

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

ALESSANDRO BERTOLUZZA, SERGIO BONORA, MARIA  
ANGELA BATTAGLIA, PATRIZIA MONTI

**Contributo allo studio sulle correlazioni fra struttura  
e proprietà di composti di interesse biologico. Nota  
VII. Sulla struttura delle soluzioni acquose di  
dimetilsolfossido a diverse concentrazioni**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 63 (1977), n.6, p. 545–551.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1977\\_8\\_63\\_6\\_545\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1977_8_63_6_545_0)

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di  
ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le  
copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>



## SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

**Chimica.** — *Contributo allo studio sulle correlazioni fra struttura e proprietà di composti di interesse biologico. Nota VII. Sulla struttura delle soluzioni acquose di dimetilsolfossido a diverse concentrazioni.* Nota preliminare di ALESSANDRO BERTOLUZZA (\*), SERGIO BONORA (\*\*), MARIA ANGELA BATTAGLIA (\*\*\*) e PATRIZIA MONTI (\*\*), presentata (\*\*\*) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Infrared spectra of aqueous solutions of dimethylsulphoxide (DMSO) in a wide range of concentrations are presented and discussed. The present work is preliminary to a wider research including Raman laser and near infrared vibrational investigations.

In the infrared spectra it is possible to observe the presence of at least three  $\nu_{SO}$  components in a certain range of more concentrated solutions, and the presence of a single  $\nu_{SO}$  component in the case of more dilute solutions.

As a preliminary hypothesis, such components are attributed to the  $\nu_{SO}$  vibrations of three main kinds of DMSO molecules in the complex  $(DMSO)_x(H_2O)_y$  system.

The knowledge of the structure of DMSO aqueous solutions has particular weight in biomedical and pharmaceutical fields, also in relation to the suggestive hypothesis on the part played by DMSO in regard to the structure of water.

Del problema della struttura dell'acqua liquida e dell'acqua nelle soluzioni acquose di soluti polari e apolari ci siamo interessati, in generale, in Note precedenti [1-7].

Più recentemente [4], abbiamo intrapreso uno studio spettroscopico vibrazionale Raman laser e ultrarosso (compreso l'ultrarosso prossimo) delle modificazioni strutturali subite dall'acqua nelle soluzioni di acidi, basi e sali a diversa concentrazione, al fine di verificare l'ipotesi se a tali modificazioni possano essere attribuite le proprietà riscontrate dall'acqua in alcuni sistemi di natura chimica (ad esempio acqua anomala) e biologica. Un modello strutturale dell'acqua per tali soluzioni acquose a diversa concentrazione è stato da noi assegnato in un recente lavoro [7]. Nello stesso lavoro vengono anche discusse, sulla base di misure spettroscopiche Raman laser e ultrarosse, le correlazioni fra la struttura di soluzioni acquose concentrate di cloridrato di guanidina e il loro potere denaturante sulle proteine.

A proseguimento di questo vasto programma di ricerca sulla struttura dell'acqua liquida e delle sue soluzioni, diluite e concentrate, di soluti di inte-

(\*) Cattedra di Chimica della Facoltà di Medicina e Chirurgia dell'Università di Bologna.

(\*\*) Istituto Chimico « G. Ciamician », Centro di Studio per la Spettroscopia Raman, Università di Bologna.

(\*\*\*) Nella seduta del 10 dicembre 1977.

resse biologico, vengono discussi, in questa Nota, alcuni preliminari e significativi risultati di spettroscopia ultrarossa su soluzioni acquose di dimetilsolfossido (DMSO), che possono portare un nuovo contributo al discusso problema della struttura di queste soluzioni e, nello stesso tempo, orientare altre misure spettroscopiche Raman e nell'ultrarosso prossimo, che abbiamo attualmente in corso.

A differenza della maggior parte dei soluti, che possono essere distinti o in organizzatori della struttura dell'acqua, come ad esempio i sali di tetralchilammonio, o in disorganizzatori della stessa, come ad esempio i sali di metalli alcalini [1], il DMSO presenta la particolarità di mostrare entrambi i comportamenti al variare della concentrazione.

Precedenti studi di diffrazione di raggi X su soluzioni acquose di DMSO [8], hanno infatti evidenziato come, a basse concentrazioni, il DMSO promuova una azione organizzatrice sulla struttura dell'acqua, mentre, a più alte concentrazioni, lo stesso soluto opera con azione disorganizzatrice.

Questo comportamento delle soluzioni acquose di DMSO al variare della concentrazione del soluto acquista particolare significato, anche in vista della importanza biologica del DMSO, che agisce con effetto crioprotettivo su cellule, organi e liquidi biologici (vedasi ad esempio [9-12]); con effetto denaturante sulle proteine, sia direttamente, sia indirettamente, potenziando l'azione di denaturanti tipici, quali ad esempio l'urea (ad esempio [13-14]); con effetto protettivo nei riguardi di radiazioni ionizzanti (ad esempio [15-17]), e di radiazioni ultraviolette (ad esempio [18]); come veicolante di prodotti farmaceutici (ad esempio [19-20]).

Una più estesa trattazione dell'importanza del DMSO in campo biologico, farmaceutico e biomedico è stata recentemente illustrata in un insieme di articoli pubblicati sui Rendiconti della Accademia delle Scienze di New York [21], cui si rimanda per ulteriori dettagli.

#### PARTE SPERIMENTALE

Il DMSO usato era un prodotto commerciale (Baker B.A.R.), con un contenuto di acqua inferiore a 0,05 %. Da esso si sono preparate soluzioni acquose a diversa e crescente concentrazione, di frazione molare rispettivamente 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9.

Gli spettri sono stati ottenuti utilizzando uno spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 225 e facendo uso di finestre di BaF<sub>2</sub>. Tutte le esperienze sono state condotte alla temperatura di 25 °C.

#### DISCUSSIONE

Lo studio spettroscopico vibrazionale del DMSO liquido puro e in soluzioni di solvente inerte apolare è stata affrontata da diversi Autori [22-27]. Particolarmente discussa è la banda fra 1100 e 1000 cm<sup>-1</sup>, attribuita alla vibrazione di allungamento  $\nu_{SO}$  del DMSO. A tale riguardo M. T. Forel e M. Tranquille [25] osservano nello spettro ultrarosso del DMSO liquido una

intensa banda a  $1058\text{ cm}^{-1}$ , con flessi a  $1044$  e  $1022\text{ cm}^{-1}$  (quest'ultimo attribuito a una vibrazione « rocking »  $\nu_{\text{CH}_3}$ ), mentre nello spettro Raman notano una banda intensa e polarizzata a  $1042\text{ cm}^{-1}$ , con flessio depolarizzato a  $1058\text{ cm}^{-1}$ . Per diluizione in tetracloruro di carbonio la banda u.r. a  $1044\text{ cm}^{-1}$  si indebolisce e scompare, mentre quella a  $1058\text{ cm}^{-1}$  si sposta verso i più alti numeri d'onda, fino a  $1070\text{ cm}^{-1}$  nella soluzione più diluita; un comportamento analogo si osserva anche per le bande Raman, diminuendo in intensità quella a  $1042\text{ cm}^{-1}$  e intensificandosi quella a  $1058\text{ cm}^{-1}$ , che contemporaneamente si sposta verso i più alti numeri d'onda.

La banda u.r. a  $1058\text{ cm}^{-1}$  viene attribuita alla vibrazione antisimmetrica di allungamento  $\nu_{\text{SO}}^{\text{as}}$  del DMSO associato sotto forma di dimeri chiusi, mentre quella Raman a  $1042\text{ cm}^{-1}$  viene attribuita alla vibrazione simmetrica  $\nu_{\text{SO}}^{\text{sim}}$  degli stessi dimeri.

L'assenza di esclusione nell'attività Raman e u.r. per le bande  $\nu_{\text{SO}}$  suggerisce agli Autori sopracitati l'ipotesi che i dimeri non siano rigorosamente simmetrici e, anche, che possano essere presenti altre forme maggiormente associate. La banda a  $1070\text{ cm}^{-1}$  presente negli spettri della soluzione più diluita, e attiva sia in u.r. che in Raman, viene poi attribuita alla vibrazione di allungamento  $\nu_{\text{SO}}$  di DMSO presente in forma non associata.

In precedenza R. H. Figueroa *et al.* [23], studiando l'autoassociazione del DMSO in tetracloruro di carbonio, tramite la spettroscopia u.r., propendono per la prevalente esistenza di un dimero chiuso nell'intervallo di concentrazione fra  $0,08$  e  $0,3\text{ M}$ , in equilibrio con forme maggiormente associate per concentrazioni superiori <sup>(1)</sup>.

Il valore della costante di associazione in dimeri del DMSO in soluzione di solfuro di carbonio è stata determinata da U. W. Grummt e R. Paetzold, in base a misure di spettroscopia ultrarossa [28].

Più recentemente, G. Fini e P. Mirone [27], studiando l'andamento delle componenti Raman isotropica e anisotropica della vibrazione di allungamento  $\nu_{\text{SO}}$  di DMSO in soluzione di tetracloruro di carbonio, avanzano l'ipotesi che il DMSO sia presente, a più alte concentrazioni, sotto forma di « cluster » molecolari, « cluster » che subiscono, al diminuire della concentrazione, una demolizione graduale, completa per concentrazioni inferiori a  $\approx 0,5\text{ M}$ . Questa ipotesi di struttura polimerica, lineare o ciclica, trova un sostanziale accordo con una serie di precedenti misure chimico-fisiche a carattere non spettroscopico [29-31].

Anche le miscele di DMSO - donatori di protoni (ad esempio acidi carbossilici, fenoli, ecc.) sono sufficientemente ben caratterizzate in letteratura [32-34], riscontrandosi, da misure u.r. e Raman, la prevalente formazione di composti 1 : 1.

(1) A differenza di M. T. Forel e M. Tranquille [25], R. H. Figueroa *et al.* attribuiscono la banda u.r. a  $\approx 1060\text{ cm}^{-1}$  alla vibrazione di allungamento  $\nu_{\text{SO}}$  di polimeri, e quella a  $\approx 1000\text{ cm}^{-1}$  alla vibrazione di allungamento  $\nu_{\text{SO}}$  del dimero.

Più complessa e meno definita è la struttura delle soluzioni di DMSO in acqua, che non risulta caratterizzata in maniera univoca.

Dagli spettri Raman, J. J. Lindberg e C. Majani [35] osservano un graduale spostamento della frequenza della banda  $\nu_{SO}$  al variare della concentrazione della soluzione e interpretano tale comportamento sulla base di interazioni molecolari di tipo dipolo - dipolo o parzialmente ionico, escludendo comunque la formazione di composti caratterizzati da legami di idrogeno del tipo 1:1 quali quelli formati da DMSO e acidi carbossilici.

H. Kelm *et al.* [36], misurando l'entità dello spostamento della frequenza Raman  $\nu_{SO}$  in funzione della concentrazione, concludono per l'esistenza di un ben definito composto di addizione del tipo  $DMSO \cdot 2 H_2O$ , caratterizzato da associazioni tramite legami di idrogeno, piuttosto che da interazioni dipolo-dipolo.

Per quanto riguarda l'ultravioletto, meno studiato risulta il sistema  $DMSO-H_2O$ ; le misure più significative al riguardo sono quelle riportate da J. J. Safford *et al.* [8], e riprese successivamente da G. Brink e M. Falk [37], che evidenziano negli spettri delle soluzioni a basse concentrazioni di DMSO una sola componente a  $\approx 1020 \text{ cm}^{-1}$ , e in quelli a più alte concentrazioni una nuova componente a  $\approx 1050 \text{ cm}^{-1}$  oltre a quella a  $\approx 1020 \text{ cm}^{-1}$ . Queste due componenti sono state attribuite, rispettivamente, alla vibrazione di allungamento  $\nu_{SO}$  del sistema  $DMSO-H_2O$  caratterizzato da legami di idrogeno, e a quella del DMSO non interagente con l'acqua.

Ai fini di una più estesa caratterizzazione del problema in ultravioletto si è ritenuto utile estendere le misure ad un maggiore intervallo di concentrazioni di quello esaminato dai precedenti Autori. Gli spettri ottenuti, relativi alla regione della vibrazione di allungamento  $\nu_{SO}$  sono presentati in fig. 1.

Da essi si nota come, passando dallo spettro u.r. del DMSO liquido puro (fig. 1 a) a quello della soluzione acquosa più diluita (fig. 1 n), si formino più componenti nella regione propria delle vibrazioni di allungamento  $\nu_{SO}$ .

In particolare, nello spettro del DMSO liquido puro (fig. 1 a), si notano due principali componenti, una intensa a  $1058 \text{ cm}^{-1}$  e l'altra, sotto forma di flesso a  $\approx 1045 \text{ cm}^{-1}$ ; una terza debole componente, che pure si presenta sotto forma di flesso a  $\approx 1020 \text{ cm}^{-1}$ , è stata attribuita alla vibrazione « rocking » dei  $CH_3$  [25].

Al diminuire del rapporto molare  $DMSO/H_2O$  da 9/1 a 2,3/1 (fig. 1 b; 1 c; 1 d) si osserva negli spettri un graduale indebolimento della componente  $\nu_{SO}$  a  $1058 \text{ cm}^{-1}$  e un contemporaneo rafforzamento di due nuove componenti a  $\approx 1045$  e  $\approx 1030 \text{ cm}^{-1}$  (di origine diversa dalle componenti a  $\approx 1045$  e  $\approx 1020 \text{ cm}^{-1}$  del DMSO liquido), che assumono circa la stessa intensità nello spettro della soluzione con rapporto molare  $DMSO/H_2O = 2,3/1$  (fig. 1 d). Infine, nelle soluzioni ancora più diluite, cioè con rapporto molare  $DMSO/H_2O$  che va da 1,5/1 a 0,052/1 (corrispondente quest'ultimo al rapporto molare  $H_2O/DMSO = 19/1$ ) si osserva negli spettri (fig. 1 e-1 n) un progressivo marcato indebolimento delle componenti a più alta frequenza e un intensificarsi di quella a più bassa frequenza, che contemporaneamente e gradualmente

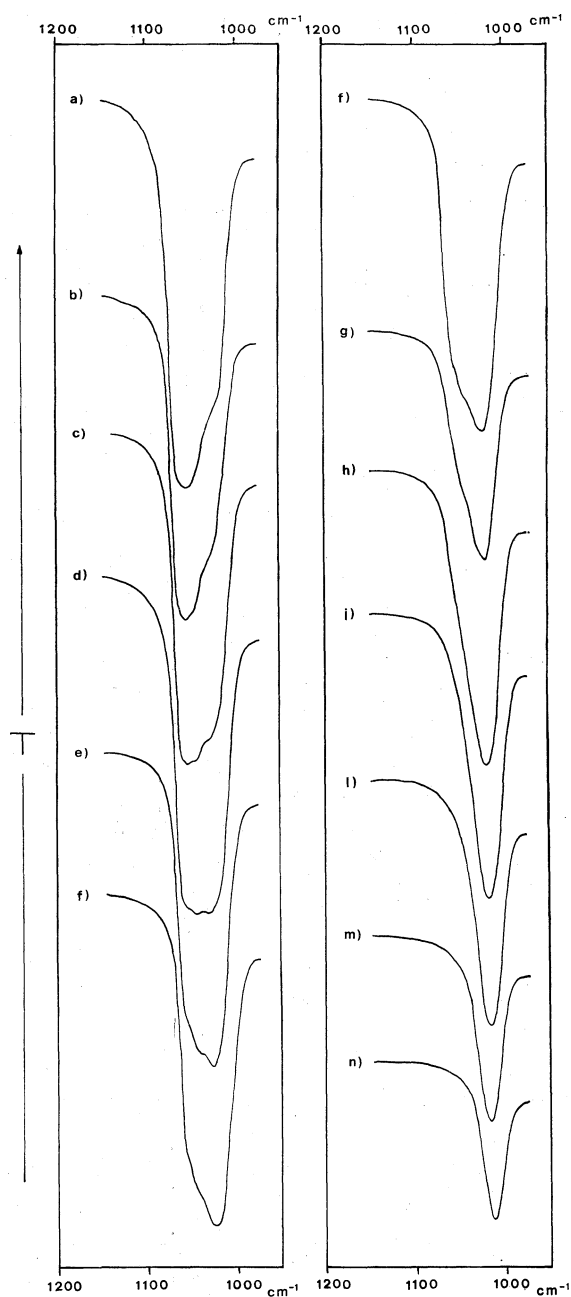


Fig. 1. - Spettri u.r. di soluzioni acquose di DMSO a diverse concentrazioni (frazioni molari):

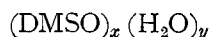
- a)*  $X_{\text{DMSO}} = 1$ ;    *b)*  $X_{\text{DMSO}} = 0,9$ ;  
*c)*  $X_{\text{DMSO}} = 0,8$ ;    *d)*  $X_{\text{DMSO}} = 0,7$ ;  
*e)*  $X_{\text{DMSO}} = 0,6$ ;    *f)*  $X_{\text{DMSO}} = 0,5$ ;  
*g)*  $X_{\text{DMSO}} = 0,4$ ;    *h)*  $X_{\text{DMSO}} = 0,3$ ;  
*i)*  $X_{\text{DMSO}} = 0,2$ ;    *l)*  $X_{\text{DMSO}} = 0,15$ ;  
*m)*  $X_{\text{DMSO}} = 0,10$ ;    *n)*  $X_{\text{DMSO}} = 0,05$ .

si sposta verso i più bassi numeri d'onda, passando dal valore di  $1026 \text{ cm}^{-1}$  nello spettro della soluzione con rapporto molare  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO} = 1,5/1$  a  $1014 \text{ cm}^{-1}$  nella soluzione con rapporto molare  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO} = 19/1$ .

L'interpretazione di tale comportamento spettroscopico non è e non può essere completa alla luce delle sole misure ultrasuone. Riteniamo tuttavia che si possano assegnare alcune indicazioni generali che potranno essere confermate e

meglio definite da altre misure, Raman e nell'ultravioletto vicino, che abbiamo in corso.

La struttura delle soluzioni acquose di DMSO può essere indicata, nel modo più generale, con:



in cui  $x$  e  $y$  sono variabili; le interazioni fra le molecole di DMSO sono quelle dipolo-dipolo, proprie del DMSO liquido; quelle fra le molecole di acqua sono del tipo di legame di idrogeno proprie dell'acqua liquida, e quelle fra DMSO e  $\text{H}_2\text{O}$  assumono un prevalente carattere di legame di idrogeno e sono più « forti » di quelle fra le specie componenti da sole [38-41].

La banda a  $1058 \text{ cm}^{-1}$  (con flessio  $\alpha \simeq 1045 \text{ cm}^{-1}$ ) che si osserva nello spettro del DMSO liquido puro è assegnabile al sistema sopraindicato quando  $y = 0$  e  $x$  assume valori indefiniti, nell'ipotesi della struttura polimerica del DMSO.

Le componenti a  $\simeq 1045$  e  $\simeq 1030 \text{ cm}^{-1}$  che si intensificano al diminuire del rapporto molare  $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O} = x/y$  da  $9/1$  a  $2,3/1$ , e che assumono circa la stessa intensità nello spettro della soluzione con rapporto molare  $x/y = 2,3/1$ , potrebbero essere ragionevolmente attribuite alle vibrazioni di allungamento  $\nu_{\text{SO}}$  della molecola di DMSO direttamente interagente con la molecola di acqua (componente a  $\simeq 1030 \text{ cm}^{-1}$ ), e principalmente della molecola di DMSO successiva (componente a  $\simeq 1045 \text{ cm}^{-1}$ ). Confermerebbe questa ipotesi il graduale indebolimento della componente a  $1058 \text{ cm}^{-1}$  al crescere del rapporto molare  $x/y$  da  $9/1$  a  $2,3/1$ , conseguente alla graduale demolizione delle catene polimeriche di DMSO, e il fatto che sono noti in letteratura casi di composti di interazione  $\text{A}_2\text{B}$  con diverso comportamento spettroscopico per le vibrazioni dei gruppi interessati all'interazione e localizzati su  $\text{A}_2$  (Vedasi, ad esempio [33]).

Infine, la banda a più bassa frequenza, che è la principale componente negli spettri delle soluzioni che vanno dal rapporto molare  $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O} = x/y = 1$  a  $x/y = 0,052/1$  ( $y/x = \text{H}_2\text{O}/\text{DMSO} = 19/1$ ), e che si sposta contemporaneamente da  $1024$  a  $1014 \text{ cm}^{-1}$ , potrebbe essere attribuita alle vibrazioni  $\nu_{\text{SO}}$  della molecola di DMSO interagente con una o più molecole d'acqua.

Il fatto che la frequenza di tale vibrazione risenta del numero di molecole d'acqua legate alla molecola di DMSO, e tra loro interagenti con legami di idrogeno, può essere alla base della spiegazione del diverso effetto che gioca il DMSO sulla struttura dell'acqua a seconda della concentrazione della soluzione, come si è detto all'inizio di questa Nota.

Anche su questo argomento pensiamo di poter tornare, alla luce delle nuove misure, Raman e nell'ultravioletto vicino, che abbiamo in corso.

Gli Autori ringraziano vivamente il prof. G. B. Bonino per l'interessamento e le discussioni al programma di ricerca di cui questo lavoro costituisce la Nota preliminare, e il prof. G. Semeraro per le apparecchiature messe gentilmente a disposizione.



## BIBLIOGRAFIA

- [1] A. BERTOLUZZA (1970) - I Congresso «Acqua e Acque». Salsomaggiore, nov. 1970.
- [2] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO (1970) - «Rend. Accad. Naz. Lincei», 48, 427.
- [3] A. BERTOLUZZA, G. B. BONINO e C. FAGNANO (1971) - «Rend. Accad. Naz. Lincei», 50, 140.
- [4] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. FAGNANO (1974) - «Rend. Accad. Naz. Lincei», 56, 1.
- [5] A. BERTOLUZZA e G. B. BONINO (1974) - «Rend. Accad. Naz. Lincei», 56, 931.
- [6] A. BERTOLUZZA, C. FAGNANO, M. A. MORELLI e R. TOSI (1976) - «Rend. Accad. Naz. Lincei», 60, 135.
- [7] A. BERTOLUZZA, S. BONORA e M. A. BATTAGLIA (1976) - «Rend. Accad. Naz. Lincei», 60, 839.
- [8] G. J. SAFFORD *et al.* (1969) - «J. Chem. Phys.», 50, 2140.
- [9] D. B. PRIBOR (1975) - «Cryobiology», 12, 309.
- [10] R. TAYLOR, G. D. J. ADAMS, C. F. B. BOARDMAN e R. G. WALLIS (1974) - «Cryobiology», 11, 430.
- [11] W. CONNOR e M. J. ASHWOOD-SMITH (1973) - «Cryobiology», 10, 488.
- [12] N. UEMITSU, H. OHASHI e H. MATSUMIYA (1975) - «Biochem. (Tokyo)», 78, 229.
- [13] D. HERBAGE, A. HUC e PH. COMTE (1971) - «Technicuir», 5, 172.
- [14] L. D. D'AMBROSIO, G. VIGGIANO, R. SANTAMARIA e M. MESSINA (1974) - «Rend. Atti Accad. Naz. Sci. Med. Chir.», 127, 52.
- [15] J. D. CHAPMAN, C. J. GILLESPIE, A. P. REUVERS e D. L. DUGLE (1975) - «Rad. Res.», 64, 365.
- [16] J. D. CHAPMAN, A. P. REUVERS e C. J. GILLESPIE (1975) - «Biophys. J.», 15, 17 a.
- [17] K. TAKESHITA e S. SAWADA (1974) - In: *Biological Effects of Neutron Irradiation*, p. 245 e sgg., ed. I.A.E.A., Vienna.
- [18] G. KAHN, M. C. CURRY e R. DUSTIN (1973) - «Arch. Dermatol. Forsch.», 246, 201.
- [19] M. S. ROBERTS e R. A. ANDERSON (1975) - «J. Pharm. Pharmacol.», 27, 599.
- [20] G. UELTSCHI e C. SCHLATTER (1974) - «Arch. Exp. Veter.», 28, 101.
- [21] (1975) - «Ann. N. Y. Acad. Sci.», 243.
- [22] W. D. HORROCKS JR. e F. A. COTTON (1961) - «Spectrochim. Acta», 17, 134.
- [23] R. H. FIGUEROA, E. ROIG e H. H. SZMANT (1966) - «Spectrochim. Acta», 22, 587.
- [24] J. H. CARTER, J. M. FREEMANN e T. HENCHALL (1966) - «J. Mol. Spectrosc.», 20, 402.
- [25] M. T. FOREL e M. TRANQUILLE (1970) - «Spectrochim. Acta», 26 A, 1023; M. TRANQUILLE, P. LABARBE, M. FOUASSIER e M. T. FOREL (1971) - «J. Mol. Structure», 8, 273.
- [26] G. GEISELER e G. HANSCHMANN (1971) - «J. Mol. Struct.», 8, 293; (1972) - II, 283.
- [27] G. FINI e P. MIRONE (1976) - «Spectrochim. Acta», 32 A, 625.
- [28] U. W. GRUMMT e R. PAETZOLD (1974) - «Spectrochim. Acta», 30 A, 763.
- [29] H. L. SCHÄFER e W. SCHAFFERNICHT (1960) - «Angew. Chem.», 72, 618.
- [30] J. J. LINDBERG, J. KENTTÄMAA e A. NISSEMA (1961) - «Suomen. Chem.», 34 B, 98.
- [31] A. J. PARKER (1962) - «Quart. Rev.», 16, 163.
- [32] T. CAIRNS, G. EGLINTON e D. T. GIBSON (1964) - «Spectrochim. Acta», 20, 31.
- [33] M. HAURIE e A. NOVAK (1967) - «J. Chem. Phys.», 64, 679.
- [34] J. J. LINDBERG e C. MAJANI (1964) - «Suomen. Kem.», 37 B, 21.
- [35] J. J. LINDBERG e C. MAJANI (1963) - «Acta. Chem. Scand.», 17, 1477.
- [36] H. KELM, J. KLOSOWSKI e E. STEGER (1975) - «J. Mol. Struct.», 28, 1.
- [37] G. BRINK e M. FALK (1970) - «J. Mol. Struct.», 5, 27.
- [38] E. TOMMILLA e M. L. MURTO (1963) - «Acta Chem. Scand.», 17, 1947.
- [39] R. FUCHS, G. E. MCCRARY e J. J. BLOOMFIELD (1961) - «J. Am. Chem. Soc.», 83, 4281.
- [40] W. TOMMILLA e M. L. MURTO (1963) - «Acta Chem. Scand.», 17, 1957.
- [41] YU. I. KHURGIN, G. F. BAKAUSHINA, A. M. KHRAPKO, V. A. KUDRYASHOVA e N. B. ZINOV'EVA (1974) - «Tezisy Dokl-Vses. Konf. Spektrosk. Biopolim.», 2nd.