

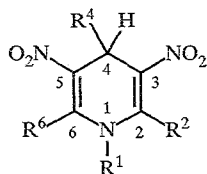
Я. Страдын, Л. Баумане, Р. Гаварс,  
Б. Виганте, Г. Дубурс

# СВОБОДНЫЕ АНИОН-РАДИКАЛЫ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-ДИГИДРО-3,5-ДИНИТРОПИРИДИНА

Методом ЭПР в условиях электрохимического генерирования свободных радикалов N-незамещенных производных 1,4-дигидро-3,5-динитропиридина подтверждено образование дианион-радикалов и установлено их строение. Методами полярографии и циклической вольтамперометрии показана возможность образования анион-радикалов N-замещенного производного 1,4-дигидро-3,5-динитропиридина, которые, однако, по-видимому, из-за  $\pi$ -димерного диамагнитного состояния этих частиц методом ЭПР зарегистрировать не удалось.

При исследовании механизмов электрохимических превращений соединений весьма перспективного для поиска лекарственных средств класса — дигидропиридинов важный раздел составляют обнаружение и изучение строения промежуточных частиц, образующихся в ходе указанных превращений. Для этой цели использован метод электрохимического генерирования свободных радикалов [1, 2] как в ходе окисления системы  $\pi$ -электронов дигидропиридинов [3, 4], так и при восстановлении несопряженной с этим ядром системы  $\pi$ -электронов заместителей, в основном нитроарильного типа [5—9]. В отличие от катион-радикалов дигидропиридина, неспаренный электрон в которых делокализован по дигидропиридиновой системе и где методом ЭПР можно получить сведения о строении дигидропиридинового остова, для анион-радикалов нитроарилзамещенных производных дигидропиридина такие сведения труднодоступны, так как в этих радикалах неспаренный электрон не взаимодействует с ядрами атомов гетероциклического ядра. Выгодно выделяются соединения, в которых центр восстановления сопряжен с системой  $\pi$ -электронов дигидропиридина. В начатой нами работе по электрохимическому генерированию анион-радикалов такого типа на примерах соединений 1,4-дигидро-3-нитропиридинового ряда было установлено, что в ходе их электрохимического восстановления может образоваться несколько промежуточных частиц свободнорадикального характера различного строения; для последних методом ЭПР удастся получить сведения о состоянии дигидропиридинового остова [10].

В настоящей работе идентифицировано строение свободных радикалов, образующихся при электрохимическом восстановлении 1,4-дигидропиридинов, замещенных двумя нитрогруппами, сопряженными с системой  $\pi$ -электронов дигидропиридина, а именно производных 1,4-дигидро-3,5-динитропиридина I—VII.



I—VII

I, III—VII  $R^1 = H$ , II  $R^1 = C_6H_5$ ; I, II, IV, VII  $R^2 = CH_3$ , III, V, VI  $R^2 = H$ ; I—III  $R^4 = C_6H_5$ ,  
IV  $R^4 = o\text{-CHF}_2OC_6H_4$ , V  $R^4 = p\text{-BrC}_6H_4$ , VI  $R^4 = m\text{-O}_2NC_6H_4$ , VII  $R^4 = H$ ; I, II, IV, VII  $R^6 = CH_3$ ,  
III, V, VI  $R^6 = H$

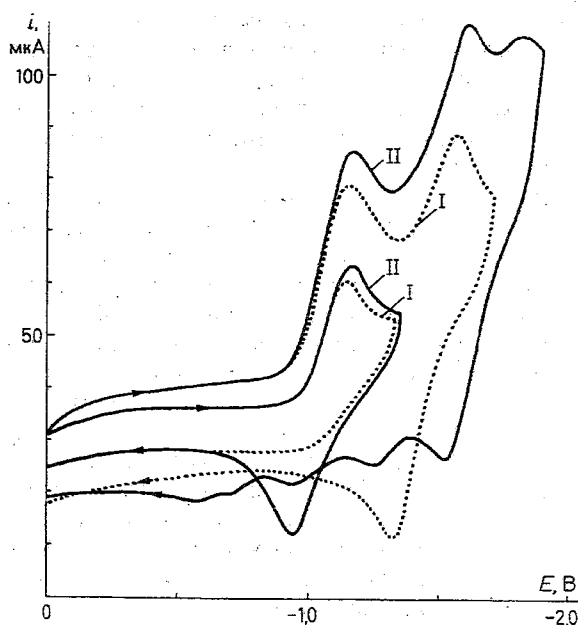


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые ( $V = 100$  мВ/с) электрохимического восстановления на стеклографитовом электроде 1,4-дигидро-2,6-диметил-3,5-динитро-4-фенилпиридина (I) и 1,4-дигидро-2,6-диметил-3,5-динитро-1,4-дифенилпиридина (II) в диметилформамиде

Исследуемые соединения I—VI в обезвоженном ДМФА [11] на каплюющем ртутном электроде восстанавливаются постадийно с образованием трех или более полярографических волн (рис. 1). Потенциал первичного восстановления исследуемых соединений зависит в основном от свойств заместителя в положении 4 гетероцикла. Для N-незамещенных производных дигидропиридина такая зависимость, хотя с обратной направленностью, наблюдается приблизительно и для значений предельного тока полярографической волны первичного восстановления. Для этих соединений значения  $i_{пр}$  не достигают одноэлектронного уровня ( $i_{пр} = 2,2$  мкА), причем, чем труднее восстанавливается молекула, тем меньшая доля имеющихся в растворе молекул участвует в первичном процессе электрохимического восстановления (табл. 1). Последней закономерности не подчиняется N-замещенное

Таблица 1

Значения потенциала ( $E_{1/2}$ , В, относительно водного насыщенного каломельного электрода) и стандартные значения предельного тока ( $i_{пр}$ , мкА) полярографических волн, обратимость (+) переноса электронов на отдельных стадиях электрохимического восстановления при скорости развертки потенциала  $50$  мВ·с<sup>-1</sup> для соединений I—VI в диметилформамиде (фон  $0,1$  М  $(C_4H_9)_4NPF_6$ )

Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>6</sup>	$-E_{1/2}$ (в скобках — значения $i_{пр}$ и обратимость реакции)
I	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	1,04 (1,5; -); 1,44 (2,0; +); 2,47 (9,6; -)
II	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	1,03 (2,2; +); 1,45 (1,9; +); 1,70 (0,9; +); 2,13 (0,5; -)
III	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	0,90 (1,7; -); 1,27 (1,7; +); 2,22 (4,9; -)
IV	H	CH <sub>3</sub>	<i>o</i> -CHF <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	1,03 (1,7; -); 1,38 (1,5; +); 2,28 (5,6; -)
V	H	H	<i>n</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	(0,86; -); 1,18 (1,4; +); 2,02 (4,6; -)
VI	H	H	<i>m</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	0,81 (1,9; -); 1,08 (1,8; +); 1,31 (1,5; +); 2,20 (8,6; -)

соединение II. Хотя замещение фенилом у атома азота гетероцикла существенно не изменяет значение потенциала первичного восстановления, значение предельного тока резко изменяется и достигает величины, соответствующей одноэлектронному процессу, что может указывать на участие всех молекул исследуемого соединения II в первичном процессе электрохимического восстановления.

Другое существенное различие в поведении N-замещенного соединения II и N-незамещенных соединений в первичном электрохимическом восстановлении заключается в том, что, как это установлено методом полярографии и циклической вольтамперометрии, последние на первой стадии восстанавливаются необратимо. Поэтому на этой стадии электрохимического восстановления не следует ожидать образования свободных радикалов соединений I, III—VII, достаточно стабильных для исследования их строения методом ЭПР. И наоборот, в случае соединения II, для которого свойственна обратимость первичного электрохимического восстановления, можно ожидать образования первичных анион-радикалов.

Для второй стадии электрохимического восстановления, в отличие от первой, характерна обратимость переноса электрона, что дает некоторую надежду зарегистрировать методом ЭПР свободные радикалы на этой стадии, по крайней мере при восстановлении N-незамещенных производных дигидропиридина, чего, однако, нельзя утверждать относительно N-замещенного соединения II, так как для последнего в процессе первичного восстановления предполагается образование анион-радикалов, одноэлектронное восстановление которых на второй стадии должно привести к диамагнитному соединению. Исходя из сказанного, а также оценки величин предельного тока первичных двух стадий электрохимического восстановления N-незамещенных дигидропиридинов можно заключить, что на второй стадии восстановления свободные радикалы могут образоваться в результате одноэлектронного восстановления химически преобразованных молекул, не участвовавших в первичном процессе восстановления исследуемых соединений.

Основываясь только на обратимости процессов, образование свободных радикалов можно ожидать в ходе электрохимического восстановления всех исследуемых соединений, а в случае соединений II и VI для каждого соединения возможны несколько свободных радикалов различного строения. Для соединения VI такая особенность может быть обусловлена также восстановлением нитрофенильного заместителя.

Как следовало ожидать из результатов электрохимического восстановления N-незамещенных производных 1,4-дигидро-3,5-динитропиридина, в ходе электрохимического генерирования при потенциалах первой полярографической волны методом ЭПР зарегистрировать свободные радикалы не удалось. Следовательно, анион-радикалы, образующиеся в результате первичного присоединения одного электрона к исходной молекуле, возможно, подвергаются немедленному электрохимическому преобразованию с потерей парамагнитных свойств. Однако при более отрицательных потенциалах генерирования сигналы ЭПР свободных радикалов все же зарегистрированы. Стабильность этих радикалов оказалась достаточной для получения их в образце в концентрации, необходимой для регистрации спектров ЭПР с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой (рис. 2). Сверхтонкая структура спектров ЭПР свидетельствует о том, что все радикалы этих соединений, за исключением соединения VI, однотипны (табл. 2). Сверхтонкая структура спектров ЭПР детектируемых радикалов обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с ядрами атомов азота двух нитрогрупп, находящихся в эквивалентных положениях по отношению к неспаренному электрону, с протонами или протонами метильных групп таких же эквивалентных положений 2 и 6, с ядром атома азота гетероцикла, а также с протоном в положении 4 гетероцикла. В сверхтонкой структуре

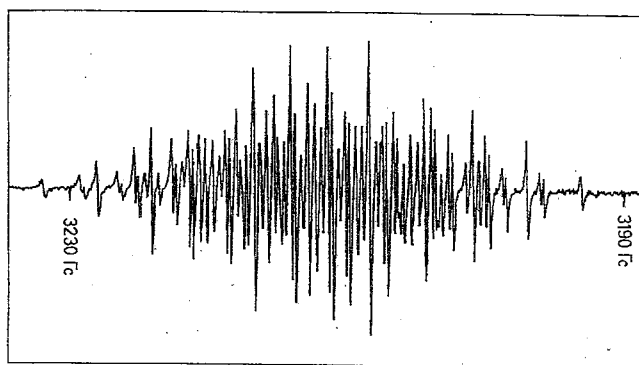


Рис. 2. Спектр ЭПР свободных радикалов, образующихся при их электрохимическом генерировании в ходе электровосстановления 1,4-дигидро-3,5-динитро-4-*n*-бромфенилпиридина (V) в диметилформамиде

спектров ЭПР полученных свободных радикалов не проявляется взаимодействие неспаренного электрона с протоном у атома азота гетероцикла, что свидетельствует об отщеплении этого протона и образовании дианион-радикалов. Делокализация неспаренного электрона по обеим нитрогруппам свидетельствует об участии в системе  $\pi$ -электронов этих дианион-радикалов пары электронов отрицательно заряженного атома азота гетероцикла. Как следует из сопоставления соответствующих величин констант взаимодействия, дианион-радикалы 1,4-дигидро-3,5-динитропиридинов I, III—VII и 4-производных 1,5-динитроциклогександиенов [12] существенно не различаются строением своих фронтальных, занятых неспаренным электроном, молекулярных орбиталей.

В случае соединения VI с *мета*-нитрофенильным заместителем помимо дианион-радикалов упомянутого строения при менее отрицательных потенциалах электрохимического генерирования методом ЭПР зарегистрированы два вида свободных радикалов нитрофенильного типа, несколько различающихся по величине констант сверхтонкого взаимодействия (табл. 2). В этих свободных радикалах неспаренный электрон делокализован по системе  $\pi$ -электронов только нитрофенильной группы и, в отличие от такого типа анион-радикалов подобных соединений, как незамещенные нитрогруппой 1,4-дигидропиридины [8] или 1,4-дигидро-3-нитропиридины [10], он не взаимодействует даже с протоном, находящимся в положении 4 гетероцикла. Последнее свидетельствует о том, что этот протон находится в плоскости фенильного цикла. Различие в величинах констант сверхтонкого взаимодействия этих двух радикалов нитрофенильного типа соединения VI может быть обусловлено двумя устойчивыми стерическими положениями нитрогруппы *мета*-нитрофенильного заместителя по отношению к системе  $\pi$ -электронов 1,4-дигидро-3,5-динитропиридина. Образование двух видов свободных радикалов нитрофенильного типа можно было бы пытаться объяснить также различным состоянием их дигидропиридинового фрагмента, а именно его существованием в состоянии исходной молекулы и соответствующего аниона, однако сверхтонкая структура радикалов не дает непосредственных сведений о состоянии этого фрагмента, а состояние неизмененного дигидропиридинового фрагмента в свободном радикале невозможно, так как уже при менее отрицательных потенциалах, чем потенциалы образования свободных радикалов нитрофенильного типа, этот фрагмент подвергается необратимому восстановлению.

В отличие от N-незамещенных соединений N-фенилзамещенное соединение II на первой стадии восстанавливается в одноэлектронном обратимом процессе (рис. 1, табл. 1), что свидетельствует об образовании в этом процессе первичных анион-радикалов. Однако как на этой стадии, так и на двух последующих стадиях электрохимического восстановления,

Таблица 2

Потенциалы электрохимического генерирования ( $E$ , В, относительно Pt электрода), характер и константы сверхтонкого взаимодействия с ядрами атомов в соответствующих положениях 1,4-дигидропиридинового цикла ( $a_i$ , Гс) свободных радикалов соединений (I, III—VII)

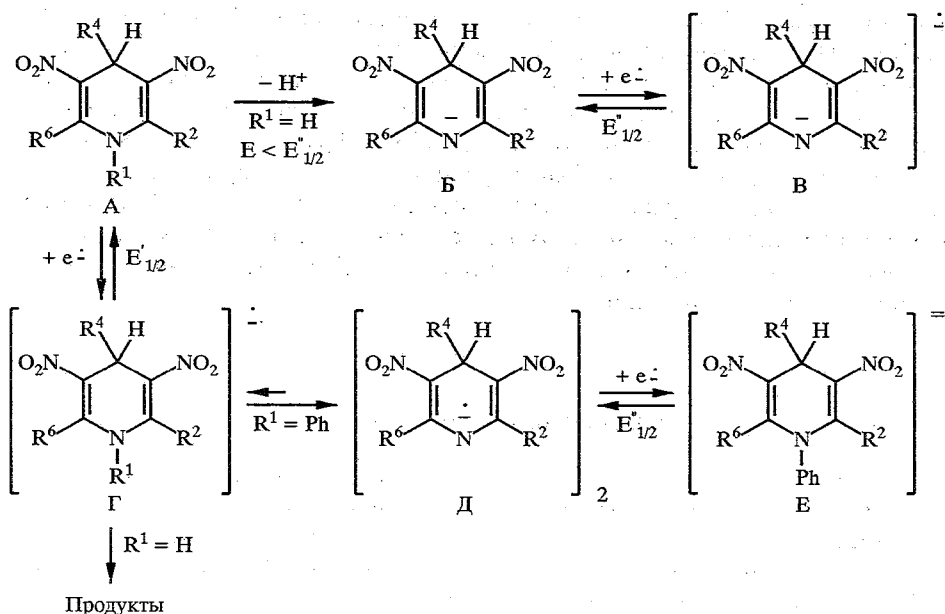
Соединение	$R^1$	$R^2$	$R^4$	$R^6$	$-E$	Характер СТВ	$a_i$					
							$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$
I	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	1,2	7H×5N×3N×2H	2,70	7,40	3,95	2,29	3,95	7,40
III	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	2,2	3H×5N×3N×2H	2,54	7,13	4,10	2,95	4,10	7,13
IV	H	CH <sub>3</sub>	<i>o</i> -CHF <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	1,6	7H×5N×3N×2H	2,69	7,70	4,16	2,69	4,16	7,70
V	H	H	<i>n</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	1,4	3H×5N×3N×2H	2,77	7,42	4,00	3,05	4,00	7,42
VI	H	H	<i>m</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	1,2	3N×2H×3H×2H	$a_N = 9,88; a_{2H} = 3,19; a_H = 4,12; 0,90$					
					1,3	3N×2H×3H×2H	$a_N = 10,54; a_{2H} = 3,41; a_H = 3,80; 0,99$					
					1,4	3H×5N×3N×2H	2,77	7,39	4,00	2,77	4,00	7,39
VII	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	1,4	7H×3H×5N×3N	2,63	7,02	4,09	5,26	4,09	7,02

которые также обратимы, в ходе электрохимического генерирования методом ЭПР свободные радикалы не обнаружены.

Полученные результаты в совокупности позволяют представить следующую схему электрохимического восстановления производных 3,5-динитро-1,4-дигидропиридинов, отражающую образование свободных радикалов на начальных этапах этого процесса (схема 1).

Схема 1

Реакции, протекающие при электрохимическом восстановлении изучаемых соединений



Ход первичного электрохимического восстановления производных 1,4-дигидро-3,5-динитропиридина различен для N-незамещенных и N-замещенных соединений (А). При потенциалах первой стадии восстановления под влиянием отрицательно заряженного катода часть молекул N-незамещенных дигидропиридинов депротонируется и образует анионы (Б), которые при этих потенциалах не способны к дальнейшему электровосстановлению. При более отрицательных потенциалах (вторая стадия) эти анионы с затратой одного электрона восстанавливаются в сравнительно стабильные, детектируемые методом ЭПР дианион-радикалы (В), которые более стабильны, чем подобные радикалы N-незамещенных производных 1,4-дигидро-3-нитропиридина, что может быть объяснено стабилизирующим влиянием второй нитрогруппы. По-видимому, этим же объясняется и то, что в ходе электрохимического восстановления этих соединений не наблюдается характерная для N-незамещенных производных 3-нитро-1,4-дигидропиридина изомеризация 1,4-дигидропиридинового цикла в 4,5-дигидропиридиновый цикл.

Иным образом, чем в случае N-незамещенных производных 1,4-дигидро-3,5-динитропиридина и 1,4-дигидро-3-нитропиридина, а также соответствующего N-замещенного соединения последнего, происходит электрохимическое восстанавливание N-фенил-1,4-дигидро-3,5-динитропиридина II. Главным отличием соединения II является способность восстанавливаться обратимо в первичном одноэлектронном процессе (рис. 1, табл. 1), что свидетельствует об образовании анион-радикалов (Г) этого соединения. Другой отличительной особенностью соединения II является обратимость и двух других последующих стадий электрохимического восстановления этого

соединения. Хотя в ходе процесса первой одноэлектронной обратимой стадии восстановления свободные радикалы Г методом ЭПР не обнаружены, все же их образование не может быть исключено. Отсутствие сигналов ЭПР можно объяснить преобразованием анион-радикалов в диамагнитные  $\pi$ -димеры Д в быстром равновесном процессе, сильно смещенном в сторону  $\pi$ -димеров. Обратимость второй стадии электрохимического восстановления соединения II можно объяснить одноэлектронным восстановлением анион-радикалов равновесной системы «анион-радикалы — их  $\pi$ -димеры» Г—Д и образованием диамагнитных частиц — дианионов Е. Образование подобных  $\pi$ -димеров в растворах уже наблюдалось, например для виологена [13], Вюрстеровского голубого [14], порфиринов [15]. Такие  $\pi$ -димеры, а также  $\pi$ -стопки исследовались как маломолекулярные аналоги поляронов и биполяронов, ответственных за электрические свойства электропроводности полимеров, органических солей с переносом заряда [16]. Известно, что в основном состоянии эти образования свободных радикалов —  $\pi$ -димеры — диамагнитны [17]. В нашем случае на основе результатов изучения образования свободных радикалов показана возможность существования таких  $\pi$ -димеров ( $\pi$ -стопок) только косвенно. Более детальное изучение этой возможности — предмет дальнейших исследований.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическое восстановление соединений I—VI ( $C = 5 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) проводили в безводном ДМФА [11] на фоне гексафторфосфата тетрабутиламмония ( $C = 10^{-1}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ).

Свободные радикалы генерировали в стационарном режиме на поверхности плоского платинового электрода, помещенного в цилиндрическом резонаторе типа ТМ<sub>110</sub> спектрометра ЭПР SE/X 2547, оснащенного анализатором спектров МР-102 (ОПП Радиопан. Польская АН), по методике, описанной в работах [1, 2]. Развертку магнитного поля калибровали по спектру ЭПР анион-радикалов нитробензола [18]. Для электрохимического генерирования свободных радикалов использовали  $5 \cdot 10^{-4}$ .. $10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  растворы соединений I—VII в безводном ДМФА; растворы содержали  $10^{-1}$  моль/л гексафторфосфата тетрабутиламмония.

УФ спектры получены на спектрофотометре Specord M 40 - Carl Zeiss (в этаноле); спектры ПМР — на спектрометре Bruker WH-90 (в ДМСО- $D_6$ ). Индивидуальность синтезированных веществ проверяли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе растворителей хлороформ—гексан—ацетон—этанол, 9 : 7 : 2 : 1.

1,4-Дигидро-2,6-диметил-3,5-динитропиридины I, IV, VII получены реакцией Ганча по известным методикам [19, 20]. Методика синтеза арилпроизводных незамещенных в положениях 2 и 6 1,4-дигидро-3,5-динитропиридинов III, V, VI опубликована [21].

1,4-Дигидро-2,6-диметил-3,5-динитро-1,4-дифенилпиридин (II,  $C_{19}H_{17}N_3O_4$ ). Кипятят 1,41 г (10 ммоль) калиевой соли нитроацетона [22] с 0,53 г (5 ммоль) бензальдегида и 0,47 г (5 ммоль) анилина в 40 мл этанола с добавлением 10 мл ледяной уксусной кислоты 10 ч. Избыток этанола удаляют в вакууме, остаток выливают в 60 мл воды и экстрагируют этилацетатом (3  $\times$  30 мл), сушат безводным сульфатом натрия и растворитель удаляют в вакууме. Остаток хроматографируют на колонке с силикагелем Silpearl, элюент хлороформ—гексан—ацетон—этанол, 9 : 7 : 2 : 1. Собирают ярко-желтую полосу. Извлекают ацетоном и после удаления растворителя в вакууме желтое масло кристаллизуют из разбавленного метанола. Получают 0,75 г (42%) соединения II с  $T_{пл}$  206 °С (из метанола). УФ спектр (в этаноле),  $\lambda_{max}$ : 208, 247, 317, 429 нм. Спектр ПМР: 2,52 (6H, с, 2,6-CH<sub>3</sub>); 5,70 (1H, с, 4-CH); 7,0...7,2 м. д. (10H, м,  $H_{аром}$ ). Найдено, %: C 64,7; H 4,8; N 12,0.  $C_{19}H_{17}N_3O_4$ . Вычислено, %: C 65,0; H 4,9; N 12,0.

*Исследования выполнены в рамках грантов Латвийского Совета по науке № 93—467 и № 93—468, а также гранта ISF № LF 5000.*

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Страдынь Я., Гаварс Р., Баумане Л. // Электрохимия. — 1995. — Т.31. — С. —1100.
2. Страдынь Я. П., Гаварс Р. А., Баумане Л. Х. // Изв. АН ЛатвССР. — 1986. — № 2. — С. 73.
3. Огле Я. В., Баумане Л. Х., Гаварс Р. А., Кадыш В. П., Страдынь Я. П., Лусис В. К., Муцениец Д. Х., Дубур Г. Я. // ХГС. — 1984. — № 5. — С. 651.
4. Stradins J., Ogle J., Kadish V., Bauman L., Gavars R., Duburs G. // J. Electroanal. Chem. — 1987. — Vol. 226. — P. 103.
5. Огле Я. В., Баумане Л. Х., Страдынь Я. П., Дубур Г. Я., Кадыш В. П., Гаварс Р. А., Лусис В. К. // ХГС. — 1985. — № 8. — С. 1099.
6. Баумане Л. Х., Страдынь Я. П., Гаварс Р. А., Гаухман А. П., Дубур Г. Я. // ХГС. — 1988. — № 11. — С. 1494.
7. Баумане Л. Х., Страдынь Я. П., Гаварс Р. А., Чекавичус Б. С., Дубур Г. Я. // ХГС. — 1991. — № 4. — С. 481.
8. Bauman L., Stradins J., Gavars R., Duburs G. // Electrochim. acta. — 1992. — Vol. 32. — P. 2599.
9. Страдынь Я., Баумане Л., Гаварс Р., Чекавичус Б., Дубурс Г. // ХГС. — 1992. — № 11. — С. 1498.
10. Страдынь Я., Баумане Л., Гаварс Р., Византе Б., Дубурс Г. // ХГС. — 1995. — № 3. — С. 355.
11. Каргин Ю. М., Кондранина В. В., Семахина Н. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1971. — № 2. — С. 278.
12. Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Neue Serie. — Berlin: Springer Verlag, 1980. — Gr. II. — Bd 9. — T. d1. — Seiten 428 und 429.
13. Evans J. C., Evans A. G., Nouri-Sorkhabi N. H., Obaid A. Y., Rowlands C. C. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1985. — N 2. — P. 315.
14. Soos Z. G., Bondenson S. R. // Extended Linear Chain Compounds/ Miller J. S., Ed.— Plenum Press: New York, 1983. —P. 193—257.
15. Schouten P. G., Warman J. M., Matthijs P. D., Fox M. A., Pan H.-L. // Nature. — 1991. — Vol. 353. — P. 736.
16. Ferraro J. R., Williams J. H. // Introduction to Synthetic Electrical Conductors. — Academic Press, New York, 1987.
17. Penneau J.-F., Miller L. L. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. — 1991. — Vol. 30. — P. 986.
18. Piette L. H., Ludwig P., Adams R. N. // Anal. Chem. — 1962. — Vol. 34. — № 11. — P. 467.
19. Византе Б. А., Терехова М. И., Озолс Я. Я., Петров Э. С., Дубур Г. Я. // ХГС. — 1989. — № 9. — С. 1228.
20. Pat. 3447169, BRD / Franckowiak G. // С. А. — 1986. — Vol. 105. — 172304.
21. Византе Б., Озолс Я., Дубур Г. // ХГС. — 1993. — № 1. — С. 64.
22. Бабиевский К. К., Беликов В. М., Тихонов Н. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1970. — № 5. — С. 1161.