

И. В. Украинец, Л. В. Сидоренко, О. В. Горохова, Н. Л. Березнякова,  
С. В. Шишкина<sup>а</sup>

#### 4-ГИДРОКСИХИНОЛОНЫ-2

##### 109\*. АЛКИЛИРОВАНИЕ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ОКСО-1,2-ДИГИДРОХИНОЛИН-3-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Изучено алкилирование этиловых эфиров 4-метил-, 4-хлор- и 4-аминозамещенных 2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот этилиодидом в системе ДМФА/К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub>. Обсуждаются особенности строения исходных соединений и их влияние на соотношение между образованием N- и O-алкильных производных.

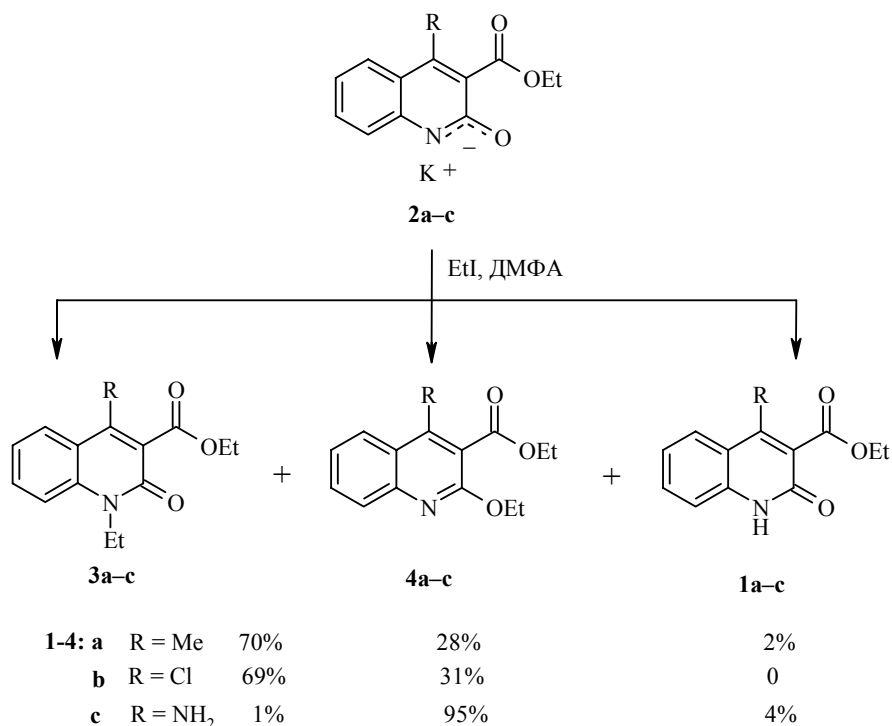
**Ключевые слова:** 2-оксо-1,2-дигидрохинолины, 1Н-хинолин-2-оны, алкилирование, РСА.

Алкилирование α-оксо(гидрокси)азагетероциклов редко проходит однозначно. Как правило, в результате таких реакций образуются смеси соответствующих N- и O-алкилзамещенных производных, зачастую содержащие некоторое количество исходного соединения [2–5]. Преимущественное образование того или иного изомера определяют многие причины: заместители в алкилируемом образце, строение и размер вводимой алкильной группы (в случае алкилгалогенидов существенное влияние оказывает и галоген), применяемое для генерирования аниона основание, растворитель и другие условия проведения эксперимента. Поэтому влияние внешних и структурных факторов на алкилирование α-оксо(гидрокси)азагетероциклов представляет особый интерес и стало предметом изучения многих исследователей [5–7].

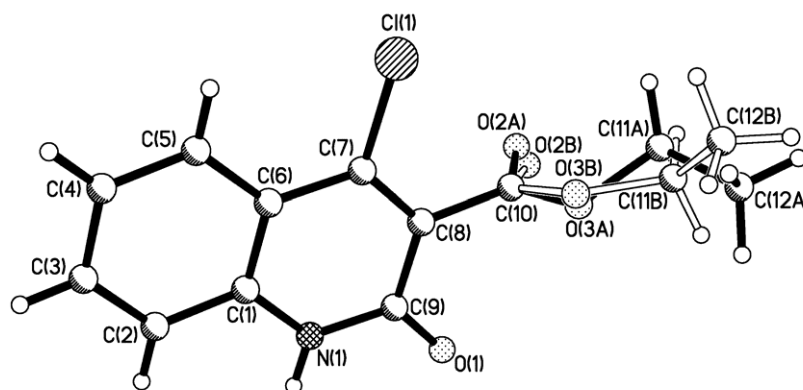
Проведенные нами эксперименты показали, что алкилирование этилового эфира 4-метил-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (**1a**) этилиодидом в системе ДМФА/К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> (т. е. фактически амбидентного аниона **2a**) дает смесь продуктов реакции. По данным хромато-масс-спектра, основным ее компонентом (70%) является N-этилхинолон **3a**. Минорный остаток (28%) идентифицирован как 2-этоксихинолин **4a** при 2% не вступившего в реакцию исходного NH-эфира **1a**. Направление алкилирования такого рода соединений, как известно [6], в большой степени зависит от положения таутомерного равновесия. Ранее при детальном изучении строения эфира **1a** нами были отмечены некоторые его особенности. В частности, в кристалле наблюдалась заметная делокализация электронной плотности в хинолиновом фрагменте, позволившая предположить, что уже в нейтральных условиях эфир **1a** существует в двух

<sup>а</sup>Сообщение 108 см. [1].

таутомерных формах: ароматической и 1,2-дигидро с преимущественным вкладом последней [8]. В основной среде вклад ароматического таутомера в резонансный гибрид, очевидно, существенно не изменяется – в результате при алкилировании эфира **1a** с высоким выходом образуется продукт 1-N-замещения **3a**.



В отличие от этого, у структурного аналога 4-метилзамещенного эфира **1a** – этилового эфира 2-оксо-4-хлор-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (**1b**), судя по данным РСА, двойная связь C<sub>(7)</sub>–C<sub>(8)</sub> локализована (рисунок, табл. 1, 2). Некоторое же удлинение карбонильной связи C<sub>(9)</sub>–O<sub>(1)</sub> 1.242(4) Å (среднее значение 1.210 Å [9]) можно объяснить не таутомерией, а всего лишь образованием межмолекулярной водородной связи N<sub>(1)</sub>–H<sub>(1N)</sub>...O<sub>(1)</sub> (–1–x, 2–y, 1–z) Н...О 1.98 Å, N–Н...О 171°. Бициклический фрагмент и атомы O<sub>(1)</sub>, Cl<sub>(1)</sub> лежат в одной плоскости с точностью 0.01 Å. Сложноэфирный заместитель при атоме C<sub>(8)</sub> разупорядочен по двум положениям **A** и **B** с заселенностью конформеров 54:46 вследствие вращения вокруг связи C<sub>(8)</sub>–C<sub>(10)</sub> и в обоих конформерах развернут практически перпендикулярно плоскости хинолина также, как и в молекуле 4-метилзамещенного эфира **1a** (торсионный угол C<sub>(7)</sub>–C<sub>(8)</sub>–C<sub>(10)</sub>–O<sub>(2)</sub> –88(1)° **A** и –108(1)° **B**). Этильная группа в конформерах **A** и **B** находится в *ap*-положении относительно связи C<sub>(10)</sub>–C<sub>(8)</sub> (торсионный угол C<sub>(11)</sub>–O<sub>(3)</sub>–C<sub>(10)</sub>–C<sub>(8)</sub> –166.3(9)° **A**, –171(1)° **B**). Атом C<sub>(12)</sub> в конформере **A** находится в положении, промежуточном между –*ac* и –*ap*, а в конформере **B** – в положении, близком к +*ac* (торсионный угол C<sub>(10)</sub>–O<sub>(3)</sub>–C<sub>(11)</sub>–C<sub>(12)</sub> –166(1)° **A**, 147(2)° **B**). При этом в конформере **A** возникает укороченный



Строение молекулы эфира **1b** с нумерацией атомов

внутримолекулярный контакт  $H_{(11b)} \dots O_{(2a)}$  2.35 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2.46 Å [10]). В молекуле обнаружен также укороченный внутримолекулярный контакт  $H_{(5)} \dots Cl_{(1)}$  2.71 Å (3.06 Å). Другими словами, в случае хлорзамещенного эфира **1b** РСА не позволяет утверждать о каком-либо заметном присутствии в кристалле ароматической таутомерной формы. Следовательно, при алкилировании этого хинолона этилиодидом логично было бы ожидать если не исключительного образования *N*-этилзамещенного соединения **3b**, то, по крайней мере, более высокого его выхода, чем в предыдущем примере. Тем не менее, хроматографическое изучение состава полученной реакционной смеси показало, что соответствующий 2-этоксиизомер **4b** все же образуется, а его выход оказался даже несколько выше (31%), чем в случае 4-метильного производного.

4-Аминозамещенный эфир в кристалле также существует исключительно в 1,2-дигидроформе [11]. Но и его реакция с бромистым октилом в системе ДМФА/ $K_2CO_3$  дает смесь продуктов *N*- и *O*-алкилирования, причем уже со значительным преобладанием ароматического 2-алкоксипроизводного [3]. Одной из причин такого результата следовало бы считать достаточно большой размер алкильной группы в октилбромиде. Однако после алкилирования этилового эфира 4-амино-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (**1c**) этилиодидом в тех же условиях обнаружены только следы *N*-этилзамещенного изомера **3c**.

Таким образом, из результатов проведенных исследований следует, что определяемые методом РСА особенности строения сложных эфиров 1*N*-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот, к сожалению, мало информативны для прогнозирования направления алкилирования. Такие реакции требуют предварительной ионизации связи *N*-*H*, что достигается путем добавления основания и растворителя. Образующиеся при этом анионы общей формулы **2** амбидентны по своей природе. Поэтому реальное соотношение между *N*- и *O*-алкильными изомерами при их последующем алкилировании зависит от таутомерного равновесия именно в анионе, а оно, как оказалось, в большинстве случаев существенно отличается от такового в нейтральной молекуле.

Длины связей (*l*) в структуре эфира 1b

Связь	<i>l</i> , Å	Связь	<i>l</i> , Å
Cl <sub>(1)</sub> -C <sub>(7)</sub>	1.730(3)	N <sub>(1)</sub> -C <sub>(9)</sub>	1.349(4)
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub>	1.375(4)	O <sub>(1)</sub> -C <sub>(9)</sub>	1.242(4)
O <sub>(2A)</sub> -C <sub>(10)</sub>	1.206(5)	O <sub>(3A)</sub> -C <sub>(10)</sub>	1.314(7)
O <sub>(3A)</sub> -C <sub>(11A)</sub>	1.472(9)	C <sub>(11A)</sub> -C <sub>(12A)</sub>	1.507(9)
O <sub>(2B)</sub> -C <sub>(10)</sub>	1.206(5)	O <sub>(3B)</sub> -C <sub>(10)</sub>	1.322(8)
O <sub>(3B)</sub> -C <sub>(11B)</sub>	1.464(9)	C <sub>(11B)</sub> -C <sub>(12B)</sub>	1.51(1)
C <sub>(1)</sub> -C <sub>(6)</sub>	1.396(4)	C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	1.406(4)
C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub>	1.360(5)	C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub>	1.395(5)
C <sub>(4)</sub> -C <sub>(5)</sub>	1.358(5)	C <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub>	1.404(4)
C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub>	1.430(4)	C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub>	1.354(4)
C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub>	1.456(4)	C <sub>(8)</sub> -C <sub>(10)</sub>	1.492(4)

Валентные углы ( $\omega$ ) в структуре эфира 1b

Угол	$\omega$ , град.	Угол	$\omega$ , град.
C <sub>(9)</sub> -N <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub>	124.8(2)	C <sub>(10)</sub> -O <sub>(3A)</sub> -C <sub>(11A)</sub>	111.3(8)
O <sub>(3A)</sub> -C <sub>(10)</sub> -C <sub>(12A)</sub>	105.5(9)	C <sub>(10)</sub> -O <sub>(3B)</sub> -C <sub>(11B)</sub>	124(1)
O <sub>(3B)</sub> -C <sub>(10)</sub> -C <sub>(12B)</sub>	102(1)	N <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub> -C <sub>(6)</sub>	120.6(3)
N <sub>(1)</sub> -C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	119.3(3)	C <sub>(6)</sub> -C <sub>(1)</sub> -C <sub>(2)</sub>	120.1(3)
C <sub>(3)</sub> -C <sub>(2)</sub> -C <sub>(1)</sub>	119.5(3)	C <sub>(2)</sub> -C <sub>(3)</sub> -C <sub>(4)</sub>	120.7(3)
C <sub>(5)</sub> -C <sub>(4)</sub> -C <sub>(3)</sub>	120.3(3)	C <sub>(4)</sub> -C <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub>	120.7(3)
C <sub>(1)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(5)</sub>	118.6(3)	C <sub>(1)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub>	115.9(3)
C <sub>(5)</sub> -C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub>	125.5(3)	C <sub>(8)</sub> -C <sub>(7)</sub> -C <sub>(6)</sub>	122.8(3)
C <sub>(8)</sub> -C <sub>(7)</sub> -Cl <sub>(1)</sub>	118.9(2)	C <sub>(6)</sub> -C <sub>(7)</sub> -Cl <sub>(1)</sub>	118.3(2)
C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub> -C <sub>(9)</sub>	120.0(2)	C <sub>(7)</sub> -C <sub>(8)</sub> -C <sub>(10)</sub>	122.6(3)
C <sub>(9)</sub> -C <sub>(8)</sub> -C <sub>(10)</sub>	117.3(3)	O <sub>(1)</sub> -C <sub>(9)</sub> -N <sub>(1)</sub>	121.5(3)
O <sub>(1)</sub> -C <sub>(9)</sub> -C <sub>(8)</sub>	122.6(3)	N <sub>(1)</sub> -C <sub>(9)</sub> -C <sub>(8)</sub>	115.9(3)
O <sub>(2A)</sub> -C <sub>(10)</sub> -O <sub>(3A)</sub>	125(1)	O <sub>(2B)</sub> -C <sub>(10)</sub> -O <sub>(3B)</sub>	124(1)
O <sub>(2A)</sub> -C <sub>(10)</sub> -C <sub>(8)</sub>	124(1)	O <sub>(2B)</sub> -C <sub>(10)</sub> -C <sub>(8)</sub>	122(1)
O <sub>(3A)</sub> -C <sub>(10)</sub> -C <sub>(8)</sub>	110.3(6)	O <sub>(3B)</sub> -C <sub>(10)</sub> -C <sub>(8)</sub>	113.3(7)

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H записаны на приборе Varian Mercury VX-200 (200 МГц), растворитель ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. Хромато-масс-спектрометрические исследования проведены на приборе Varian 1200L в режиме полного сканирования в диапазоне 35–700 *m/z*, ионизация электронным ударом 70 эВ; хроматографическая колонка CP-SIL 8CB: длина 50 м, внутренний диаметр 0.25 мм, неподвижная фаза – пленка полисилоксана (5% дифенилполисилоксан, 95% диметилполисилоксан) толщиной 0.33 мкм, газ-носитель – гелий, температура инжектора 300 °С, температура ионного источника 250 °С. Синтез этилового эфира 2-оксо-4-хлор-1-этил-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (**3b**) приведен в работе [12].

**Этиловый эфир 4-метил-2-оксо-1-этил-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (2a).** К смеси 2.31 г (0.01 моль) этилового эфира 4-метил-2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (**1a**) и 2.76 г (0.02 моль)  $K_2CO_3$  в 20 мл ДМФА прибавляют 0.89 мл (0.011 моль) иодэтана и перемешивают 5 ч при 90 °С. Охлаждают, разбавляют реакционную смесь водой. Выделившийся осадок экстрагируют  $CH_2Cl_2$  (3×20 мл). Органические вытяжки объединяют, растворитель отгоняют, остаток подвергают хромато-масс-спектрометрическому анализу. Для разделения образовавшихся продуктов алкилирования реакционную смесь обрабатывают гексаном (3×15 мл). К нерастворившемуся остатку прибавляют 30 мл эфира. Осадок (исходный NH-эфир **1a**) отфильтровывают, промывают эфиром, сушат. Получают 0.046 г (2%) эфира **1a**. Эфирную вытяжку чистят углем и после отгонки растворителя выделяют 1.63 г (63%) N-этилзамещенного эфира **2a**.  $R_f$  0.23 (Silufol UV-254,  $Et_2O$ –гексан, 2:1). Т. пл. 72–74 °С (водный этанол). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 259  $[M]^+$  (22), 258  $[M-H]^+$  (8), 230  $[M-C_2H_5]^+$  (8), 214  $[M-OEt]^+$  (53), 185  $[M-OEt-C_2H_5]^+$  (80), 157  $[M-OEt-C_2H_5-CO]^+$  (100), 143 (39), 130 (55), 103 (40), 77 (30). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.90 (1H, д,  $J = 8.1$ , H-5), 7.69 (1H, т. д,  $J = 7.9$  и  $J = 1.3$ , H-7), 7.61 (1H, д,  $J = 8.3$ , H-8), 7.33 (1H, т. д,  $J = 7.2$  и  $J = 1.5$ , H-6), 4.29 (4H, м,  $NCH_2 + OCH_2$ ), 2.39 (3H, с, 4- $CH_3$ ), 1.28 (3H, т,  $J = 7.0$ ,  $OCH_2CH_3$ ), 1.19 (3H, т,  $J = 7.1$ ,  $NCH_2CH_3$ ). Найдено, %: С 69.62; Н 6.78; N 5.53.  $C_{15}H_{17}NO_3$ . Вычислено, %: С 69.48; Н 6.61; N 5.40.

**Этиловый эфир 4-метил-2-этоксихинолин-3-карбоновой кислоты (3a).** Оставшийся после выделения N-этилзамещенного эфира **2a** гексановый экстракт (см. предыдущий пример) чистят углем, после чего растворитель удаляют. Получают 0.57 г (22%) 2-этоксипроизводного **3a** в виде бесцветной маслянистой жидкости.  $R_f$  0.80 (Silufol UV-254,  $Et_2O$ –гексан, 2:1). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 259  $[M]^+$  (12), 244  $[M-CH_3]^+$  (9), 230  $[M-C_2H_5]^+$  (11), 214  $[M-OEt]^+$  (27), 186  $[M-OEt-CO]^+$  (100), 159 (66), 143 (83), 130 (27), 103 (15), 77 (20). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.00 (1H, д,  $J = 8.3$ , H-5), 7.79–7.62 (2H, м, H-7,8), 7.47 (1H, т,  $J = 7.2$ , H-6), 4.41 (4H, м,  $NCH_2 + OCH_2$ ), 2.55 (3H, с, 4- $CH_3$ ), 1.31 (6H, м,  $OCH_2CH_3 + NCH_2CH_3$ ). Найдено, %: С 69.66; Н 6.54; N 5.35.  $C_{15}H_{17}NO_3$ . Вычислено, %: С 69.48; Н 6.61; N 5.40.

**Алкилирование этиловых эфиров 4-хлор- (1b) и 4-амино- (1c) 2-оксо-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновых кислот** этилиодидом проводят аналогично без препаративного разделения N- и O-алкильных изомеров. В качестве стандартов при хромато-масс-спектрометрических исследованиях использованы заведомые N-этилзамещенные эфиры **3b,c**.

**Рентгеноструктурное исследование.** Кристаллы эфира **1b**, полученные из этанола, триклинные. При 20 °С:  $a = 6.967(3)$ ,  $b = 7.397(3)$ ,  $c = 11.526(5)$  Å,  $\alpha = 76.18(3)^\circ$ ,  $\beta = 85.99(4)^\circ$ ,  $\gamma = 81.17(3)^\circ$ ,  $V = 569.6(4)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{выч} = 1.467$  г/см<sup>3</sup>, пространственная группа  $P\bar{1}$ ,  $M_r = 251.66$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu(MoK\alpha) = 0.330$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 60$ . Параметры элементарной ячейки и интенсивности 3214 отражений измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Siemens P3/PC ( $\lambda MoK\alpha$ , графитовый монохроматор,  $\theta/2\theta$ -сканирование,  $2\theta_{max} = 60^\circ$ ).

Обработка экспериментальных данных проведена по методу Блессинга [13]. Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELXTL [14]. При уточнении структуры налагались ограничения на длины связей в разупорядоченном фрагменте:  $Csp^2-O$  1.210,  $Csp^2-O$  1.33,  $O-Csp^3$  1.45 и  $Csp^3-Csp^3$  1.52 Å. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности, а для разупорядоченного фрагмента рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездника" с  $U_{изо} = nU_{экв}$  неводородного атома, связанного с данным водородным ( $n = 1.5$  для метильных групп и  $n = 1.2$  для остальных атомов водорода). Структура уточнена по  $F^2$  полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов до  $wR_2 = 0.186$  по 2923 отражениям ( $R_1 = 0.077$  по 1765 отражениям с  $F > 4\sigma(F)$ ,  $S = 1.060$ ). Полная кристаллографическая информация депонирована в Кембриджском банке структурных данных (депонент № CCDC 283293). Межатомные расстояния и валентные углы представлены в табл. 1, 2.

**Этиловый эфир 4-амино-2-оксо-1-этил-1,2-дигидрохинолин-3-карбоновой кислоты (3c)** получают по известной методике [3]. Выход 75%. Т. пл. 200–202 °С (этанол). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 8.16 (1H, д,  $J = 8.1$ , H-5), 8.01 (2H, с, 4- $NH_2$ ), 7.64 (1H, т,  $J = 7.8$ , H-7), 7.43 (1H, д,  $J = 8.6$ , H-8), 7.21 (1H, т,  $J = 7.5$ , H-6), 4.28–4.08 (4H, м,  $NCH_2 + OCH_2$ ), 1.25 (3H, т,  $J = 7.1$ ,  $CH_3$ ), 1.12 (3H, т,  $J = 6.9$ ,  $CH_3$ ). Масс-спектр (прямой ввод),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 260  $[M]^+$  (74), 259  $[M-H]^+$  (54), 232  $[M-CO]^+$  (23), 214  $[M-EtOH]^+$  (22), 213  $[M-H-EtOH]^+$

(51), 188 [M-COOEt]<sup>+</sup> (40), 187 [M-H-COOEt]<sup>+</sup> (36), 171 (37), 158 (100), 131 (33), 116 (46), 104 (82), 77 (76). Найдено, %: С 64.51; Н 6.32; N 10.84. С<sub>14</sub>Н<sub>16</sub>Н<sub>2</sub>О<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 64.60; Н 6.20; N 10.76.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. В. Украинец, Л. В. Сидоренко, О. В. Горохова, О. В. Шишкин, А. В. Туров, *ХГС*, 1391 (2006).
2. A. Chilin, G. Dodoni, C. Frezza, A. Guiotto, V. Barbieri, F. Di Lisa, M. Canton, *J. Med. Chem.*, **48**, 192 (2005).
3. И. В. Украинец, Л. В. Сидоренко, О. В. Горохова, *ХГС*, 1355 (2005). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **41**, 1151 (2005)].
4. И. В. Украинец, С. Г. Таран, О. В. Горохова, И. В. Горлачева, П. А. Безуглый, А. В. Туров, *ХГС*, 1104 (1996). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **32**, 952 (1996)].
5. E. F. Scriven, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry on CD-ROM: 8-Volume Set*, A. R. Katritzky and C. W. Rees (Eds.), Pergamon Press, 1998, vol. 2, p. 165.
6. А. Ф. Пожарский, *Теоретические основы химии гетероциклов*, Химия, Москва, 1985.
7. *Гетероциклические соединения*, под ред. Р. Эльдерфилда, Изд-во иностр. лит., Москва, 1955, т. 4, с. 108.
8. И. В. Украинец, Л. В. Сидоренко, О. В. Горохова, С. В. Шишкина, *ХГС*, 887 (2006).
9. H.-V. Burgi, J. D. Dunitz, *Struct. Correl.*, VCH, Weinheim, 1994, vol. 2, 741.
10. Ю. В. Зефилов, *Кристаллография*, **42**, 936 (1997).
11. V. V. Rybakov, V. V. Chernyshev, I. V. Ukrainets, P. A. Bezugly, L. V. Sidorenko, N. Skaif, *Acta Crystallogr.*, **E59**, o412 (2003).
12. И. В. Украинец, С. Г. Таран, О. В. Горохова, Н. А. Марусенко, С. Н. Коваленко, А. В. Туров, Н. И. Филимонова, С. М. Ивков, *ХГС*, 195 (1995). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **31**, 167 (1995)].
13. R. H. Blessing, *J. Appl. Crystallogr.*, **22**, 396 (1989).
14. G. M. Sheldrick, *SHELXTL PLUS. PC Version. A System of Computer Programs for the Determination of Crystal Structure from X-ray Diffraction Data*. Rev. 5.1 (1998).

Национальный фармацевтический университет,  
Харьков, 61002, Украина  
e-mail: uiv@kharkov.ua

Поступило 27.06.2005

<sup>a</sup>Институт сцинтилляционных материалов  
НАН Украины, Харьков 61001  
e-mail: sveta@xray.isc.kharkov.com