

UNA NUEVA COMPLEXONA DE SINTESIS: EL ACIDO N, N, N', N'-TETRAKIS (CARBOXIMETIL)- $\alpha$ ,  $\epsilon$ -DIAMINOPIMELICO, (TDPA)

Matilla Hernández, A.; González García, S.; Tercero Moreno, J.M.; Ruiz López, I.  
y Niclós Gutiérrez, J.

RESUMEN

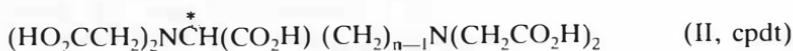
Se sintetiza y aísla por primera vez el ácido N, N, N', N'-tetrakis(carboximetil)- $\alpha$ ,  $\epsilon$ -diaminopimélico dihidrato (TDPA  $\cdot$  2H<sub>2</sub>O), una complexona de la serie de los ácidos  $\alpha$ ,  $\omega$ -dicarboxi-polimetilenodiaminotetraacéticos, que se estudia en disolución y en estado sólido. El tratamiento computacional de los datos potenciométricos, obtenidos a  $25.00 \pm 0.05^\circ\text{C}$  y  $I=0.1\text{M}$  (KNO<sub>3</sub>), mediante el programa MINQUAD, conduce a los siguientes valores de pK<sub>a</sub>: 1.49, 2.02, 2.43, 3.04, 9.55 y 10.51. Se discuten sus espectros de IR y <sup>1</sup>H-RMN y sus datos de análisis térmico y se proponen las estructuras más probables de sus especies H<sub>8</sub>L<sup>2+</sup>, H<sub>6</sub>L y H<sub>2</sub>L<sup>4+</sup> en disolución.

SUMMARY

Polycrystalline samples of N,  $\downarrow$  N,  $\downarrow$  N',  $\downarrow$  N'-tetrakis(carboxymethyl)- $\alpha$ ,  $\epsilon$ -diaminopimelic acid (dihydrate) have been obtained for first time. No other pure member of the N,  $\downarrow$  N,  $\downarrow$  N',  $\downarrow$  N'-tetrakis (carboxymethyl)- $\alpha$ ,  $\omega$ -polymethylene-diaminodicarboxylic acids series is known. This new complexone (TDPA) is investigated in solution and in solid state. For  $t=25^\circ\text{C}$  and  $I=0.1$  (KNO<sub>3</sub>), the pK<sub>a</sub> values of TDPA found by MINQUAD program are: 1.49, 2.02, 2.43, 3.04, 9.55, 10.51. <sup>1</sup>H-NMR and, IR spectral data and TG-DTA diagrams of TDPA are reported. The most provable structure of the H<sub>8</sub>L<sup>2+</sup>, H<sub>6</sub>L and H<sub>2</sub>L<sup>4+</sup> species in solution and the solid state arrangement of the TDPA-2H<sub>2</sub>O are discussed.

## INTRODUCCION.

Existe una abundante bibliografía sobre complejos de los ácidos 1, n-polimetilenodiaminotetraacéticos (I, pdt, EDTA y sus homólogos) y en recientes trabajos se ha informado sobre la preparación y caracterización de los cuatro primeros miembros de la serie de los ácidos  $\alpha$ -carboxi-1,n-polimetilenodiaminotetraacéticos (II, cpdt) y de sus propiedades complejantes en disolución<sup>1-8</sup>. Estas complexonas asimétricas (II), compuestas por un grupo iminodiacético-N-sustituido y un grupo nitrilotriacético-C-sustituido unidos por una cadena central de n-1 grupos CH<sub>2</sub>, presentan un comportamiento diferente al de los correspondientes ácidos pdt (I), mostrando los efectos del sustituyente  $\alpha$ -carboxi junto con los efectos del alargamiento de la cadena polimetilénica central.



La  $\alpha$ ,  $\omega$ - o 1,n-dicarboxi-sustitución de los ácidos pdt daría lugar a una nueva serie de complexonas también "simétricas", los ácidos  $\alpha$ ,  $\omega$ - o 1,n-dicarboxi-polimetilenodiaminotetraacéticos (III, dpdt), no descritos hasta la fecha, ya que solamente existen referencias de los fallidos intentos de Dragulescu y cols.<sup>9, 10</sup> sobre la preparación del ácido N, N, N', N'-tetrakis(carboximetil)- $\alpha,\beta$ -diaminosuccínico (III, n=2).



El presente artículo describe, por primera vez, la obtención del ácido N, N, N', N'-tetrakis-carboximetil)- $\alpha,\epsilon$ -diaminopimélico (III, n=5; TDPA=H<sub>6</sub>L) y aporta datos para su caracterización en disolución y en estado sólido.

## PARTE EXPERIMENTAL.

*Síntesis del ácido TDPA.*

Esta nueva complexona se ha preparado mediante condensación de cloroacetato potásico y ácido  $\alpha$ ,  $\epsilon$ -diaminopimélico (mezcla de los isómeros d, l y meso) en medio alcalino (KOH), por el siguiente procedimiento:

Se neutralizan 0.25 moles de ácido cloroacético disueltos en 100 ml de agua con la cantidad requerida de KOH en 50 ml. Aparte se adicionan 0.35 moles de KOH en 100 ml de H<sub>2</sub>O sobre 0.05 moles de ácido  $\alpha$ ,  $\epsilon$ -diaminopimélico (SIGMA) en 50 ml de agua. Estas adiciones se realizan bajo atmósfera de N<sub>2</sub> y a temperatura inferior a 0°C. Ambas disoluciones se mezclan y se dejan reaccionar, en la oscuridad y a temperatura ambiente, durante 2-3 semanas. Pasado este tiempo, se lleva la mezcla de reacción hasta pH 6-7 con HCl 6M y se concentra a presión reducida hasta comienzo de la precipitación de KCl. Por enfriamiento, se separan alrededor de 0.25 moles de KCl. La disolución

parcialmente desalinizada se pasa a través de una columna de cambio iónico de Amberlita IR-120(H). El eluato con  $\text{pH} < 4$  se concentra hasta unos 100 ml y por reposo en refrigerador, precipita un polvo blanco que se recristaliza varias veces en agua hasta obtener microcristales de  $\text{TDPA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que se filtran y secan, primero en corriente de aire y después sobre  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Rendimiento: 1.85 g. (8%). Análisis (%) calculado para  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_{14}$  ( $\text{TDPA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): C 39.31, H. 5.71, N 6.11. Encontrado: C 39.23, H 5.43, N. 6.17.

El diclorhidrato de TDPA-n-hidrato ( $\text{TDPA} \cdot 2\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) es un producto muy higroscópico que se obtiene por evaporación de una disolución saturada de TDPA en HCl 6M, hasta sequedad, a unos 60°C.

#### *Espectros de Infrarrojo.*

Los espectros IR se registraron en un equipo BECKMAN IR-2460, en forma de comprimido de KBr. El espectro del  $\text{TDPA} \cdot 2\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  se registró dejando evaporar una pequeña cantidad del producto disuelto en alcohol absoluto sobre un disco de KBr.

#### *Espectros de $^1\text{H}$ -RMN.*

Se registraron a temperatura ambiente en un equipo BRUKER-80. Como referencia interna se usó dimetil-silapentanosulfonato sódico. Las disoluciones necesarias se prepararon con DCl o KOD en  $\text{D}_2\text{O}$  y  $\text{D}_2\text{O}$  (SIGMA).

#### *Análisis térmico.*

Los diagramas de TG y ATD se registraron en atmósfera estática de aire con un equipo RIGAKU modelo Termoflex.

#### *Valoraciones potenciométricas y conductimétricas.*

Se realizaron cinco valoraciones potenciométricas de 25 ml de disoluciones  $3 \cdot 10^{-3}$  a  $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$  de TDPA a  $25.00 \pm 0.05^\circ\text{C}$ , en atmósfera de  $\text{N}_2$  y a  $I=0.1\text{M}$  ( $\text{KNO}_3$ ). Las disoluciones de KOH (Titrisol de MERCK) se prepararon con agua bidestilada y libre de  $\text{CO}_2$ . Su concentración y la ausencia de carbonato se confirmó regularmente mediante valoración con HCl estándar. La calibración del equipo valorador, (RADIOMETER RTS-622), se realizó por el método de Gran<sup>11</sup> y se repitió antes y después de cada valoración.

Para las valoraciones conductimétricas se acopló al sistema valorador un conductimétrico CDM-3, realizándose en condiciones semejantes a las potenciométricas, pero sin ajustar la fuerza iónica del medio.

#### *Cálculos.*

Las constantes de disociación del ácido TDPA se han determinado mediante el programa MINQUAD<sup>12, 13</sup>, por refinamiento de los valores iniciales, aproximados o extrapolados, que proporcionan el clásico método de Bjerrum<sup>14</sup> o una adaptación del método estadístico utilizado por Irving y cols.<sup>15</sup>.

## RESULTADOS Y DISCUSION.

*Preparación del ácido TDPA.*

El ácido TDPA se obtiene con un rendimiento (8%) muy inferior al del ácido L-lisina-N, N, N', N'-tetrakis(carboximetil) (LTC, II, n=5, 85%)<sup>7</sup> el correspondiente homólogo en la serie de los ácidos  $\alpha$ -carboxi-polimetilendiaminotetraacéticos (II). Para esta última serie de complexonas, los datos de la tabla 1 revelan que el rendimiento en la reacción diaminoácido + cloroacetato disminuye en el mismo sentido que lo hace n-1 (número de grupos CH<sub>2</sub> no sustituidos en el diaminoácido precursor), aunque existen razones que sugieren que el notable descenso del rendimiento al pasar del ácido DBT<sup>4</sup> al CEDT<sup>1</sup> se debe, además, a procesos secundarios de ciclación intramolecular (lactamización) que sufren productos intermedios en la síntesis del CEDT<sup>16</sup>. Con la información disponible, el bajo rendimiento en la síntesis del ácido TDPA puede ser esencialmente atribuido a la contribución conjunta del efecto inductivo negativo y al factor estérico de los sustituyentes  $\alpha$ - y  $\epsilon$ -carboxi que dificultan el proceso de la N, N-di(carboximetilación) de los grupos amino del ácido  $\alpha$ ,  $\epsilon$ -diaminopimélico.

Tabla I.- Rendimiento de las síntesis de ácidos cpdt (II) y dpdt (III) en la condensación del diaminoácido precursor con cloroacetato potásico.

cpdt(II)	(n-1)	Rend.(%)	ref.	dpdt(III)	(n-2)	Rend.(%)	ref.
CEDT	1	15-20	1	TDSA	0	no aislado puro	8,9
DBT	2	60	4	TDGA	1	—	—
OTC	3	75-80	5	TDAA	2	—	—
LTC	4	85	7	TDPA	3	8	este trabajo

CEDT ácido  $\alpha$ -carboxietilendiaminotetraacético.

DBT ácido D,L-2,3-diaminobutiricotetraacético.

OTC ácido L-ornitinatetraacético.

LTC ácido L-lisinatetraacético.

TDSA ácido N, N, N', N'-tetrakis(carboximetil)-2,3-diaminosuccínico.

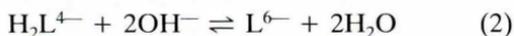
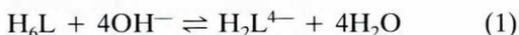
TDGA ácido N, N, N', N'-tetrakis(carboximetil)-2,4-diaminoglutárico.

TDAA ácido N, N, N', N'-tetrakis(carboximetil)-2,5-diaminoadípico.

TDPA ácido N, N, N', N'-tetrakis(carboximetil)-2,6-diaminopimélico.

*Propiedades ácidas y esquema de disociación.*

Las valoraciones potenciométricas y conductimétricas del ácido TDPA (fig. 1) se explican en base a los siguientes equilibrios globales:



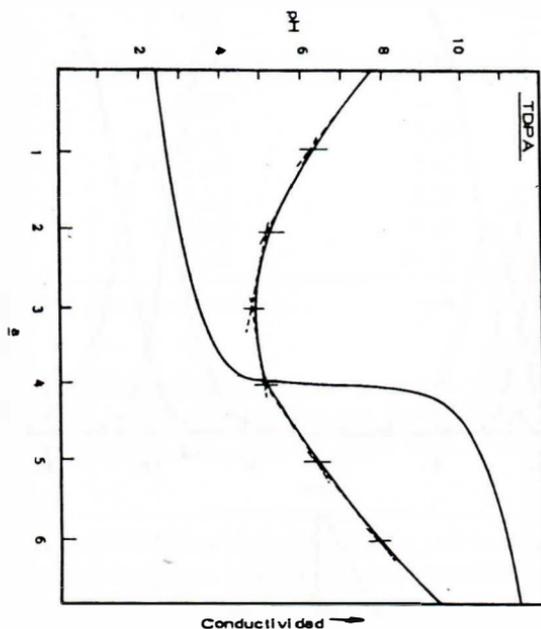


Figura 1.- Curvas de valoración potenciométrica, conductimétrica (TDPA  $1.5 \cdot 10^{-3}M$ ).

Este comportamiento es el esperado para un ácido diaminohexaacético formalmente "simétrico" y con una apreciable separación entre sus átomos de nitrógeno amínicos, lo que se admite como una evidencia de la estructura zwitteriónica de las especies protonadas de TDPA en disolución.

Las valoraciones potenciométricas y conductimétricas del diclorhidrato de TDPA (no representadas aquí) muestran, como cabría esperar, primero la valoración de seis grupos de elevada fuerza ácida, seguida de la de otros dos, mucho más débiles, en medio alcalino.

El tratamiento de los datos potenciométricos mediante el programa MINI-QUAD conduce a los valores de  $pK_a$  recogidos en la tabla II. La bondad del modelo de disociación propuesto se deduce de los excelentes parámetros estadísticos obtenidos en el ajuste (factor de concordancia  $R=0.00196$ , inferior al recomendado por los autores<sup>12, 13</sup> de 0.00400). El significado de estos valores de  $pK_a$  se pone de manifiesto en los diagramas del grado de formación  $\alpha_i = f(\text{pH})$  de las especies  $H_iL^{(6-i)-}$  ( $0 \leq i \leq 6$ ) en la forma usual (fig. 2-a) o en la variación de sus grados de formación  $\alpha_i$  en función del pH de la curva potenciométrica (fig. 2-b), que revelan la separación de los equilibrios globales (1) y (2), el marcado solapamiento de las cuatro primeras y las dos últimas

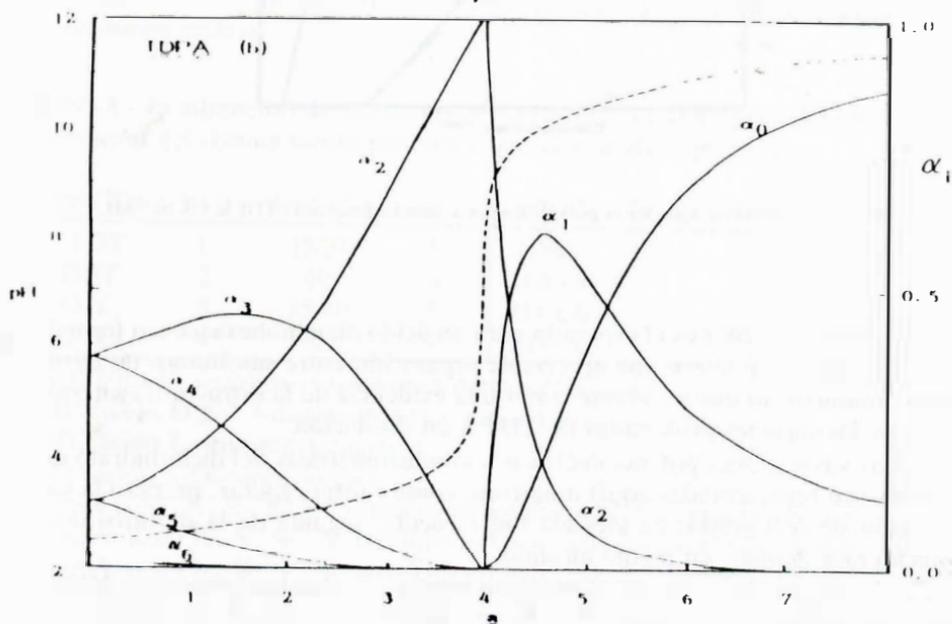
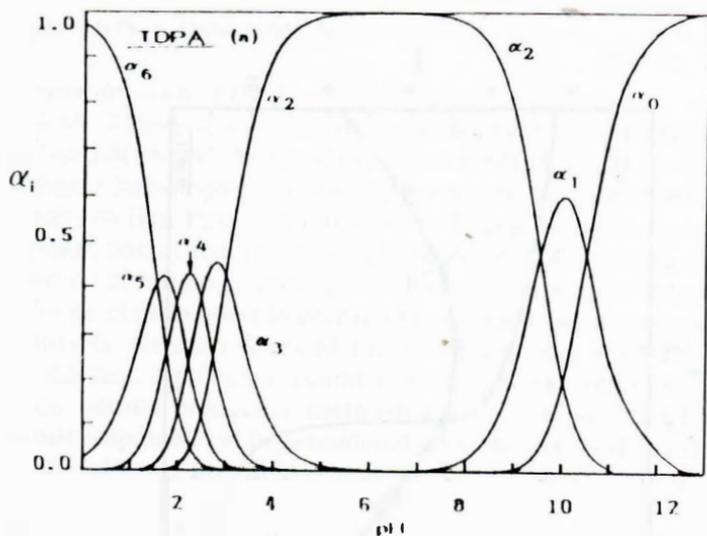


Figura 2.- (a) Diagrama de las sucesivas disociaciones del ácido TDPA. (b) Variación del grado de formación de las especies de TDPA en función del pH de su valoración potenciométrica.

disociaciones y la considerable disociación de la especie  $H_6L$  en las disoluciones diluidas del ácido TDPA al comienzo de sus valoraciones (pH=2-2.5).

Las diferencias  $pK_2 - pK_1 = 0.53$  y  $pK_4 - pK_3 = 0.59$  son próximas al factor  $\Delta pK = 0.60$  que se predice, en términos estadísticos, para la disociación sucesi-

Tabla II.- Valores de  $pK_a$  del ácido TDPA ( $I=0.1M(KNO_3)$  y  $t=25.00^\circ C$ ).

	Método de Bjerrum	Método de Irving y col.	MINIQUAD
$pK_1$	1.55*	—	1.49
$pK_2$	2.01*	2.03	2.02
$pK_3$	2.50	2.62	2.43
$pK_4$	3.22	3.22	3.04
$pK_5$	9.40	9.40	9.55
$pK_6$	10.38	10.38	10.51

\* Datos estimados por extrapolación.

va de dos grupos equivalentes y no interactuantes de una misma molécula, pero el valor de  $pK_6 - pK_5 = 0.96 > 0.60$  revela que las dos últimas etapas de disociación, formalmente equivalentes, son de algún modo "interactuantes".

#### Espectros RMN.

Los espectros de  $^1H$ -RMN del ácido TDPA (tabla III) en disoluciones ácida, neutra y alcalina, muestran señales que por su multiplicidad, desplazamiento químico y área de integración, pueden ser asignadas a los protones de los grupos CH y  $CH_2$  (no disociables) de su esqueleto molecular.

Como para otras complexonas, el aumento del pH (o pD) de la disolución produce un corrimiento de las señales de resonancia hacia campos más altos, particularmente notable para los grupos metileno y metino unidos a los átomos de nitrógeno del ácido TDPA. De acuerdo con los diagramas de la figura 2, los espectros 1, 2 y 3 pueden ser atribuidos a las especies  $D_8L^{2+}$ ,  $D_2L^4$  y  $L^{6-}$ , respectivamente.

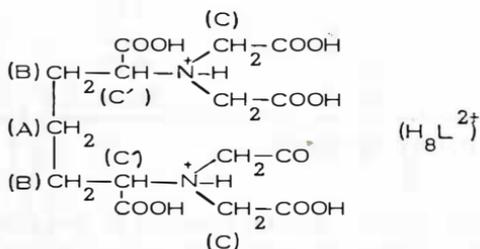
Tabla III.- Datos de los espectros de  $^1H$ -RMN del ácido TPDA en medio ácido, neutro y alcalino.

Solución	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	Integración	Asignación
(1) TDPA, ácido y (DCI (5.7 N)/ $D_2O$ )	1.80	m	6H	$CH_2$ (A)
	2.10	m		$CH_2$ (B)
	4.50	t	10 H	CH (C)
	4.45	s		$CH_2$ (C)
(2) TDPA, neutro ( $K_4D_2L/D_2O$ )	1.75	m	6 H	$CH_2$ (A y B)
	3.65	t	10 H	CH (C')
	3.70	s		$CH_2$ (C)
(3) TDPA, alcalino (KOD/ $D_2O$ )	1.75	m	6H	$CH_2$ (A y B)
	3.35	t	10H	CH (C')
	3.40	s		$CH_2$ (C)

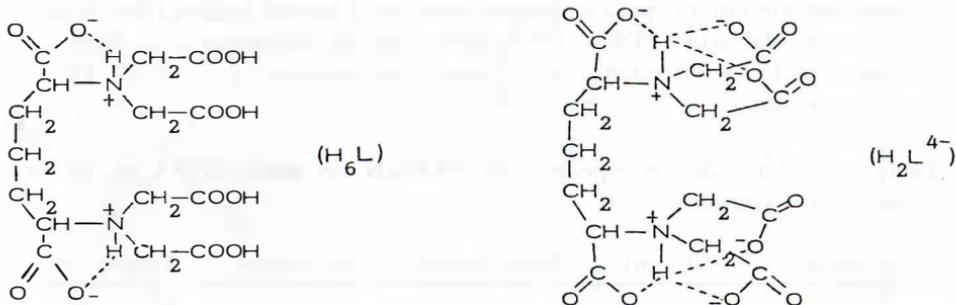
m = multiplete, t = triplete, s = singulete

*Estructura más probable para las especies del ácido TDPA en disolución.*

la magnitud relativa de los valores de  $pK_a$  y los datos de los espectros RMN de TDPA permiten proponer las estructuras más probables de algunas de las especies de esta nueva complexona en disolución. La especie  $H_8L^{2+}$  puede formularse inequívocamente como:



Esta especie debe disociar dos protones para dar la especie neutra  $H_6L$ . De acuerdo con los argumentos usados por Irving y Miles<sup>15</sup> en dos artículos sobre ácidos C-alquil- y C-aril-nitrilotriacéticos,  $HOOC-CHR-N(CH_2-COOH)_2$ , la presencia del sustituyente R debe traducirse en una disminución del ángulo interno  $N-CHR-COO$  favoreciendo la asociación intramolecular por enlace de hidrógeno en la agrupación N-carboximetil-C-sustituída. Las especies  $H_6L$  y  $H_2L^{4-}$  del TDPA pueden entonces formularse como:



Las dos últimas disociaciones del anión zwitteriónico  $H_2L^{4-}$  deben ser, de algún modo, interactuantes ( $pK_6-pK_5=0.96>0.60$ ) y además, las asociaciones intramoleculares de los grupos acetato con los protones amínicos deben ser cinéticamente muy lábiles ya que el espectro RMN de la especie  $D_2L^{4-}$  no permite apreciar la proquiralidad de los hidrógenos (C) de los grupos  $N-CH_2-COO^-$  (se registra un solo singulete, en vez de uno o más dobletes, para los cuatro grupos (C)  $CH_2$ ).

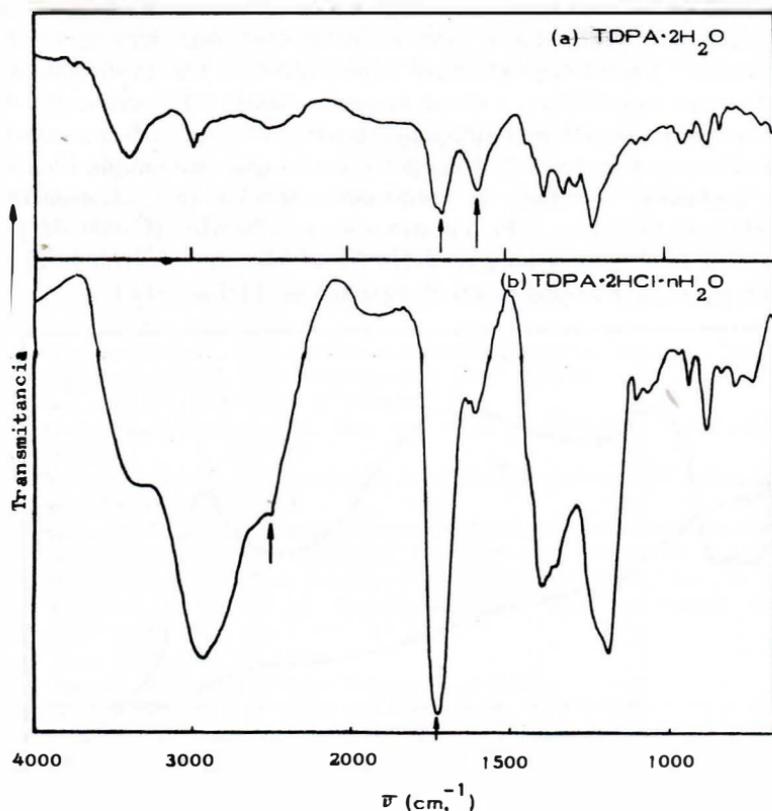


Figura 3.- Espectros IR. (a) TDPA·2H<sub>2</sub>O, (b) TDPA·2HCl·nH<sub>2</sub>O.

### Espectros de infrarrojo.

El espectro del ácido TDPA · 2H<sub>2</sub>O (figura 3-a) muestra una intensa señal del modo  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de grupos carboxílicos sobre  $1740 \text{ cm}^{-1}$  y otra señal  $\gamma(\text{C}=\text{O})$  a  $1610 \text{ cm}^{-1}$  sobrepuesta a la banda (hombro) de  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  a  $1630 \text{ cm}^{-1}$ . La intensidad relativa de ambas bandas  $\nu(\text{C}=\text{O})$  es 4:2 respectivamente, lo que sugiere para el ácido TDPA dihidrato una red cristalina estabilizada por abundantes puentes de hidrógeno establecidos por los protones carboxílicos, en un sistema que implica a este tipo de grupos y a los nitrógenos amínicos. La banda más baja debida a  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ( $1610 \text{ cm}^{-1}$ ) cae en el límite comúnmente admitido, que separa el intervalo  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de grupos carboxílico del  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  de grupos carboxilato. Si la red cristalina del ácido TDPA debe calificarse de "molecular"

(como los ácidos carboxílicos) o de "zwitteriónica" (como los aminoácidos) no es una cuestión clara, pues ambas descripciones pueden ser sólo aproximadas. Los espectros IR de otras muchas complexonas se han interpretado sobre la base de estructuras moleculares, pero los datos cristalográficos de los ácidos nitrilotriacético<sup>17</sup> y nitrilotripropiónico<sup>18</sup>, entre otros, se han explicado en base a una estructura zwitteriónica, y en un reciente trabajo sobre difracción de rayos X de complejos de ácidos aminopolicarboxílicos<sup>19</sup> se describen asociaciones intramoleculares por puentes de hidrógeno, en los que están implicados los nitrógenos amínicos. Además, es interesante señalar que el espectro de TDPA·2HCl·nH<sub>2</sub>O (figura 3-b) muestra sólo una banda  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de grupos carboxílicos a  $1730\text{ cm}^{-1}$  y un pico definido a  $2500\text{ cm}^{-1}$ , asignable al modo  $\nu(\text{N}^+-\text{H})$ , pico que no aparece en el espectro de TDPA·2H<sub>2</sub>O.

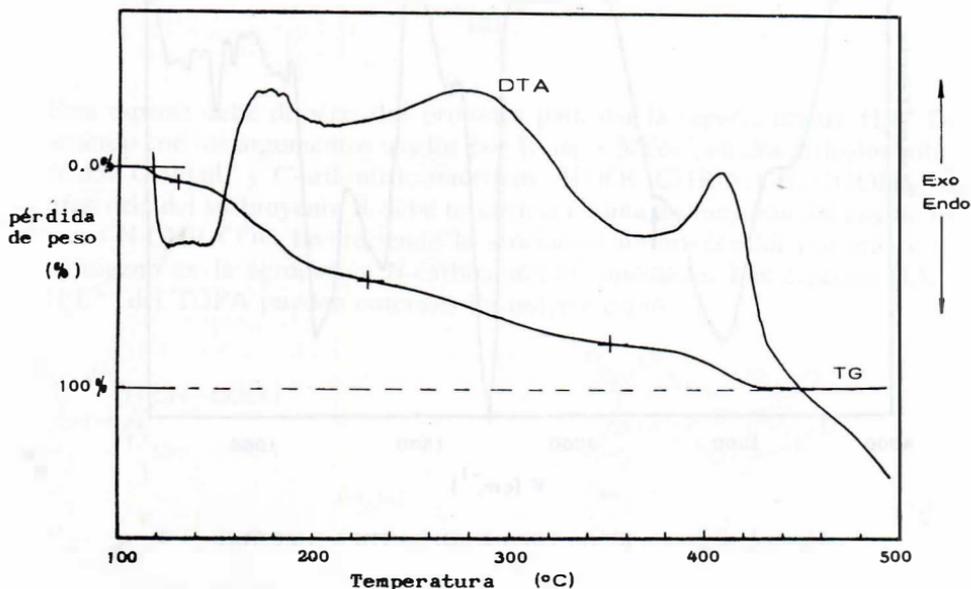


Figura 4.- Diagramas de TG y ATD del ácido TDPA.

#### Análisis térmico.

Las curvas TG-DTA de la descomposición y pirólisis del ácido TDPA·2H<sub>2</sub>O se explican por la pérdida de agua de hidratación (dos moléculas) a 100-130°C (efecto endotérmico, pérdida de peso calculada 6.98%, experimental 7.10%), seguida de la pirólisis del producto anhidro en tres etapas. Las pérdidas de las etapas entre 130-230°C y 230-350°C, con efectos endotérmicos a 190° y 280°C, corresponden aproximadamente a la descarboxilación y pirólisis de cuatro grupos carboxílicos ( $\cong 40\%$ ) y dos carboximetílicos ( $\cong 30\%$ ), respectivamente. La última etapa (350-450°C) corresponde a la pirólisis del residuo, con efecto exotérmico a 410°C. Estos datos son consistentes con la implicación

de los átomos de nitrógeno en el sistema de enlaces de hidrógeno señalado para la red de TDPA·2H<sub>2</sub>O. Afirmaciones más concluyentes en este sentido, no se pueden realizar sin la determinación de la estructura de esta nueva complexona mediante su estudio cristalográfico, pero hasta la fecha no se han logrado cristales únicos adecuados de este interesante compuesto.

#### REFERENCIAS

- (1) S. González García, F.J. Sánchez Santos y M.F. Morales Ayala; *Ars Pharm.*, 17, 295, (1976) y *An. Quim.*, 78B, 22, (1982).
- (2) G.N. Tyrenkova, L.G. Egorova, N.V. Serebriankova y Mertsalov; *Zh. Anal. Khim.*, 31, 2310, (1976).
- (3) Yu. Kozlov y V.A. Babich; *Zh. Obshch.*, 50, 1116, (1980); 51, 1115, (1981); *Russ. J. Inorg. Chem.*, 25, 940 y 1547 (1980).
- (4) S. González García, J. Niclós Gutiérrez y A. Matilla Hernández. *An. Quim.*, 79B, 24 (1983).
- (5) A. Matilla Hernández, S. González García, J. Niclós Gutiérrez y J.M. Tercero Moreno. *An. Quim.*, 81B, 297 (1985) y 82B, 22 (1986).
- (6) Canadian Patent Develop., Ltd., Brits. 933. 177 (Cl. C 09K), May 26, 1965, (Chem. Abstr. 63:p5363d).
- (7) J. Niclós Gutiérrez, S. González García, A. Matilla Hernández y J. M. Tercero Moreno. *An. Quim.*, 79B, 517 y 525 (1983).
- (8) J.M. Tercero Moreno, S. González García, A. Matilla Hernández y J. Niclós Gutiérrez; *An. Quim.*, 84B, 39, (1988). *An. Quim.* 84B, 159, (1988) y *An. Quim.* 85B, 10, (1989).
- (9) E. Petrovici, C. Csunderlik, A. Ferencz y C. Dragulescu; *Rev. Roum. Chim.*, 20, 633 (1975).
- (10) C. Dragulescu, A. Ferencz y E. Petrovici; *Bull. Stiint. Tech. Inst. Politech. Timisoara*, 22, 295 (1977) y 23, 77, (1978).
- (11) G. Gran; *Analyst*, 77, 661 (1952).
- (12) A. Sabatini, A. Vacca y P. Gans; *Talanta*, 21, 53 (1974).
- (13) P. Gans, A. Sabatini y A. Vacca; *Inor. Chim. Acta.*, 18, 237, (1976).
- (14) F.R. Hartley, C. Burgess y R. Alcock; "Solution Equilibria", John Wiley & Sons, London (1980).
- (15) H.M.N.H. Irving y M.G. Miles; *J. Chem. Soc. (A)*, 727 (1966) y 1268 (1966).
- (16) S. González García, J. Niclós Gutiérrez y A. Matilla Hernández, resultados no publicados.
- (17) R. H. Standford; *Acta Cryst.*, 23, 825 (1967).
- (18) a.V. Gasparyan, M. Makarevich N.M. Dyatlova; *Zh. Strukt. Khim.* 26, 153 (1985). (Chem. Abst. 103:151287v).
- (19) L.M. Shkol'nikova, M.A. Porai-Koshits y N.M. Dyatlova; *Zh. Strukt. Kim.*, 27(2), 138 (1986).