ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XVIII 1976 № 12

УДК 541.64:539.199:535.37

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ КРУТИЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ

Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, В. Д. Паутов

Проведен анализ теоретических соотношений для степени поляризации люминесценции для различных моделей заторможенного внутреннего вращения и крутильных колебаний. Установлена возможность оценки средних амплитуд высокочастотных крутильных колебаний (ВКК) в основной цепи и в боковых радикалах по поляризованной люминесценции «меченых» макромолекул с люминесцирующими группами (ЛГ). Из сопоставления теории с экспериментальными данными найдены амплитуды ВКК. Установлена и обсуждена зависимость амплитуд ВКК от характера взаимодействий между антраценовым ядром и ближайшими к ЛГ звеньями макромолекулы, от длины и гибкости бокового радикала с ЛГ.

Поляризация люминесценции (ПЛ) растворов макромолекул с ковалентно присоединенными люминесцирующими метками (ЛМ) изменяется при изменении строения полимера, способа присоединения люминесцирующей группы (ЛГ) к макромолекулам, при изменении свойств используемого растворителя (вязкости, температуры). Проведенные исследования позволили установить закономерности изменения ПЛ макромолекул с ЛГ в зависимости от всех перечисленных параметров [1, 2]. Существенное влияние на закономерности изменения ПЛ в различных условиях эксперимента оказывает способ соединения ЛГ с полимером [1, 2]. Для метки, жестко встроенной в полимерную цепь (примером является полиметакриловая кислота с антраценовым ядром в основной цепи в растворе в воде), изменение ПЛ при изменении вязкости растворителя при T=const описывается прямой линией в координатах $1/P=f(T/\eta)$, где $1/P$ – обратная величина поляризации P, η – вязкость растворителя, T – температура [2]. Если связь ЛГ с макромолекулой не является жесткой, эта зависимость становится криволинейной с прямолинейным участком при больших значениях $T/\eta > (1-2)\cdot 10^4$ °К/*пуазы*.

Таким образом, в наблюдаемых на опыте зависимостях обратной поляризации $1/P=f(T/\eta)$ содержатся две характерные области поведения $1/P$. Из области линейной зависимости $1/P$ от T/η при больших значениях T/η определяется среднее время внутримолекулярной подвижности полимерной цепи [1, 3, 5]

$$\tau_w(T/\eta)=\frac{1/P_0'+1/3}{1\Big/P\left(\frac{T}{\eta}\right)-1/P_0'}\cdot 3\tau_\phi, \qquad (1)$$

где $1/P_0'$ – значение $1/P$, получаемое путем экстраполяции линейного участка зависимости $1/P=f(T/\eta)$ к $T/\eta=0$; τ_ϕ – среднее время жизни возбужденного состояния осциллятора излучения метки. Значения $\tau_w = \text{const}(T/\eta)^{-1}$ характеризуют релаксационные процессы, связанные с дви-

жением основной цепи или боковых радикалов, для которых времена сравнимы с $\tau_ф$. Значения $1/P_0'$ обычно превышают величину предельной обратной поляризации $1/P_0$ для замороженного низкомолекулярного аналога люминесцирующей метки или для «замороженной» полимерной цепи. Соотношение между $1/P_0'$ и $1/P_0$ является мерой вклада быстрых релаксационных процессов, для которых времена релаксации даже в сильно вязких растворителях меньше, чем $\tau_ф$ [1, 2, 4]. Количественной мерой этого вклада является параметр

$$\delta = \frac{1/P_0' + 1/3}{1/P_0 + 1/3} \qquad (2)$$

(при возбуждении люминесценции естественным светом).

Сопоставление величин δ для ЛМ, встроенных в макромолекулы различного химического строения, в разных растворителях или же для разных способов присоединения ЛГ к одним и тем же макромолекулам позволяет судить о влиянии микроструктуры участка цепи или бокового радикала с ЛГ на среднюю амплитуду быстрых движений с $\tau < \tau_ф$. Величина δ (вклад быстрых движений в $1/P$) является мерой гибкости боковых радикалов с ЛГ, а в структурированных макромолекулах для меток определенного строения (содержащих антраценовые ядра) — мерой плотности локальной упаковки в компактных макромолекулярных структурах. Быстрые движения с $\tau < \tau_ф$ могут проявляться при взаимном подстраивании молекул реагента и участка цепи или бокового радикала функциональной группы на определенных этапах химических (или биохимических) реакций между макромолекулами или макромолекулами и малыми молекулами.

Информация, получаемая при применении «меточного» подхода в ПЛ, при малой концентрации ЛГ и при отсутствии оптических взаимодействий между ними обладает некоторыми преимуществами по сравнению с информацией, получаемой другими методами. Временные зависимости для углов ориентации осцилляторов излучения ЛГ и вытекающие из них закономерности изменения обратной поляризации $1/P$ как функции от параметра $T\tau_ф/\eta$ определяются только микроброуновским движением данного участка цепи или бокового радикала [1, 5, 7, 8] и не содержат «интерференционных» членов, которые бы определялись смешанными корреляционными функциями для различных звеньев цепи.

Другими словами, $1/P$ зависит от среднего квадрата косинуса угла поворота осциллятора излучения данной ЛГ за заданное время t [1, 5, 7, 9], но не включает в себя членов, зависящих от величины углового смещения данного осциллятора за время t по отношению к другим, тоже подвижным, элементам или звеньям цепочки.

Между тем временна́я или частотная зависимость диэлектрической проницаемости макромолекул, содержащих полярные группы во всех (или во многих) звеньях цепи, включает в себя (в общем случае) смешанные корреляционные функции вида $\langle(\mu_j(0), \mu_k(t))\rangle$, где $\mu_j(0)$ и $\mu_k(t)$ — векторы дипольных моментов различных звеньев или участков цепи. Сходная ситуация имеет место и в различных механических или реооптических релаксационных явлениях.

При интерпретации данных по временам T_1 и T_2 ядерной магнитной релаксации зачастую приходится учитывать суперпозицию вкладов от движений широкого набора межъядерных векторов. Эти межъядерные векторы соединяют не только пары взаимодействующих протонов в данном выделенном типе групп, но и взаимодействующие протоны разных, случайно или систематически сближенных групп. Выделение микроброуновского движения данной группы или звена в ЯМР не всегда является простой задачей. В указанном выше смысле характер информации, получаемый при использовании спиновых парамагнитных меток (при малой «меточной» концентрации последних), ближе всего к данным, полученным на основе ПЛ.

В настоящей работе проведена теоретическая оценка средней амплитуды высокочастотных движений по величине δ (или $1/P_0'$) и анализ экспериментальных данных для некоторых типов ЛМ. При проведении расчетов мы будем исходить из предположения о том, что высокочастотные процессы при малых T/η полностью «срабатывают» за времена, меньшие, чем τ_ϕ. Рассмотренные простые модели либо отражают реальную картину внутреннего движения в люминесцирующей метке (например, движение при фиксированном валентном угле), либо имитируют результат сложного движения в участке основной или боковой цепи.

Если времена быстрых релаксационных процессов малы по сравнению с τ_ϕ, связь между δ и средней амплитудой движений дается [1, 3, 5–7]

$$\delta = \frac{1/P_0'+1/3}{1/P_0+1/3} = \frac{1}{\frac{3}{2}\left[\langle\cos^2\Delta\theta\rangle_\infty - \frac{1}{3}\right]}, \tag{3}$$

здесь $\langle\cos^2\Delta\theta\rangle_\infty$ – средний квадрат косинуса угла поворота осциллятора излучения после установления равновесия по быстрым степеням свободы. Соотношение (3) справедливо, если распределение осцилляторов излучения при установлении равновесия по быстрым степеням свободы является, хотя бы в среднем, аксиально симметричным по отношению к начальной ориентации осцилляторов (в момент поглощения). Для некоторых простейших моделей величина δ была рассчитана [3–9].

1. Если движение осциллятора излучения моделируется свободным вращением с фиксированным валентным углом α, то [4, 6–8]

$$\delta = \frac{1}{\frac{9}{4}\left(\cos^2\alpha - \frac{1}{3}\right)^2} \tag{4}$$

При тетраэдрическом валентном угле ($\cos\alpha = -\frac{1}{3}$) $\delta=9$, а при вращении по конусу с углом 60° $\delta=64$, т. е. практически свечение становится неполяризованным.

2. Другой простейшей моделью заторможенного движения осциллятора люминесцирующей метки является модель аксиально симметричных колебаний осциллятора относительно некоторой оси. Выражение для δ в случае колебания малой амплитуды было получено Яблонским [9]. В общем случае использование соотношения (3) приводит к выражению для δ (5), сходному с формулой (4) при фиксированном валентном угле

$$\delta = \frac{1}{\frac{9}{4}\left[\langle\cos^2\theta\rangle - \frac{1}{3}\right]^2}, \tag{5}$$

где $\langle\cos^2\theta\rangle$ – средний квадрат косинуса угла θ, образованного осью осциллятора излучения ЛГ с осью симметрии. При фиксированном валентном угле $\langle\cos^2\theta\rangle=\cos^2\alpha$ и формула (5) переходит в (4). При малых колебаниях относительно оси симметрии

$$\langle\cos^2\theta\rangle \approx 1-\langle\theta^2\rangle + \frac{1}{3}\langle\theta^4\rangle \tag{6}$$

и (5) переходит в формулу, полученную в [9], в которой, однако, не были учтены члены $\sim\langle\theta^4\rangle$.

3. Реалистическим типом движения ЛМ являются крутильные колебания осциллятора излучения в ограниченном интервале азимутального угла φ при фиксированном валентном угле α. Проводя вычисления с помощью (3) для симметричных колебаний по углу φ, получаем

$$\delta \cong \left[1 - \frac{3}{4}\sin^4\alpha\left(1-\langle\cos 2\varphi\rangle^2\right) - 3\sin^2\alpha\cdot\cos^2\alpha\left(1-\langle\cos\varphi\rangle^2\right)\right]^{-1} \tag{7}$$

При свободном вращении $\langle\cos 2\varphi\rangle=\langle\cos\varphi\rangle=0$, и выражение (7) переходит в (4). Если амплитуда колебаний азимутального угла φ мала, то δ выражается непосредственно через средний квадрат амплитуды колебаний $\langle\varphi^2\rangle$

$$\delta\cong[1-3\sin^2\alpha\langle\varphi^2\rangle+0(\langle\varphi^4\rangle,\ \langle\varphi^2\rangle^2)\,]^{-1} \tag{8}$$

4. Для движений люминесцирующей группы в боковых цепях возможна ситуация, когда осуществляются лишь дискретные положения люминесцирующей группы. Для массивной антраценовой группы наиболее вероятны те положения, при которых плоскость группы нормальна к основной цепи. Например, если осциллятор ЛГ обладает тремя положениями равновесия (поворотными изомерами) с азимутальными углами $\varphi=0$, $\pm120°$ со статистическими весами 0 и g, то из выражения (3) при тетраэдрическом валентном угле получаем

$$\delta=\frac{(1+2g)^2}{1-\frac{4}{3}g+\frac{4}{3}g^2} \tag{9}$$

Другой простой ситуацией является дискретный поворот осциллятора на 180° при постоянном валентном угле α, тогда

$$\delta=\frac{1}{\frac{3}{2}\left[\frac{1}{6}+\frac{1}{2}\cos^2 2\alpha\right]}, \tag{10}$$

что при тетраэдрическом валентном угле дает $\delta\cong1{,}4$.

Если амплитуда колебаний велика, то интерпретация величин $\langle\cos^2\theta\rangle$, $\langle\cos\varphi\rangle$ и др. зависит от предположений относительно вида потенциального рельефа. Если потенциальную яму для угла внутреннего вращения φ аппроксимировать глубоким потенциальным ящиком шириной φ_m $\left(\text{от } -\frac{\varphi_m}{2} \text{ до } \frac{\varphi_m}{2}\right)$, то

$$\langle\cos 2\varphi\rangle=\sin\varphi_m/\varphi_m;\ \langle\cos\varphi\rangle=\sin\left(\frac{\varphi_m}{2}\right)\Big/\left(\frac{\varphi_m}{2}\right), \tag{11}$$

и δ оказывается функцией от ширины ямы φ_m. При этом средняя квадратичная амплитуда колебаний для достаточно глубокой ямы

$$\langle\varphi^2\rangle\cong\frac{1}{12}\varphi_m^2 \tag{12}$$

Применение подобной аппроксимации для колебаний полярного угла θ в интервале $(0-\theta_m)$ дает

$$\delta=\frac{4}{\cos^2\theta_m(1+\cos\theta_m)^2} \tag{13}$$

Для узкой прямоугольной ямы

$$\langle\theta^2\rangle\cong\frac{1}{2}\theta_m^2 \tag{14}$$

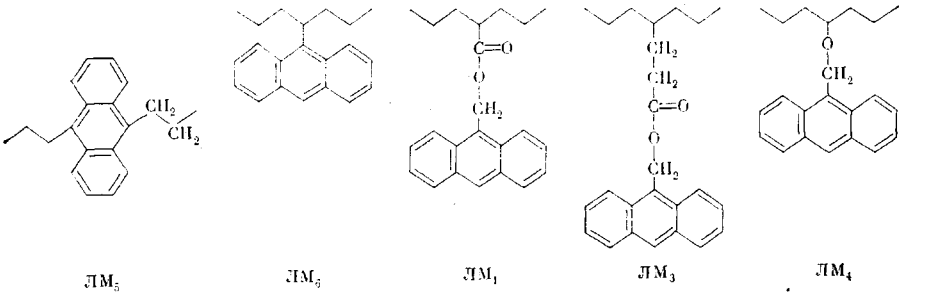
Наконец, если потенциальная яма для азимутального угла φ имеет параболическую форму $U(\varphi)=\frac{1}{2}U_0\varphi^2$, то при условии $U_0>kT$ имеем

$$\langle\cos\varphi\rangle\cong\exp\left(-\frac{1}{2}\langle\varphi^2\rangle\right)\ \text{и}\ \langle\cos 2\varphi\rangle\cong\exp(-2\langle\varphi^2\rangle) \tag{15}$$

и, следовательно, существует простая связь между δ из уравнения (7) и $\langle\varphi^2\rangle$.

На основе полученных соотношений оценим зависимость средней амплитуды колебаний осциллятора излучения ЛГ в ЛГ с антраценовым (А) ядром от положения ЛГ (в основной цепи или в боковом радикале), от межмолекулярных взаимодействий между А-ядром и ближайшими к ЛГ группами макромолекулы и гибкости бокового радикала с ЛГ.

Наиболее жестко встроенными в основную цепь полимера являются ЛМ типа $ЛМ_5(—\overset{|}{\underset{|}{A}}—)$ и $ЛМ_6(\overset{\diagdown\diagup}{A})$ [1, 2] (рисунок), изученные на меченых ПС, ПММА, ПМАК ($ЛМ_5$) и на ПММА и полиоксиэтилене ($ЛМ_6$). Осциллятор излучения в 9-моно- и 9,10-дизамещенном антрацене, низкомолекулярных аналогах $ЛМ_5$ и $ЛМ_6$ [10—12] направлен вдоль короткой оси симметрии А-ядра, т. е. вдоль С—С-связи, соединяющей А с основной цепью. Поэтому



Строение и обозначение (тип ЛМ) используемых люминесцирующих меток

вращение А вокруг короткой оси симметрии не приводит к дополнительному уменьшению поляризации люминесценции. Наблюдаемые на опыте для $ЛМ_5$ и $ЛМ_6$ значения $1/P=7$ (при $1/P_0=5{,}7$) и $\delta=1{,}2$ определяются только быстрыми деформационными и крутильными колебаниями основной цепи, осуществляющимися за времена $\tau<10^{-9}$ сек. Используя модель аксиально-симметричных движений осциллятора ЛГ и формулы (5) и (6), находим для среднеквадратичной амплитуды быстрых движений цепи значения

$$\sqrt{\langle\theta^2\rangle}\approx 13^\circ \qquad (16)$$

Одной из наиболее часто применяемых меток при изучении ПЛ и внутримолекулярной подвижности (ВМП) меченых макромолекул является $ЛМ_1$ (рисунок) в ПММА, ПМАК, ПАК. Величина $1/P_0'$ для макромолекулы с $ЛМ_1$ является результатом наложения движений основной цепи (как в $ЛМ_5$ и $ЛМ_6$) и «внутригрупповых» деформационных и крутильных колебаний в боковом радикале $C—\overset{\overset{O}{\|}}{O}—CH_2—A$. Внутригрупповое движение в $ЛМ_1$ можно выделить, принимая условие независимого (последовательного) наложения обоих типов движений [6, 7]. Тогда, учитывая, что $(1/P_0)_{ЛМ_1}\approx\left(\frac{1}{P_0}\right)_{ЛМ_{5,6}}$, получаем

$$\delta_{ЛМ_1}\cong\delta_{ЛМ_{5,6}}\cdot\frac{1}{\frac{9}{4}\left(\langle\cos^2\theta_{int}\rangle-\frac{1}{3}\right)^2}, \qquad (17)$$

где θ_{int} характеризует только внутриметочные движения. Используя экспериментальные значения $(1/P_0')_{ЛМ_1}=9$, $\delta_{ЛМ_{5,6}}$ и выражения (6), находим

$$\sqrt{\langle\theta^2_{int}\rangle_{ЛМ_1}}\approx 16^\circ \qquad (18)$$

Из уравнения (18) следует, что средняя квадратичная амплитуда быстрых внутригрупповых движений в группе —C(=O)—OCH₂—A мала и имеет тот же порядок величины, что и $\sqrt{\langle\theta^2\rangle}$ для движений в основной цепи (для $ЛМ_6$ и $ЛМ_5$). Данные по диэлектрической релаксации [12, 13] свидетельствуют об отсутствии движений в боковом радикале —COOCH₃, отделяющихся от движения в основной цепи. На значительную заторможенность внутригрупповых движений указывает теоретический анализ стерических и полярных взаимодействий внутри бокового радикала и с ближайшими звеньями основной цепи [14—17]. Оценки, проведенные в [15], приводят к значению амплитуды колебаний —OCH₃ вокруг связи —C(=O)—C< ~ 30°.

Однако заранее неясно, какова возможная свобода внутреннего вращения осциллятора ЛГ в метке $ЛМ_1$, направленного вдоль связи —C(=O)—A, вокруг предыдущей связи —OCH₂ (или пары связей C(=O)—O— и —O—CH₂), учитывая, что А-конец метки $ЛМ_1$ удален от основной цепи. Результат уравнения (18) указывает на то, что А-конец бокового радикала сильно взаимодействует и приторможен локальным окружением в цепи, возможно даже сильнее, чем группа —O—CH₃ в ПММА.

Можно предполагать, что А-конец преимущественно взаимодействует с соседними боковыми радикалами в макромолекуле [14—17], поскольку А достаточно удален от «своих» α-CH₃ и групп C=O, а локальная плотность удаленных по цепи звеньев вблизи данной ЛМ для макромолекул в хороших растворителях невелика.

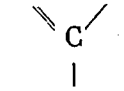
Для сравнения напомним, что при свободном вращении —CH₂—A вокруг O—CH₂ (при тетраэдрическом валентном угле) $\delta_{ЛМ_1}/\delta_{ЛМ_{5,6}}$ равнялось бы 9 (вместо значения 1,3, полученного на опыте). Если бы на А-конце метки за $\tau<10^{-9}$ сек осуществлялась поворотная изомеризация, то статистический вес свернутого изомера g (из выражения (9)) был бы ничтожно мал (<0,05).

Удлинение бокового радикала с А-группой на конце должно приводить к увеличению «накапливаемой» амплитуды крутильно-колебательных движений А-конца и к росту величин $1/P_0'$ и δ. Действительно, в метке $ЛМ_3$ (—CH₂—CH₂—C(=O)—O—CH₂—A) (рисунок), присоединенной к полиглутаминовой кислоте, величина $1/P_0'=16$. В боковом радикале $ЛМ_3$ по сравнению с $ЛМ_1$ появляется накопление колебательных смещений еще вокруг двух дополнительных C—C-связей, и, что, быть может, не менее важно, полярная и массивная группы —C(=O)—O— и А-конец метки выносятся намного дальше от основной цепи, чем в $ЛМ_1$. Использование аппроксимаций (6) или (11, 13, 14) и сопоставление $\delta_{ЛМ_3}$ и $\delta_{ЛМ_{5,6}}$ ($(\delta_{ЛМ_3}/\delta_{ЛМ_{5,6}})\approx 2{,}2$ (выражение (17)) дает значения

$$\sqrt{\langle\theta_{1nt}^2\rangle_{ЛМ_3}} \sim 25-28^\circ$$

Несмотря на удлинение бокового радикала (в $ЛМ_3$) и вынесение полярных и массивных групп в сторону от основной цепи, внутреннее вращение в $ЛМ_3$ все еще заторможено и далеко от свободного вращения, хотя бы вокруг одной из связей (4).

Заметим, что для $ЛМ_1$ и $ЛМ_3$ не исключено предположение о существовании двух возможных ориентаций осциллятора для двух ориентаций

А-ядра в плоскости, нормальной к основной цепи. В этом случае из выражения (10) получаем $\delta=1{,}4$ (для α тетраэдрического). Однако реализация такого перескока представляется менее вероятной, чем накопление колебательных смещений вблизи одной конформации бокового радикала. В одной из конформаций бокового радикала при наиболее вероятной *цис*-конформации [15, 18, 19] группы  происходит перекрывание

А-ядра и >C=O, а сам перескок должен сопровождаться преодолением сильных межмолекулярных взаимодействий А-ядра с соседними боковыми радикалами цепи и вряд ли мог бы происходить за $\tau<10^{-9}$ сек.

Были также изучены полимеры с метками $ЛМ_4$ (>—O—CH_2—A) (рисунок), у которых непосредственно к цепи примыкает гетероатом —O— и где поэтому следует ожидать менее заторможенного внутреннего вращения, чем в $ЛМ_4$ и $ЛМ_3$, где непосредственно к цепи примыкают группы —CO—O— или —$(CH_2)_2$. Из экспериментальных данных $(1/P_0')_{ЛМ_4}\approx 20$ [1] и по аналогии с выражением (17) получаем $\sqrt{\langle\theta^2_{int}\rangle_{ЛМ_4}} \approx 30-32°$

Таким образом, увеличение подвижности в участке бокового радикала, примыкающем к основной цепи, приводит к дальнейшему росту амплитуды быстрых движений А-группы на конце бокового радикала.

Приведенные результаты указывают, что из анализа закономерностей ПЛ растворов меченых полимеров можно получить информацию об амплитуде высокочастотных (преимущественно, крутильно-колебательных) движений в основной цепи и боковых радикалах, успевающих реализоваться за времена $\tau<10^{-9}$ сек.

Следует отметить, что оценка амплитуд высокочастотного крутильно-колебательного движения участка цепи или бокового радикала на основе данных по ПЛ не требует привлечения никаких дополнительных оптических параметров, кроме тех, которые непосредственно определяются из данного эксперимента. Для сравнения укажем, что при определении амплитуд оптических колебаний ($1/\lambda=10^2-10^4$ *см*$^{-1}$) из данных по интенсивности полос в ИК-колебательных спектрах [20], кроме сведений о динамике колебаний, силовых и кинематических коэффициентах, необходима также дополнительная информация об электрооптических параметрах элементов цепи.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
30 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов,* Высокомолек. соед., *А14*, 1430, 1972.
2. *Е. В. Ануфриева,* Диссертация, 1974.
3. *П. П. Феофилов,* Поляризованная люминесценция атомов и молекул, Физматгиз, 1959.
4. *Yu. Ya. Gottlieb, P. Wahl,* J. chim. phys. et phys.-chim. biol., *60*, 849, 1963.
5. *F. Perrin,* Acta Phys. Polon., *5*, 335, 1936.
6. *В. Л. Левшин,* Фотолюминесценция жидких и твердых тел, Гостехиздат, 1951.
7. *G. Weber,* Advances Protein Chem., *8*, 416, 1953.
8. *R. Memming,* Z. phys. Chem., *28*, 168, 1961.
9. *A. Jablonsky,* Acta Phys. Polon., *10*, 33, 193, 1950; *5*, 271, 1936.
10. *И. И. Козлов, А. М. Саржевский, М. И. Хомич,* Ж. прикл. спектроскопии, *9*, 666, 1968.
11. *А. М. Саржевский, М. И. Хомич,* Докл. АН БССР, *13*, 1071, 1969.
12. *Л. Н. Кивач,* Диссертация, 1975.
13. *Ю. Я. Готлиб,* Сб. Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 7.
14. *Ф. П. Григорьева, Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиб,* Высокомолек. соед., *А9*, 580, 1967.
15. *Ф. П. Григорьева, Ю. Я. Готлиб,* Высокомолек. соед., *А10*, 339, 1968.
16. *Ф. П. Григорьева, Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский,* Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, «Наука», 1970, стр. 160.
17. *Ф. П. Григорьева,* Высокомолек. соед., *Б15*, 444, 1973.
18. *I. M. O'Garman, W. Shand, V. Shomaker,* J. Amer. Chem. Soc., *72*, 4222, 1950.
19. *С. Мидзусима,* Строение молекул и внутреннее вращение, Изд-во иностр. лит., 1957.
20. *М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов,* Колебания молекул, «Наука», 1974.