), в спектре КР они имеют частоты 2878 и 2930 см^{-1} соответственно. С частотой сильной полосы 3040 см^{-1} в ИК-спектре дейтерированного полимера хорошо коррелируют два колебания кольца $\nu_{7b}(\text{B}_1)$ и $\nu_{20a}(\text{A}_1)$, которые имеют близкие частоты в Py^+HCl^- (Py^+DCl^-) (табл. 1). На основании экспериментальных [2, 12] и расчетных данных по модельным соединениям [13] плечо при 3072 см^{-1} в ИК-спектре П-4-ВП+DCl- можно отнести к колебанию ν_{20b} .

Интерпретация полос поглощения, лежащих выше 3100 см^{-1} , вызывает большие затруднения, поскольку однозначное отнесение этих полос в низкомолекулярных аналогах отсутствует.

В области $2700\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре П-4-ВП+HCl+ наблюдается ряд широких интенсивных полос поглощения с максимумами 1890 , 2000 , 2090 и 2550 см^{-1} (последняя настолько широкая и интенсивная, что затрудняет наблюдение валентных колебаний C--H полимерной цепи и пиридиновых колец). Подобная картина наблюдается в ИК-спектрах гидрохлоридов пиридинов [6, 8, 12], аммониевых солей [14] и комплексов гетероциклических оснований [15–17]. Отнесение этих полос в спектре поликатиона к N--H валентным колебаниям ионов пиридиния, ассоциированных сильными водородными связями, не вызывает сомнения. В аналогичных солях

Таблица 1

Частоты некоторых колебаний пиридиниевого кольца в ИК- и КР-спектрах солей пиридина и γ -пиколина *

Тип колебания по Вильсону [22]	Py+HCl- [12]		Py+DCl- [12]	Py+HClO ₄ - [6]	γ -Pic+HCl- [8]	
	ИК	КР **	ИК	ИК	ИК	КР (раствор)
	твердое состояние					
ν_{8a}	1630 с	1631 (8)	1632 ср. с	1637 ср	1633 о. с	1638 (65)
ν_{8b}	1605 о. с	1610 (8)	1585 ср. с	1610 о. с	1611 о. с	1610 (9)
ν_{19a}	1485 о. с	1487 (3)	1470 пл	1488 о. с	1504 с.	1507 (5)
ν_{19b}	1532 о. с	1534 (2)	1480 о. с	1538 о. с	1504 с.	1507 (5)
ν_{9a}	1200 сл	1196 (13)	1195 сл.	1202 ср	1200 о. с	1205 (22)
ν_1	1003 ср	1008 (100)	994 ср. с	1010 сл	1007 о. ср	1011 (100)
ν_{10b}	755 о. с	758 (4)	700 ср. с	895 ср. ш	—	—
ν_{11}	685 о. с	692 (2)	665 о. с	675 с	793 о. с	485 ***
ν_{6b}	637 пл	637 (27)	637 пл	—	—	651 (42)
ν_{20b}	3090 пл	—	3090 пл	—	—	—
ν_2	—	3081 (9)	3080 ср	—	—	—
ν_{7b}	3044 с	—	3045 с	—	—	—
ν_{20a}	3025 с	3045 (4)	3025 с	—	—	—

* Здесь и в табл. 2: с — сильная, о.с — очень сильная, сл — слабая, пл — плечо, ср — средняя, ш — широкая, о.ш — очень широкая.

** Цифры в скобках — интенсивности линий в относительных единицах.

*** Отнесение дано в соответствии с работой [7].

хлорной кислоты, анион которой проявляет слабую тенденцию к образованию водородных связей, полосы N—H валентных колебаний проявляются в более высокочастотной области [1, 6]. Мультиплетный характер ν_{NH} в ИК-спектрах этих соединений является типичным примером проявления сильной водородной связи на полосу A—H валентных колебаний. Существует ряд трактовок этого явления, однако нельзя утверждать, что какой-либо один из этих механизмов является ответственным во всех случаях. По мнению авторов работ [18, 19], одна из основных причин мультиплетности заключается в существовании резонанса Ферми обертонов деформационных N—H колебаний или комбинационных полос с N—H валентными колебаниями. Против этого утверждения имеется ряд серьезных возражений. Так, например, исследование колебательных спектров большого числа симметричных и асимметричных комплексов гетероциклических оснований типа $(B, NB_2)^+$ и их дейтероаналогов [15—17] показало, что наиболее лучшей интерпретации спектры этих соединений поддаются на основе предположения о существовании двух минимумов на кривой потенциальной энергии [20]. Тем не менее в этой же работе допускается существование резонанса Ферми, на основании которого идентифицируется низкочастотная компонента мультиплетной полосы N—H валентных колебаний.

В области 2000—200 $см^{-1}$ лежат валентные и деформационные колебания пиридиниевых колец и полимерной цепочки. Колебание кольца $\nu_{8a}(A_1)$ не затрагивает γ -углеродного атома и атомов заместителя, поэтому следует ожидать, что в П-4-ВП⁺Н оно будет иметь частоты, близкие с частотами в солях пиридина и γ -пиколина. Кроме того, при протонировании полимера должен наблюдаться частотный сдвиг данной полосы, близкий по величине к сдвигу в низкомолекулярных аналогах (табл. 1). В соответствии с этим можно отнести полосу 1641 $см^{-1}$ в спектре П-4-ВП⁺Н (активную в ИК- и КР-спектрах) к колебанию ν_{8a} . Замена противоиона Cl⁻ на ClO₄⁻ и N-дейтерирование полимера не влияют на частоту колебания ν_{8a} , что согласуется с данными по ИК-спектрам солей пиридина.

Колебание $\nu_{8b}(B_1)$ является по существу деформационным колеба-

Отнесение частот в ИК- и КР-спектрах солей П-4-ВП

ПВП [2] ИК (пленка)	ПВП+НСI-		ПВП+ДСI- ИК (пленка)	ПВП+НСIО ₄ - ИК (пленка)	Отнесение
	ИК (пленка)	КР (раствор)			
—	3217 сл	—	3220 о.сл	—	—
—	3145 пл	—	3140 пл	—	—
—	3116 сл	3110(22)	—	—	—
3065 ср	—	—	3072 пл	—	ν_{20b}
3045 пл	3050 ср	—	3040 о.с	3035 пл	ν_{20a}
3025 ср	—	—	3040 о.с	3035 пл	ν_7
2995 сл	2990 сл	—	—	—	—
2930 с	2942 сл	2930(17)	2938 ср	2950 ср	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2860 ср	2860 ср	2878(8)	2866 сл	2870 пл	$\nu_s(\text{CH}_2)$
—	—	2790(9)	—	—	—
—	—	2370(15)	—	—	—
—	2550 о.с.о.ш	—	—	—	—
—	2270 сл	—	—	3268 с	—
—	2090 с	—	2370 сл	3172 с	—
—	2000 ср.ш	—	2090 о.с.о.ш	3102	$\nu_{\text{NH}}(\text{ND})_{\text{A}}$
—	1890 сл.ш	—	1960 ср	—	—
—	—	—	—	2625 о.сл	—
1600 о.с	1638 о.с	1644(48)	1636 о.с	1640 о.с	ν_{8a}
1560 ср	1610 о.с	1615(3)	1577 ср	1612 о.с	ν_{8b}
1495 сл	1507 о.с	—	1507 о.с	1505 о.с	ν_{19a}
1415 о.с	1513 пл	1513(6)	1471 о.с+ $\delta(\text{CH}_2)$	1515 пл	ν_{19b}
1450 ср	1460 ср.	1462(15)	—	1450 ср	$\delta(\text{CH}_2)$
1370 сл	1369 ср	1366(7)	1375 сл	1380 пл	$\gamma_{\omega}(\text{CH}_2)$
1350 сл	1330 пл	—	1330 о.сл	1335 пл	—
1330 сл	—	—	—	—	$\delta(\text{CH})$
—	—	—	—	1304 сл	—
—	—	—	—	1320 о.сл	—
1250 о.сл	—	—	—	—	—
—	1253 ср	1271(9)	970 ср.ш	1260	$\delta_{\text{NH}}(\text{ND})$
1220 ср	1207 ср	1214(45)	1206 ср	1215 ср	ν_{9a}
1220 ср	—	—	—	—	ν_{14}
—	—	1176(7)	—	—	—
—	—	—	1134 о.сл	—	—
—	—	—	1084 о.сл	—	—
—	1060 сл.ш	1073(28)	1062 о.сл	—	ν_{12}
1075 сл	1100 сл	1089(18)	—	—	$\nu(\text{C}-\text{C})$ цепи
1075 сл	1060 сл.ш	—	—	ClO ₄ ⁻	ν_{18a}
1000 ср	1004	1015(100)	1000 пл	1010	ν_1
—	960 сл.ш	—	—	930	$\gamma_{\text{NH}}(\text{ND})$
—	—	—	872 ср	880 о. сл	—
825 с	820 о.с	806(9)	685 с	795 о.с	ν_{10b}
760 о.сл	780 пл	—	—	—	—
750 о.сл	740 сл	—	745 сл	743 сл	—
—	—	657(34)	—	—	ν_{8b}
—	645 о.сл	—	645 сл	—	—
630 сл	622 сл	—	622 сл	—	—
570 с	550 ср	570(3)	550 ср	550 с	ν_{11}
400 ср	400 о.сл	416(7)	400	—	—
—	200 ср	—	—	—	—

нием связи С—С, соединяющей пиридиновое кольцо с цепью, и должно зависеть от массы заместителя у γ -углеродного атома в молекуле пиридина. Действительно, ν_{8b} в γ -пиколине лежит ниже частоты этого колебания в пиридине и совпадает с частотой в П-4-ВП (табл. 1). Можно ожидать, что в солях этих соединений будет наблюдаться та же закономерность. Поэтому в протонированном полимере по аналогии с низкомолекулярными модельными соединениями сильную ИК-полосу (1613 см^{-1}) и слабую линию (1613 см^{-1}) в спектре КР можно отнести к этому колебанию. В гидрохлориде γ -пиколина γ -(Pic⁺HCl⁻) это колебание наблюдается в ИК- и КР-спектрах при 1611 и 1610 см^{-1} соответственно. N-дейтерирование П-4-ВП, как и в случае пиридина, вызывает сдвиг ν_{8b} в низкочастотную область (1577 см^{-1}).

Колебания $\nu_{19a}(A_1)$ и $\nu_{19b}(B_1)$, идентифицированные в ИК-спектре П-4-ВП при 1495 и 1415 $см^{-1}$, в протонированном полимере имеют близкие частоты и связаны со сложной интенсивной ИК-полосой 1507 $см^{-1}$ и плечом 1513 $см^{-1}$ (табл. 2). Следует отметить, что в солях γ -пиколина частоты этих колебаний совпадают (1504 $см^{-1}$). Протонирование пиридина не оказывает заметного влияния на частоту ν_{19a} , но вызывает высокочастотный сдвиг полосы ν_{19b} почти на 100 $см^{-1}$ (табл. 1). Расчет частот нормальных колебаний пиридина и иона пиридиния [21], хорошо коррелирующий с экспериментальными данными, указывает на более высокое значение частоты ν_{19b} по сравнению с ν_{19a} в Pu^+H , что позволяет отнести полосы 1513 и 1507 $см^{-1}$ в П-4-ВП $^+HCl^-$ к ν_{19b} и ν_{19a} соответственно. При замене атома водорода на дейтерий в ИК-спектре П-4-ВП $^+DCl^-$, учитывая характер колебания ν_{19b} , а также по аналогии с низкомолекулярными соединениями, следует ожидать значительного длинноволнового сдвига только полосы ν_{19b} . Действительно, в спектре дейтерированного полимера наблюдается смещение полосы ν_{19b} до 1471 $см^{-1}$, полосу 1507 $см^{-1}$ относим к колебанию ν_{19a} .

Полоса деформационных колебаний $\delta(CN_2)$ углеродной цепи, отнесенная в ИК-спектре П-4-ВП к полосе 1450 $см^{-1}$ [2], не претерпевает изменений при протонировании полимера, поэтому может служить в качестве внутреннего стандарта при количественном определении степени протонирования [1]. В спектре КР этому колебанию можно приписать слабую линию 1462 $см^{-1}$. На положение полосы 1330 $см^{-1}$ деформационных колебаний CN -групп полимера протонирование (дейтерирование) П-4-ВП также не оказывает влияния. Интенсивность сложной по структуре ИК-полосы с максимумом при 1369 $см^{-1}$ при протонировании слегка увеличивается, вероятно, из-за роста второй компоненты полосы, которая отчетливо проявляется в спектре перхлоратной соли П-4-ВП около 1355 $см^{-1}$ (табл. 2). В спектре КР в этой области наблюдается слабая широкая линия с максимумом при ~ 1366 $см^{-1}$.

Очень слабая полоса 1250 $см^{-1}$ в ИК-спектре П-4-ВП значительно усиливается при протонировании за счет вклада β_{NH} -колебания, имеющего частоту 1259 $см^{-1}$ в спектре гидрохлорида γ -пиколина и 1249 $см^{-1}$ в ионе пиридиния (табл. 1). В спектре КР П-4-ВП $^+HCl^-$ к этому колебанию можно отнести слабую линию 1271 $см^{-1}$. В N-дейтерированном полимере колебание β_{NH} по аналогии с низкомолекулярными соединениями должно проявиться в значительно более низкой области частот с большей интенсивностью. В ИК-спектре П-4-ВП $^+DCl^-$ разумно отнести к этому колебанию широкую полосу (или ее основную компоненту) с максимумом при 970 $см^{-1}$.

Весьма симметричное колебание $\nu_{9a}(A_1)$ пиридинового кольца не затрагивает γ -углеродного атома, поэтому надо ожидать близких значений частот в спектрах солей пиридина и полимера, а также сильной полосы в КР-спектре. Действительно, в ИК-спектрах П-4-ВП ^+H и Pu^+H полосы ν_{9a} имеют близкие частоты (табл. 1 и 2); в спектре КР этому колебанию соответствует интенсивная полоса 1214 $см^{-1}$. В колебании кольца ν_{9a} атом азота не участвует, поэтому замена протона на дейтерон не влияет на частоту данного колебания, что подтверждается изучением колебательных спектров солей пиридина и нашими данными для заряженных форм полимера.

Из четырех полос в ИК-спектре П-4ВП $^+HCl^-$ с частотами 1100, 1060, 1004 и 960 $см^{-1}$ не вызывает сомнения отнесение полосы 1004 $см^{-1}$ к наиболее симметричному пульсирующему колебанию кольца, которое характеризуется в спектре КР очень интенсивной линией 1015 $см^{-1}$ (табл. 2). Небольшой частотный сдвиг ν_1 при протонировании и дейтерировании пиридинов, а также высокая интенсивность линии КР 1015 $см^{-1}$ позволяют по-новому интерпретировать полосу 1000 $см^{-1}$ в ИК-спектре П-4-ВП, отнесенную ранее к ν_{12} [2]. В пользу этого отнесения свидетельствует

тот факт, что ν_1 — одно из немногих колебаний иона пиридиния, частота которого зависит от природы противоиона. Так, при замене аниона Cl^- на ClO_4^- в спектре $\text{П-4-ВП}^+\text{Н}$ наблюдается сдвиг полосы от 1004 к 1010 см^{-1} , как и в случае аналогичных солей пиридина (1003 и 1010 см^{-1}) (табл. 1).

Меньшую определенность вызывает идентификация широкой полосы 1060 см^{-1} и слабой полосы 1100 см^{-1} в ИК-спектре $\text{П-4-ВП}^+\text{НСл}^-$; в спектре КР в этом интервале частот присутствует сильная линия с максимумом при 1073 см^{-1} . Эти полосы могут быть связаны с колебаниями ν_{12} и ν_{18a} типа симметрии A_1 . Кроме того, в этой области спектра должно лежать валентное колебание связей $\text{C}-\text{C}$ углеродной цепи полимера. В ПС оно проявляется при 1070 см^{-1} [3].

В ИК-полосу 960 см^{-1} может давать вклад внеплоскостное $\text{N}-\text{H}$ деформационное колебание, которое проявляется в пиридинийгидрохлориде при 945 см^{-1} [12], хотя в дейтерированном полимере отнесение $\gamma(\text{N}-\text{D})$ неоднозначно. В этой части ИК-спектра $\text{П-4-ВП}^+\text{ДСл}^-$ лежит ряд очень слабых полос $1134, 1084, 1062$ и 1038 см^{-1} , отнесение которых также вызывает большие затруднения. Довольно сильную линию 657 см^{-1} в спектре КР $\text{П-4-ВП}^+\text{НСл}^-$ разумно связать с колебанием ν_{6b} , поскольку в данной области КР-спектра солянокислого γ -пиколина только это колебание имеет столь высокую интенсивность [8].

Отнесение полос, лежащих в более длинноволновой части спектра, еще более сомнительно. Если отнесение сильной полосы 825 см^{-1} в ИК-спектре П-4-ВП к деформационному колебанию $\nu_{10b}(B_2)$ правильно, то по аналогии с низкомолекулярными соединениями, можно ожидать, что протонирование не скажется на частоте колебаний ν_{10b} , тогда как N -дейтерирование вызовет значительный низкочастотный сдвиг этой полосы [12]. Действительно, при протонировании полимера частота колебания ν_{10b} практически не изменяется, а в спектре $\text{П-4-ВП}^+\text{ДСл}^-$ в указанном интервале частот она отсутствует (табл. 2). Исходя из изложенного выше, полосу 685 см^{-1} в ИК-спектре N -дейтерированного полимера можно отнести к колебанию ν_{10b} . Это колебание весьма чувствительно к природе противоиона: в перхлоратной соли полимера оно имеет частоту 795 см^{-1} [6]. Внеплоскостное колебание кольца $\nu_{11}(B_2)$ при протонировании (N -дейтерировании) полимера смещается до 550 см^{-1} . Следует также отметить, что величина и направление этого сдвига совпадают с характером изменений в спектрах низкомолекулярных аналогов при переходе от Py к Py^+H (табл. 1).

Институт биофизики
МЗ СССР

Поступила в редакцию
17 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Панов, Е. Д. Воронцов, В. П. Есдаков, Ж. прикл. спектроскопии, 23, 111, 1975.
2. В. П. Панов, Л. А. Казарин, В. И. Дубровин, В. В. Гусев, Ю. Э. Кири, Ж. прикл. спектроскопии, 21, 862, 1974.
3. C. Liang, S. Krimm, J. Polymer Sci., 27, 241, 1958.
4. J. K. Wilmshurst, H. J. Bernstein, Canad. J. Chem., 35, 1183, 1957.
5. G. L. Cook, F. M. Church, J. Phys. Chem., 61, 458, 1957.
6. D. Cook, Canad. J. Chem., 39, 2009, 1961.
7. J. H. S. Green, W. Kynaston, H. M. Paisley, Spectrochim. acta, 19, 549, 1963.
8. E. Spinner, J. Chem. Soc., 1963, 3860.
9. B. R. Pandey, R. S. Tripathi, J. Pure Appl. Phys., 9, 346, 1971.
10. D. A. Long, W. O. Georg, Spectrochim. acta, 19, 1777, 1963.
11. В. И. Березин, М. Д. Элькин, Изв. вузов, Физика, 1972, № 15, 114.
12. R. Foglizzo, A. Novak, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 66, 1539, 1969.
13. G. Zerbi, Jr. Crawford, J. Overend, J. Chem. Phys., 38, 127, 1963.
14. R. H. Nuttall, D. W. A. Sharp, T. C. Waddington, J. Chem. Soc., 1960, 4965.
15. R. Clements, J. L. Wood, T. R. Singh, R. L. Dean, J. Molec. struct., 17, 265, 1973.
16. R. Clements, J. L. Wood, R. L. Dean, J. Molec. struct., 17, 283, 1973.
17. R. Clements, R. L. Dean, J. L. Wood, J. Molec. struct., 15, 291, 1973.
18. M. F. Claydon, N. Sheppard, Chem. Commun., 1969, 1431.
19. A. Hall, J. L. Wood, Spectrochim. acta, A23, 1257, 1967.
20. J. L. Wood, J. Molec. struct., 17, 307, 1973.
21. D. L. Cummings, J. L. Wood, J. Molec. struct., 17, 257, 1973.
22. E. B. Wilson, Phys. Rev., 45, 706, 1934.