

УДК 541.64:547.538.782

**О ЛОКАЛИЗАЦИИ НЕСПАРЕННОГО ЭЛЕКТРОНА  
В МАКРОРАДИКАЛЕ РАСТУЩЕЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ  
ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *n*-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА**

*Д. А. Гордон, А. И. Михайлов*

Методом ЭПР исследована структура макрорадикала растущей полимерной цепи  $R_p^{\cdot}$  при низкотемпературной твердофазной полимеризации *n*-диэтинилбензола (ДЭБ). Исследования спектров ЭПР γ-облученных образцов ДЭБ и ДЭБ, продетермированного в этинильной груше, показали, что в интервале температур 77–230° К неспаренный электрон макрорадикала  $R_p^{\cdot}$  локализована на одном мономерном звене. При температуре 230–310° К происходит его делокализация на полисопряженную систему в результате присоединения линейного макрорадикала  $R_p^{\cdot}$  к двойным связям полимерной молекулы. Перемещение  $R_p^{\cdot}$ , обеспечивающее его встречу с двойными связями полимера, происходит, скорее всего, за счет роста полимерной цепи.

При полимеризации мономеров ацетиленового ряда образуется полимер с системой сопряженных связей, отличительной особенностью которых является большая степень делокализации π-электронов в макромолекуле. Этим обусловлены основные особенности их физических и химических свойств. Если такая система содержит неспаренный электрон, то степень его делокализации зависит от вида соответствующей орбитали. Так, например, если свободный радикал растущей полимерной цепи  $R_p^{\cdot}$  образуется разрывом тройной связи, то неспаренный электрон принадлежит  $p_{xy}$ -орбитали, расположенной в плоскости, перпендикулярной плоскости сопряженных  $p_z$ -орбиталей. В этом случае из-за малого перекрывания электронных волновых функций следует, по-видимому, ожидать значительной локализации неспаренного электрона на конечном фрагменте макрорадикала  $R_p^{\cdot}$ . Тем не менее при полимеризации мономеров ацетиленового ряда: фенил-, дифенил-, феноксиацетилена и т. д. – в спектрах ЭПР наблюдается узкий синглетный сигнал шириной  $\Delta H \approx 10$  Гц, свидетельствующий о делокализации неспаренных электронов в радикалах, существующих в системе при полимеризации [1, 2]. Следует, однако, заметить, что в этих экспериментах реакцию полимеризации проводили в жидкой фазе при повышенных температурах (420–470° К), когда в условиях интенсивной молекулярной подвижности рост полимерной цепи может осложняться реакциями  $R_p^{\cdot}$  по двойным связям уже образовавшегося полимера и образованием радикалов полиенового типа.

При исследовании низкотемпературной полимеризации соединений этого типа в жесткой кристаллической решетке процессы роста линейной полимерной цепи и реакций присоединения по двойным связям полимерной молекулы (с образованием разветвленного полимера) могут быть в принципе разделены. Настоящая работа посвящена исследованию ЭПР структуры радикала  $R_p^{\cdot}$  при низкотемпературной твердофазной полимеризации одного из мономеров ацетиленового ряда – *n*-диэтинилбензола (ДЭБ).

Полимеризацию поликристаллических образцов ДЭБ при  $77^{\circ}\text{K}$  инициировали  $\gamma$ -излучением  $\text{Co}^{60}$ , электронами ускорителя У-12 (с энергией  $E = 4,5 \text{ MeV}$ ) и УФ-светом лампы ДРШ-1000. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре ЭПР-2 ИХФ при СВЧ-мощности  $\approx 10^{-4} \text{ вт}$  и температуре  $77 - 400^{\circ}\text{K}$ . Выход полимера определяли гравиметрически, для чего облученные при  $77^{\circ}\text{K}$  образцы растворяли в смеси ацетон — гидрохинон при  $210^{\circ}\text{K}$ ; затем растворитель и непрореагировавший мономер испаряли в вакууме при  $300^{\circ}\text{K}$ .

При малых дозах облучения ( $D \leq 50 \text{ Mrad}$ ) в спектрах ЭПР *n*-диэтилбензола можно выделить триплет с расщеплением между крайними компонентами  $2\Delta H_3 \approx 110 \text{ э}$  (рис. 1, спектр 1). Известно, что спектр такого

Рис. 1. Спектры ЭПР облученного при  $77^{\circ}\text{K}$  ДЭБ (6 — дейтерозамещенный ДЭБ)

доза,  $\text{Mrad}$ : 30 (1, 2), 100 (3, 4), 400 (5, 6);  
 $T, ^{\circ}\text{K}$ : 77 (1, 3, 5, 6), 150 (2, 4)

Рис. 2. Изменение спектров ЭПР облученного ( $D = 140 \text{ Mrad}$ ,  $77^{\circ}\text{K}$ ), ДЭБ при размораживании образца

$T, ^{\circ}\text{K}$ : 195 (1); 238 (2—4); 243 (5); 288 (6);  
время, мин.: 5 (2), 25 (3), 120 (4), 243 (5),  
288 (6)

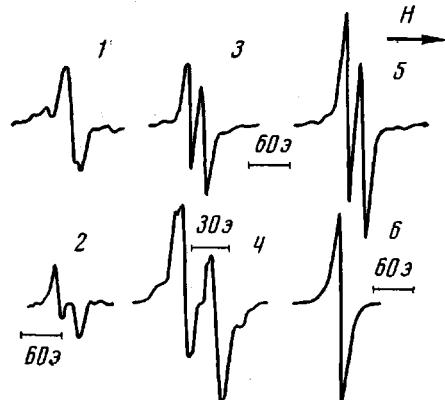


Рис. 1

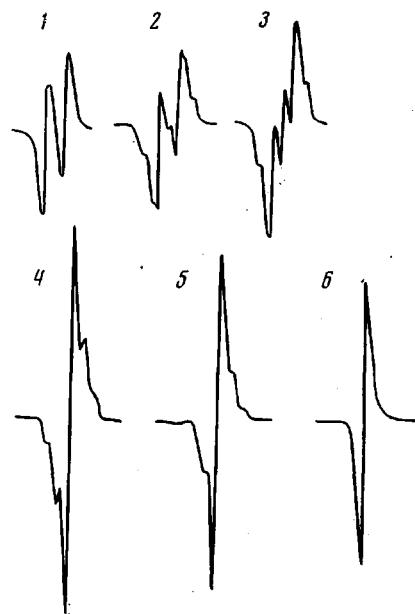


Рис. 2

типа связан с циклогексадиенильным (ЦГД) радикалом, образующимся при радиолизе бензола и его производных [3]. При присоединении же  $\text{H}^{\cdot}$  к тройной связи  $\text{C}=\text{C}$  должен был бы образоваться радикал винильного типа с хорошо разрешенной многокомпонентной сверхтонкой структурой (СТС) в спектрах ЭПР, обусловленный неэквивалентными протонами [4]. Таким образом, при радиолизе ДЭБ  $\text{H}^{\cdot}$  присоединяется к фенильному ядру, несмотря на присутствие тройных связей  $\text{C}=\text{C}$ . Радикалы, образующиеся при отрыве атома водорода от молекулы ДЭБ ( $\text{HCC}_6\text{H}_4\text{CC}^{\cdot}$  и др.), дают вклад в плохо разрешенную центральную часть спектров ЭПР.

При разогреве образца, облученного малой дозой ( $D \leq 50 \text{ Mrad}$ ,  $77^{\circ}\text{K}$ ), при  $150 - 230^{\circ}\text{K}$  спектр ЭПР трансформируется в дублет с расщеплением  $\Delta H_2 \approx 26 \text{ э}$  (рис. 1, спектр 2). По данным калориметрических и оптических исследований при этих же температурах идет реакция пост-полимеризации; выход полимера в образцах, растворенных в смеси ацетон — гидрохинон при  $210^{\circ}\text{K}$ ,  $\theta = 0,6\%$  ( $D = 50 \text{ Mrad}$ ). Поэтому естественно связать наблюдаемую трансформацию спектров ЭПР с полимеризацией. Полимеризация ДЭБ сопровождается раскрытием тройных связей и образованием полисопряженной системы [5]. Поскольку в сопряженной  $\pi$ -системе участвуют  $p_z$ -электроны связей  $\text{C}=\text{C}$ , а орбиталь неспаренного электрона растущего макрорадикала  $\text{R}_p^{\cdot}$ , как отмечалось выше, находится в ортогональной плоскости  $xy$ , то  $\text{R}_p^{\cdot}$ , по-видимому, не может участвовать в сопряже-

ния и локализуется на конечном мономерном звене, давая в спектре ЭПР дублетное СТ-расщепление па протоне этинильной группы.

Отсюда можно заключить, что наблюдающийся при разогреве образца радикал с дублетным спектром ЭПР представляет собой макрорадикал растущей полимерной цепи  $R_p^\cdot$ , образующейся из мономерного радикала  $R_m^\cdot$  в реакции зарождения

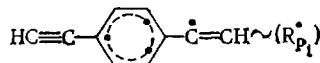


При этом присоединение радикала к этинильной группе может идти в принципе как в  $\alpha$ -, так и в  $\beta$ -положение относительно Ph-кольца. Однако в соответствии с классическим правилом более вероятна атака наиболее гидрированного атома  $C_p$ . Реакция продолжения цепи

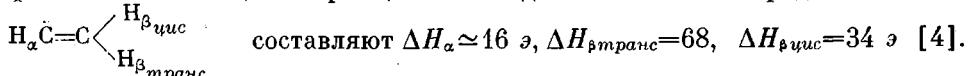


не меняет спектров ЭПР, поскольку из-за локализации неспаренного электрона лишь на одном мономерном звене структура радикала  $R_p^\cdot$  не зависит от числа звеньев в макрорадикале ( $P$  — фрагмент полимерной цепи).

При более детальном рассмотрении в спектрах ЭПР на каждой компоненте дублета удалось выделить триплетную подструктуру СТ с расщеплением  $\Delta H_3 \approx 6$  э (рис. 1, спектр 4), что указывает на образование радикала

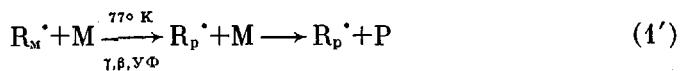


атакой атома  $C_p$ . Причем часть спиновой плотности делокализована на фенильном кольце. СТ-расщепления для винильного радикала



Наблюдаемое уменьшение  $\Delta H_2$  по сравнению с приведенными значениями  $\Delta H_\beta$  также, очевидно, обусловлено частичной спиновой делокализацией на Ph-кольце, что, по-видимому, свидетельствует и о том, что  $\pi$ -электроны ближайшего Ph-кольца в радикале  $R_p^\cdot$  (а, возможно, и  $\pi$ -электроны остальных Ph-групп, если они сохраняют свою конформацию после присоединения следующего мономерного звена к  $R_p^\cdot$ ) не участвуют в полисопряжении скелетной цепи.

Как видно из рис. 1, спектры 3, 5, при повышении дозы облучения ( $D > 50$  Мрад) дублетная структура появляется даже в спектрах ЭПР неразмороженных образцов, т. е. непосредственно при 77° К идет радикальная реакция зарождения полимерной цепи и, по-видимому, дальнейшее присоединение мономерных молекул [6].



При этом существенно, что образование  $R_p^\cdot$  протекает лишь при действии ионизирующего излучения. После прекращения облучения, сколько бы образец ни выдерживался при 77° К, отношение интенсивностей линий ЭПР радикалов  $R_m^\cdot$  и  $R_p^\cdot$  не меняется.

Для подтверждения правильности предложенной интерпретации спектров ЭПР был исследован ДЭБ, продейтерированный в этинильной группе. Как и следовало ожидать, для радикала  $DCCPhC=CD(R_p^\cdot)$  дублетное расщепление отсутствует, и спектр ЭПР состоит из одной линии шириной  $\Delta H \approx 10$  э, в то время как измеренные радиационный выход и концентрация радикалов длядейтерированных и недейтерированных образцов практически одинаковы ( $G=0,05/100$  эв). Таким образом, эксперименты с избирательно дейтерированным ДЭБ по группе  $-C\equiv CH$  практически од-

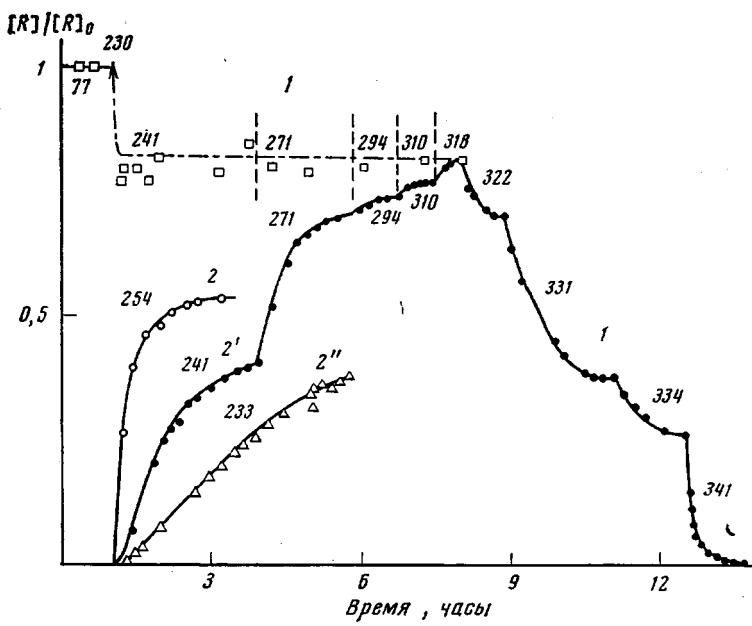


Рис. 3. Изменение общей концентрации всех радикалов в образце при его размораживании от 77 до 341° К (1) ( $T$ °К указаны на графике); 2, 2', 2'' — кинетика образования радикала  $R_c\cdot$  при различных температурах ( $D=140$  Мрад)

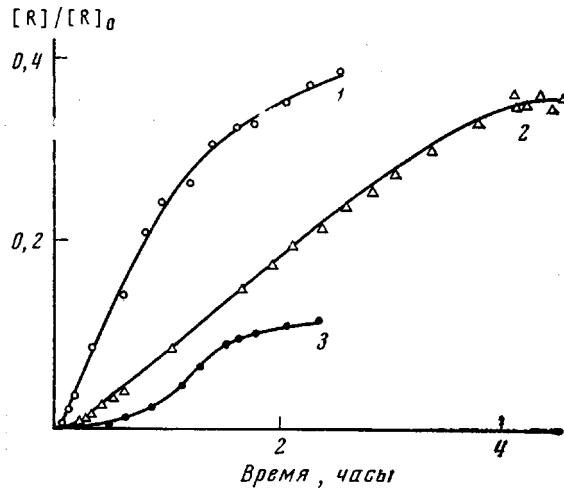


Рис. 4. Кинетика образования радикала  $R_c\cdot$   
 $T$ , °К: 24 (1), 233 (2), 243 (3);  $D$ , Мрад: 140 (1, 2), 50 (3)

нозначно доказывают, что дублетное расщепление в спектрах ЭПР облученных образцов ДЭБ обусловлено СТ-взаимодействием неспаренного электрона с протоном одной из этинильных групп. Все выше сказанное о структуре растущего радикала  $R_p\cdot$  относится и к ближайшему аналогу ДЭБ — фенилацетилену [6].

Следует отметить, что при разогреве  $\gamma$ -облученных образцов ДЭБ ( $D \geq 100$  Мрад) вместе с появлением триплетной СТ-подструктуры необратимо возрастает и расщепление  $\Delta H_2$  (ср. рис. 1, спектры 3 и 5  $\Delta H_2 \approx 21$  э и спектры 2 и 4  $\Delta H_2 \approx 26$  э). Это может быть связано с тем, что при низких температурах кроме  $R_p\cdot$  присутствует в сравнимой с ним концентрации

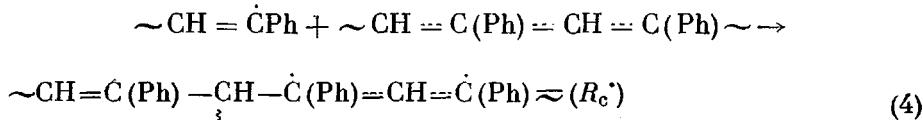
радикал типа  $\sim \text{HCCPhC}=\dot{\text{C}}\text{H}(R_p)$ , образующийся при атаке атома  $\text{C}_\alpha$  этинильной группы, для которого характерно расщепление  $\Delta H_{2,\alpha} \approx 16 \text{ э}$  [6]. При более высоких температурах доля  $R_p$  уменьшается, по-видимому, из-за преимущественного, как уже говорилось, превращения  $R_m$  и  $R_p$  в  $R_{p_1}$  в процессе роста цепи \*.

Итак, при  $77^\circ\text{K}$  и малых дозах облучения ( $D \leq 50 \text{ Mrad}$ ) в образцах ДЭБ присутствуют в основном радикалы  $R_m$  (рис. 1, спектр 1), которые при больших дозах облучения при  $77^\circ\text{K}$  переходят в радикалы  $R_p$  ( $R_{p_1}$ ,  $R_{p_2}$ , рис. 1, спектры 3 и 5). Далее, при разогреве образцов до  $150$ – $230^\circ\text{K}$  протекают термически стимулированные реакции присоединения мономерной молекулы ( $R_m$ ,  $R_p + M \rightarrow R_p$  в основном  $R_{p_1}$ ). В соответствии с этим при температурах  $150$ – $230^\circ\text{K}$  регистрируются в основном радикалы  $R_p$ , характеризующиеся локализацией неспаренного электрона на конечном фрагменте макромолекулы. Однако при дальнейшем разогреве образцов, начиная с  $230$ – $240^\circ\text{K}$ , в спектрах ЭПР появляется синглет  $\Delta H \approx 10 \text{ э}$ , характерный для неспаренного электрона, делокализованного по полисопряженной системе (рис. 2). При  $270$ – $300^\circ\text{K}$  СТС полностью исчезает, и спектр представляет собой одиночную линию, практически не отличающуюся от спектров ЭПР обычных полисопряженных полимеров, получаемых термической полимеризацией ацетиленовых производных в расплаве или растворе [1–3].

На рис. 3 представлены кинетические кривые, относящиеся к образованию радикалов с синглетным спектром ЭПР ( $R_c$ ), а также к изменению общей концентрации всех радикалов в образце  $[R] = [R_m] + [R_p] + [R_c]$  (кривая 1). Из рисунка видно, что в интервале температур  $240$ – $300^\circ\text{K}$  (когда образуется  $R_c$ ) общая концентрация радикалов  $R$  практически не меняется с температурой. Это свидетельствует о переходе одного типа радикалов в другой, очевидно,  $R_p \rightarrow R_c$ , так как реакция  $R_m \rightarrow R_p$  прошла полностью до  $240^\circ\text{K}$ . Из сопоставления кривых на рис. 4 видно, что скорость реакции образования  $R_c$  сильно зависит от начальной концентрации радикалов  $[R]_0$ , предварительно накопленных в образце, т. е. превращение  $R_p$  в  $R_c$  носит явно выраженный бимолекулярный характер. Более того, как видно из рис. 4, скорость реакции увеличивается во времени, и кинетические кривые имеют автокатализический характер, т. е. в реакции, по-видимому, участвует продукт, накапливающийся в ходе процесса. Естественно предположить, что таким продуктом является образующийся полимер. Очевидно, макрорадикал  $R_p$ , встречая полимерные звенья, может присоединяться по двойным связям полиеновой системы. В результате неспаренный электрон образуется уже на  $p_z$ -орбитали и может делокализоваться по системе сопряжения



Реакцию (3) можно представить в виде



Выход полимера, например, для  $D = 140 \text{ Mrad}$  и  $233$  и  $295^\circ\text{K}$   $\theta = 1,5$  и  $3\%$  соответственно.

При дальнейшем разогреве образца, когда все радикалы  $R_p$  переходят в  $R_c$ , выход полимера продолжает увеличиваться и  $\theta = 5,8\%$  при  $D =$

\* Как показано в [6], низкотемпературный фотолиз ДЭБ при  $77^\circ\text{K}$  приводит к еще большей доле  $R_{p_1}$ .

=140 Mрад и 340° К. Поэтому реакции (2) — (4) следует дополнить реакцией присоединения мономера и к делокализованному радикалу  $R_c$



которой при температурах 230–300° К можно, по-видимому, пренебречь, так как образующийся в этих условиях полимер хорошо растворим и имеет, следовательно, мало спивок \*. Для данного температурного интервала концентрация радикала  $R_c$  меняется со временем по закону

$$[P]_o [R_c](t) = \beta^2 a^{-1} t h^2 \{1/2(\delta + k_c \beta t)\} - P_o^2 a^{-1}, \quad (6)$$

где  $a = 2k_p/k_c[M]$ ;  $\beta^2 = [P]_o^2 + a[R]_o$ ;  $\delta = \ln \left( \frac{\beta + [P]_o}{\beta - [P]_o} \right)$ , где  $[R]_o$ ,  $[P]_o$  — начальные концентрации радикалов и полимера соответственно.

Кривая накопления  $R_c$  при малых  $[P]_o$  вначале имеет автокатализический характер, затем при

$$t = (1,32 - \delta)/k_c \beta \quad (7)$$

наблюдается перегиб, и скорость накопления  $R_c$  начинает падать. При увеличении  $[P]_o$  точка перегиба смещается в область малых значений времени и при

$$[P]_o \geq \sqrt{\frac{k_p}{k_c}} [M] [R]_o \quad (8)$$

автокатализический эффект исчезает совсем.

Как видно из рис. 4, кривые зависимости концентрации  $R_c$  от времени для различных температур и доз облучения имеют явно выраженный автокатализический характер вблизи  $t=0$  особенно при малых дозах облучения. Как видно из уравнения (6), при малых  $[P]_o$  начальный участок кинетических кривых может быть описан выражением

$$[R_c](t) = 1/2 k_p k_c [M] [R]_o^2 t^2, \quad (9)$$

т. е. зависимость накопления  $R_c$  от температуры определяется суммой энергий активации реакций (2) и (3)  $E_p + E_c$ .

Для протекания реакции (3) необходимо перемещение радикала  $R_p$  и встреча его в некотором реакционном объеме  $v^*$  с двойной связью полиеновой цепи полимера  $P$ . Однако при температурах, столь далеких от т. пл.=365° К, одной молекуллярной подвижности, видимо, недостаточно для перемещения в кристаллической матрице макрорадикала  $R_p$  как целого (а тем более полимерной молекулы  $P$ ). Радикальное состояние в  $R_p$  перемещается, скорее всего, за счет самих актов присоединения мономерной молекулы (с частотой  $v_i = k_p [M]$ ), но в диффузионном режиме

$$k_c = k_p v^* [M] \quad (10)$$

При этом, если для оценок принять  $v^* = (1-10) \cdot 10^{22} \text{ см}^3$ , то учитывая, что при  $D=50 \text{ Mрад}$   $[R]_o = 1,16 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$ , из (7) получим, что кривые имеют автокатализический характер при  $[P]_o < \sqrt{v^* [R]_o} = 1-3\%$ . Эта оценка находится в хорошем согласии с экспериментом, где  $[P]_o = 0,6\%$  при 210° К.

В пользу того, что перемещение  $R_p$  осуществляется не за счет молекуллярных движений макрорадикала, говорит и тот факт, что общая концентрация радикалов в этом температурном интервале остается практически постоянной. Радикалы начинают гибнуть при значительно более высоких температурах (320–340° К), и кинетика гибели радикалов сильно зависит

\* При более высоких температурах скорость образования полимера (нерасторимого в бензоле и других растворителях) по реакции (5) становится заметной (ср. θ при 295 и 340° К) и  $E_p' > E_c$  ( $E_p'$  и  $E_c$  — энергия активации реакций (5) и (3) соответственно).

от степени спшивки полимера — чем выше начальная концентрация радикалов (за счет больших доз облучения или больших локальных концентраций при фотополимеризации ДЭБ), тем жестче образующаяся пространственная сетка и тем стабильнее захваченные радикалы  $R_c$ .

Как видно из рис. 3, кинетика гибели радикалов и кинетика образования радикала  $R_c$  имеет ступенчатый характер, что, по-видимому, связано с явлением кинетической остановки, характерным для различных бимолекулярных реакций в твердой фазе (ступенчатая рекомбинация радикалов [7, 8], застывание и оживание полимерных цепей [9] и др.).

Для выяснения возможной геометрии роста полимерной цепи в лаборатории Л. О. Атовмяна ИХФ АН СССР был проведен рентгенографический анализ кристаллической и молекулярной структуры ДЭБ (одновременно

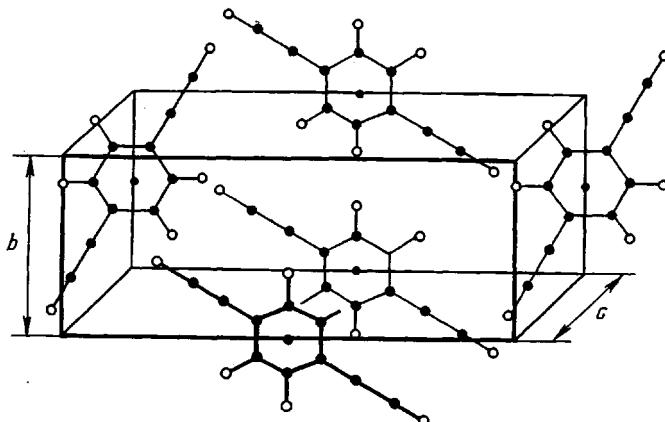


Рис. 5. Структура элементарной ячейки кристалла ДЭБ

молекулярная структура ДЭБ была исследована также А. И. Китайгородским [10]). Было показано, что ДЭБ кристаллизуется в моноклинной сингонии с двумя молекулами в элементарной ячейке. Кристаллографические постоянные решетки составляют соответственно  $a=15,181\pm0,006$  Å,  $b=5,978\pm0,004$  Å,  $c=3,987\pm0,005$  Å. Исходя из этих данных, образование линейного полимера с сопряжением по группам  $-C\equiv C-$  вдоль кристаллографической оси  $c$  должно сопровождаться наименьшими пространственными перестройками (рис. 5). Однако, как показывают выводы, образование полимерной связи и в этом случае должно привести к значительному сближению молекул (от 4 до 2,5 Å). Это означает, что в результате акта присоединения вблизи неспаренного электрона макрорадикала будет образовываться вакансия, которая может быть заполнена либо близлежащими молекулами, либо равновесным путем (с энергией активации несколько килокаллорий), либо неравновесно — в результате локального разогрева этой области в результате воздействия радиации. Такая модель обеспечивает протекание цепного процесса при умеренных температурах и ступенчатого (связанного с последующими воздействиями радиации) процесса при очень низких температурах. «Эффекты усадки» могут в принципе компенсироваться процессами передачи цепи за счет переноса водорода этинильной группы, так как он настолько подвижен, что легко происходит практически полное избирательное дейтерозамещение [11].

С повышением температуры становится возможным присоединение молекул и по другим кристаллографическим направлениям и, в частности, спшивание макрорадикала растущей цепи с соседней полимерной молекулой (образование макрорадикала  $R_c^+$ ; см. рис. 5).

Таким образом, при полимеризации мономеров ацетиленового ряда неспаренный электрон растущего макрорадикала  $R_p^+$  дает в спектрах ЭПР

дублетное расщепление на протоне винильной группы [~(Ph)C=CH~], который, таким образом, локализован на конечном мономерном фрагменте. Очевидно, образуясь при раскрытии тройной связи на орбитали  $p_{xy}$ , ортогональной орбиталям  $p_z$  системы сопряжения, неспаренный электрон в  $R_p^\cdot$  не может быть делокализован по цепи сопряжения. При встрече линейного макрорадикала  $R_p^\cdot$  со звеньями образовавшегося полимера происходит его присоединение по двойным связям сопряженной цепи. Неспаренный электрон при этом переходит на орбиту  $p_z$  и образует обычный полиеновый радикал  $R_c^\cdot$  (со спиновой делокализацией), дающий в спектрах ЭПР синглетный сигнал  $\Delta H \approx 10$  Гц. Перемещение  $R_p^\cdot$ , обеспечивающее его встречу с двойными связями полимера, происходит, скорее всего, за счет самого процесса роста полимерной цепи. Последнее, по-видимому, можно было бы проверить независимыми измерениями скорости полимеризации и образования  $R_c^\cdot$  в идентичных условиях.

В заключение авторы благодарят В. Л. Броуде за многократные полезные обсуждения результатов работы.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
27 V 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Химия и технол. полимеров, 7–8, 139, 1960.
2. М. Г. Чаусер, Т. Н. Вакульская, Г. А. Виноградов, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 1591.
3. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение ЭПР в химии, Изд-во АН СССР, 1962.
4. E. L. Cochran, V. A. Bawers, F. J. Adrian, J. Chem. Phys., 40, 213, 1964.
5. В. Л. Броуде, В. И. Гольданский, Д. А. Гордон, Химия высоких энергий, 2, 165, 1968.
6. Д. А. Гордон, И. И. Мигунова, А. И. Михайлов, Докл. АН СССР, 213, 368, 1972.
7. А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 1020, 1964; 6, 48, 1965.
8. А. И. Михайлов, А. И. Большаков, Я. С. Лебедев, В. И. Гольданский, Физика твердого тела, 14, 1172, 1972.
9. Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 190, 1387, 1970.
10. N. A. Ahmed, A. I. Kitaigorodskij, M. I. Sirota, Acta Crystallogr. B28, 2877, 1972.
11. А. И. Шагенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях в свете теории кислот и оснований, Изд-во АН СССР, 1960.