

Studiul stabilității și selectivității complexelor de Ag^+ , Pb^{2+} și Cu^{2+} formați de lariat-eter-coroană de tip bază-Schiff, derivați de la 4,13-diaza-18-coroană-6

AURELIA PÂR¹, MIHAI BĂRBOIU², VALERIU ROBERT BĂDESCU¹, CONSTANTIN LUCA^{1*}

¹Universitatea "Politehnica" București, Facultatea de Chimie Aplicată și Ingineria Materialelor, Catedra de Chimie Analitică și Analiză Instrumentală, Str. Polizu, Nr.1, 011061, București, România

²Institut Européen des Membranes, CNRS-UMR 5635, Place Eugène Bataillon CC047, 34095 Montpellier, Cedex 5, France

*The stability and the selectivity of 1:1 complexes formed by Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} cations with two Schiff-Base bibracchial lariat ethers, derived from bis(*p*-formyl)-benzyl-4,13-diaza-18-crown-6 with aniline and anisidine, has been studied by UV-VIS spectrometry. The selectivity of these macrocyclic receptors in the complexation of Ag^+ , Pb^{2+} and Cu^{2+} cations, as analysed by spectrometric data is in good agreement with the selectivity determined by potentiometric methods and it follows the dimensional compatibility between the diameter of macrocyclic cavity and the diameter of metallic cation, accompanied by a coordination behaviour by the macrocyclic nitrogen atoms: the selectivity in complexation of Pb^{2+} and Ag^+ cations, is higher than the selectivity in Cu^{2+} complexation. The results of spectrometric analyses have been confirmed by a potentiometric study that establishes the next succession of selectivity: $S_{\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}} > S_{\text{Ag}^+/\text{Pb}^{2+}} > S_{\text{Pb}^{2+}/\text{Cu}^{2+}}$, available for both receptors.*

Keywords: lariat ethers, 4, 13-diaza-18-crown-6, selectivity, stability constants, UV-VIS spectrometry, competitive potentiometry

Investigarea capacității receptorilor macrociclici supramoleculari [1, 2] de a complexa selectiv substraturi ionice sau moleculare, anorganice sau organice, reprezintă obiectivul a numeroase lucrări de cercetare, prezentând o importanță deosebită în caracterizarea funcțională a acestor compuși [3, 4]. Complexarea selectivă a speciilor chimice din amestecuri complexe, de către receptorii macrociclici reprezintă o caracteristică relevantă a acestora care conduce la aplicații eficiente în procesele de separare ale cationilor alcalini, alcalinoteroși și tranziționali, prin tehnici de extracție cu solvenți, sisteme cromatografice și membranare [5, 6] sau în metodele electrochimice și spectrometrice de analiză [7, 8], etc. Selectivitatea de complexare a eterilor coroană este în general bazată pe principiul de complementaritate între diametrul cavității macrociclice și diametrul cationului complexat, realizat prin așa zisa « sinteză pe talie ». Strategii noi de cercetare s-au dezvoltat în ultimii ani, vizând proiectarea și sinteza de noi receptori macrociclici funcționalizați [9, 10].

În lucrările sale de pionerat în acest domeniu, Gokel și colaboratorii au propus o nouă clasă de receptori macrociclici, denumiți « lariat eteri-coroană », obținuți prin grefarea pe o matrice de polieter coroană a unor brațe laterale flexibile, capabile să introducă centri suplimentari de fixare (legare) a unui substrat adecvat [11]. Lariat eteri-coroană « bibracchial » de tipul bază-Schiff, care au în structura celor două brațe laterale o legătură iminică de tip $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$, prezintă o selectivitate remarcabilă față de ionii metalici tranziționali: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} etc [12-15].

Grupul nostru a raportat de-a lungul anilor mai multe lucrări privind elaborarea de sisteme supramoleculare funcționale utilizând lariat-eteri-coroană [16-18] și foarte recent sinteza și caracterizarea unei noi familii de lariat

eteri-coroană « bibracchial » de tipul bază-Schiff, derivați de la 4,13-diaza-18-coroană-6 [19].

În lucrarea prezentă sunt raportate și discutate rezultatele obținute asupra stabilității în timp a doi receptori din această familie și a complexelor formați de aceștia cu cei trei cationi metalici (Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+}). Concordanța datelor spectrometrice cu a celor potențiometrice referitoare la selectivitatea complexării celor trei cationi Ag^+ , Pb^{2+} și Cu^{2+} cât și determinarea raportului de combinare metal : ligand sunt de asemenea raportate.

Parte experimentală

Lariat eterii-coroană « bibracchiali » L_1 și L_2 , studiați în această lucrare sunt derivați de la unitatea de bază 4,13-diaza-18-coroană-6 și au fost recent sintetizați prin condensarea precursorului bis (*p*-formil)-benzil-4,13-diaza-18-coroană-6, L_0 cu anisidina și anilina, respectiv [19] (fig.1).

Studiul stabilității în timp a lariat eterilor-coroană L_1 și L_2 cât și a celor șase complexe formați de aceștia cu cationii Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} în soluție metanol : diclorometan 9 : 1 (v : v) a fost realizat spectrometric prin înregistrarea spectrelor de absorbție UV-VIS a soluțiilor acestora la o concentrație de 2×10^{-5} M la intervale de timp cuprinse între 1h și 5 zile. Raportul de combinare metal-ligand al complexelor studiați a fost determinat prin titrarea spectrometrică a unei soluții metanol : diclorometan 9 : 1 (v : v) de nitrați de Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} de concentrație 2×10^{-5} M ($V=3 \text{ cm}^3$) prin adăugarea unor volume succesive de 10 μL soluție de receptor L_1 sau L_2 , de concentrație 6×10^{-4} M. În mod similar au fost realizate și titrările inverse prin adăugări succesive de soluție de cation metalic într-o soluție de ligand. Înregistrarea spectrelor de absorbție

* email : c_luca@chim.upb.ro

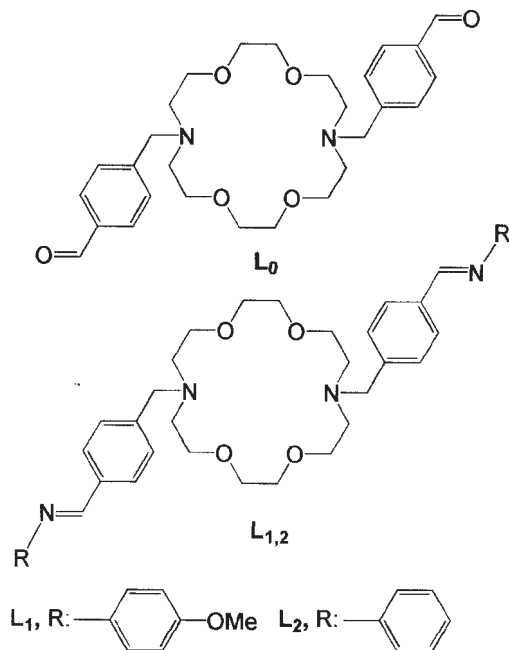


Fig. 1. Structura lariat eterilor-coroană

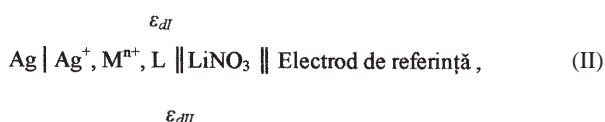
moleculară UV-VIS și titrările spectrometrice au fost realizate în cuve de quartz de 10 mm cu un spectrometru UV-VIS Carry 50, Varian.

Selectivitatea receptorilor L_1 și L_2 în raport cu cationii Ag^+ , Pb^{2+} și Cu^{2+} a fost determinată printr-un procedeu de potențiometrie competitivă [20-23] care permite măsurarea concentrațiilor de echilibru ale tuturor speciilor chimice participante la echilibrul competitiv:



a cărui constantă de echilibru reprezintă însăși selectivitatea unui receptor L (L_1, L_2) în raport cu doi cationi M^{n+} și M'^{n+} .

În acest scop s-a apelat la două celule potențimetrice de tip :



în care M^{n+} este cationul Ag^+ și M'^{n+} a fost pe rând Pb^{2+} sau Cu^{2+} . În ambele celule, electrodul indicator a fost de argint metalic, tip M25Ag Radiometer-Copenhagen iar electrodul de referință a fost de calomel saturat K130 Radiometer-Copenhagen. Celulele (I) și (II) au fost realizate într-o veselă de sticlă cu manta pentru termostatare cuplată la un termostat FA90, Falc Instruments, Italia. Tensiunile electromotoare ale celulelor (I) și (II) au fost măsurate la $25^\circ C \pm 0.1$ cu un microprocesor HI 931400, HANNA Instruments, cu o rezoluție de 0,1mV și o acuratețe de $\pm 0,2mV$. În celulele potențimetrice (I) și (II), tăria ionică a fost fixată la $\mu=0,01$ cu $LiNO_3$, ionii Li^+ și NO_3^- fiind inactivi față de toate speciile chimice din soluțiile implicate. Joncțiunea electrocului de referință cu soluțiile studiate a fost o soluție de $LiNO_3$ de concentrație 0,01M, asigurându-se astfel valori mici ale potențialului de joncțiune și o minimizare a diferenței $\epsilon_{dl} - \epsilon_{dl'}$ care poate fi astfel neglijată. Receptorii L_0-L_2 au fost solubilizați într-un amestec de solvenți metanol : diclorometan 9:1 (v : v). Diclorometanul și

metanolul (0.1% apă) au provenit de la firma Carlo Erba. Soluțiile cationilor Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} , de puritate analitică, proveniți de la firma Sigma-Aldrich, ca și cele ale receptorilor utilizați au avut concentrații cuprinse între $5 \times 10^{-4} M$ și $6,25 \times 10^{-4} M$ și au fost proaspăt preparate.

Rezultate și discuții

Raportul de combinare metal : ligand a fost determinat pe baza titrărilor spectrometrice. Figura 2 prezintă curba de titrare obținută la titrarea L_1 cu nitrat de argint din care se poate deduce raportul de combinare metal : ligand -1 : 1. Curbe de titrare similare au fost obținute pentru toți cei șase complecși studiați în această lucrare indicând un raport de combinare metal : ligand de 1 : 1.

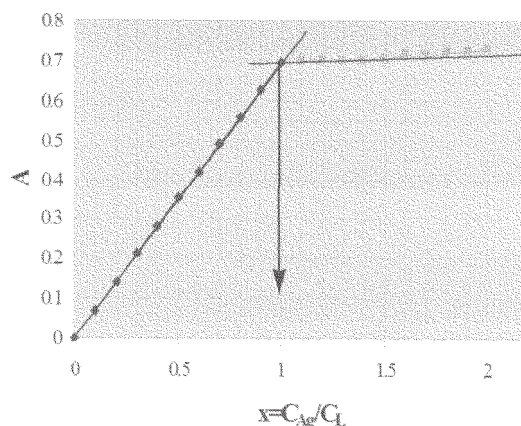


Fig. 2. Curba de titrare a ligandului L_1 cu $AgNO_3$ la lungimea de undă, $\lambda=270$ nm

Din analiza spectrelor de absorbție se obțin, pentru fiecare compus, o serie de caracteristici spectrale evidențiate prin maximele de absorbanță. Numărul acestor maxime, împreună cu valoarea lungimilor de undă la care acestea apar sunt listate în tabelul 1.

Caracteristicile spectrale specifice receptorului L_1 care sunt similare și pentru receptorul L_2 și ale complexelor acestuia cu Ag^+ , Pb^{2+} și Cu^{2+} , la diferite intervale de timp, sunt prezentate în figura 3.

Pe baza acestor reprezentări se pot face următoarele remarci:

-pentru fiecare caz apare un efect hipocrom și o deplasare hipsocromă cu o evoluție în timp caracteristică fiecărui sistem studiat; această evoluție în timp dedusă din schimbările în spectrele de absorbție este funcție de stabilitatea în soluție a compușilor studiați;

-deplasările hipsocrome ale receptorului L_1 (fig. 3a) și ale complexelor L_1Ag^+ , L_1Pb^{2+} , L_1Cu^{2+} (fig. 3b-d) tind spre lungimea de undă caracteristică precursorului, L_0 ($\lambda = 255$ nm) cu obținerea unor puncte isosbestice ; acest fapt demonstrează existența unui echilibru între complexii L_1Me^{n+} ($Me^{n+} : Ag^+, Pb^{2+}, Cu^{2+}$) și receptorul L_1 care în prezența apei reziduale din solvent ($c \approx 10^{-5} M$) hidrolizează ireversibil cu formarea precursorului L_0 (fig. 4) ; această caracteristică este dependentă de stabilitatea complexului (invers proporțională cu fenomenul de disociere), receptorul L_1 și complexul L_1Cu^{2+} prezentând aproximativ aceeași caracteristică de hidroliză (fenomen hipocrom important), în timp ce complexii L_1Ag^+ , L_1Pb^{2+} , mult mai stabili decât L_1Cu^{2+} prezintă efecte hipocrome mult mai slabe în aceleași intervale de timp;

-deplasarea hipsocromă în cazul complexelor metalice este cel mai puțin evidentă pentru L_1Pb^{2+} (fig. 3c), urmată de complexul L_1Ag^+ (fig. 3b) și în mod clar diferită de cea caracteristică complexului L_1Cu^{2+} (fig. 3d), evoluție datorată stabilităților fiecărui complex studiat.

Tabelul 1
VALORILE LUNGIMILOR DE UNDĂ LA CARE APAR MAXIMELE DE ABSORBȚIE
PENTRU RECEPTORII L_0 - L_2 ÎN COMPLEXELE LAg^+ , LPb^{2+} , LCu^{2+} STUDIATE

Receptor	LAg^+	LPb^{2+}	LCu^{2+}
L_0	$\lambda = 255 \text{ nm}$		
L_1	$\lambda_1 = 270 \text{ nm}$	$\lambda_1 = 240 \text{ nm}$	$\lambda_1 = 270 \text{ nm}$
	$\lambda_2 = 335 \text{ nm}$	$\lambda_2 = 270 \text{ nm}$	$\lambda_2 = 335 \text{ nm}$
		$\lambda_3 = 340 \text{ nm}$	
L_2	$\lambda_1 = 265 \text{ nm}$	$\lambda_1 = 265 \text{ nm}$	$\lambda_1 = 265 \text{ nm}$

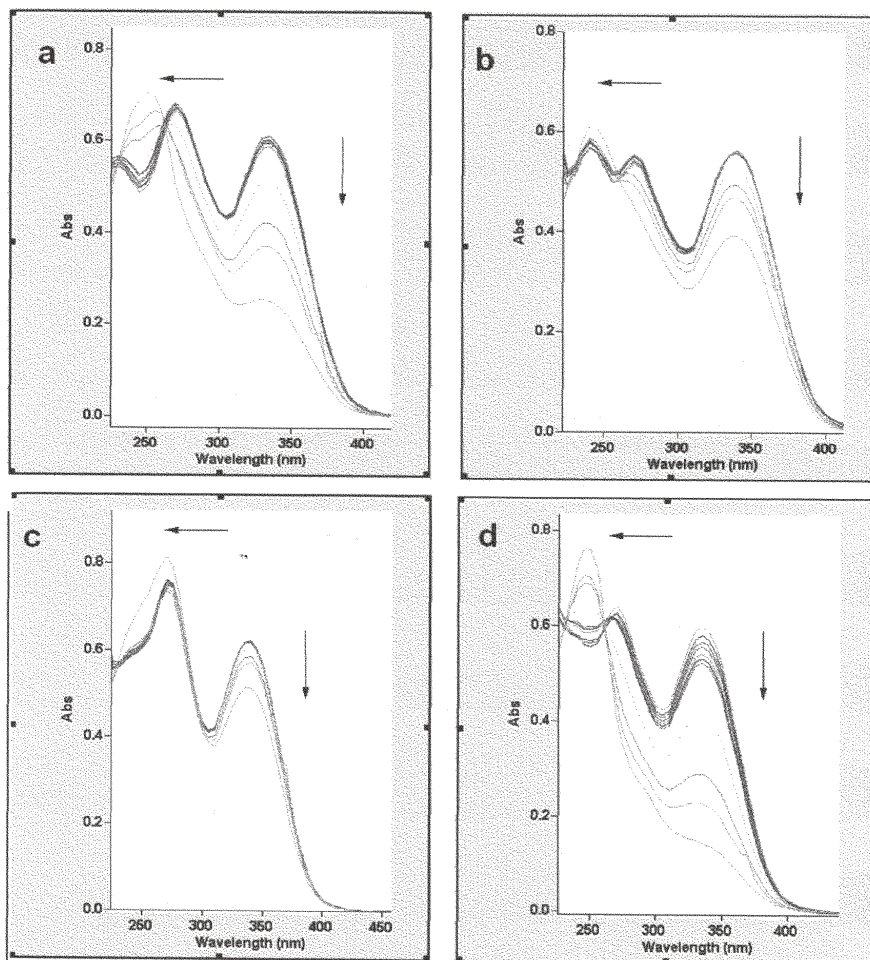


Fig. 3. Caracteristicile spectrale ale receptorului (a) L_1 și ale complexelor (b) L_1Ag^+ , (c) L_1Pb^{2+} și (d) L_1Cu^+ la diferite intervale de timp (0, 1 oră, 2-7 h, 1-3 zile și respectiv 5 zile)

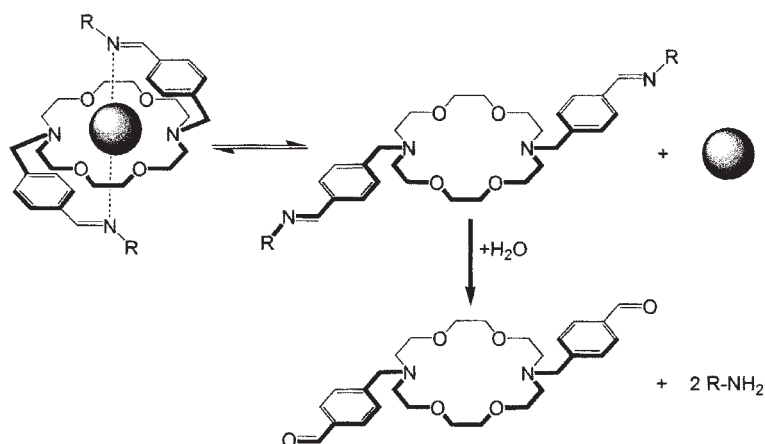


Fig. 4. Reprezentarea schematică a echilibrului între complexele LMe^{n+} și receptorul L care prin hidroliză formează precursorul L_0

Pinând cont de aceste observații se poate concluziona că evoluția în timp a spectrelor de absorbție înregistrate este corelată cu stabilitatea în soluție a complexelor formați de liganzi cu Ag^+ , Pb^{2+} și Cu^{2+} de care depinde selectivitatea complexării acestor cationi urmată de o reacție de hidroliză cinetic rapidă a receptorilor liberi în soluție.

Pentru a verifica concluziile de mai sus, cu privire la selectivitatea receptorilor L_1 și L_2 în complexarea cationilor Ag^+ , Pb^{2+} și Cu^{2+} au fost determinate constantele de selectivitate $S_{W/M}^{M/M}$ prin potențiometrie competitivă cu ajutorul celulelor potențiometrice (I) și (II).

Tabelul 2
CONSTANTELE DE SELECTIVITATE ALE RECEPTORILOR L₁ și L₂ ÎN
COMPLEXAREA CATIONILOR Ag⁺, Pb²⁺ și Cu²⁺ EXPRIMATE ÎN FORMĂ
LOGARITMICĂ

Receptor	lg β _{AgL} [*]	lg S _{Ag/Cu}	lg S _{Ag/Pb}	lg S _{Pb/Cu}
L ₁	9,04	3,56	2,21	1,35
L ₂	8,97	3,32	1,98	1,34

* determinate anterior [23]

Tabelul 3
VALORILE CONSTANTELOR DE STABILITATE β_{ML} CALCULATE DIN CONSTANTELE
S_{M/M} și DETERMINATE DIRECT [23], PENTRU COMPLEXII FORMAȚI DE
RECEPTORII L₁ și L₂ CU Pb²⁺ și Cu²⁺

Receptor	lg β _{CuL}		lg β _{PbL}	
	calculate din S _{M/M}	determinate direct [23]	calculate din S _{M/M}	determinate direct [23]
L ₁	5,48	5,43	6,83	6,87
L ₂	5,65	5,56	6,99	6,97

Tensiunile electromotoare ale acestor celule:

$$E_{(I)} = E_{ref} - (E^0_{Ag/Ag^+} + 0.059 \lg C_{Ag^+}) + \varepsilon_{dl} ;$$

$$E_{(II)} = E_{ref} - (E^0_{Ag/Ag^+} + 0.059 \lg [Ag^+]) + \varepsilon_{dl} ,$$

au permis determinarea concentrației libere de Ag⁺, notată prin [Ag⁺], în funcție de concentrația receptorului L din celula II în care cationii Ag⁺ și Mⁿ⁺ sunt complexați competitiv de acest receptor. Deoarece în condițiile experimentale impuse, diferența ε_{dl} - ε_{dII} are o valoare neglijabilă, iar concentrația totală C_{Ag⁺} este cunoscută, se poate scrie (la t=25°C):

$$[Ag^+] = C_{Ag^+} / 10^{\frac{E_{(I)} - E_{(II)}}{0.059}} \quad (2)$$

Apelând apoi la bilanșurile de concentrații exprimate la scară molară:

$$C_L = [L] + [AgL^+] + [ML^{n+}] ; \quad (3)$$

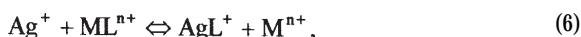
$$C_{Ag} = [Ag^+] + [AgL^+] ; \quad (4)$$

$$C_M = [M^{n+}] + [ML^{n+}] , \quad (5)$$

și cunoscând valoarea constantelor de stabilitate

$$\beta_{AgL} = \frac{[AgL^+]}{[Ag^+][L]} \text{ pentru complexii de argint ai}$$

receptorilor L₁ și L₂, determinate anterior [23] (tabelul 2), un program de calcul [24] permite evaluarea concentrațiilor de echilibru ale tuturor speciilor implicate în echilibrul de schimb al cationilor Ag⁺ și Mⁿ⁺:



a cărei constantă de echilibru:

$$K_{Ag/M} = \frac{[AgL^{n+}][M^{n+}]}{[Ag^+][ML^{n+}]} = \frac{\beta_{AgL^+}}{\beta_{ML^{n+}}} = S_{Ag/M} , \quad (7)$$

în care S_{Ag/M} este constanta de selectivitate a unui receptor L în raport cu cationii Ag⁺ și Mⁿ⁺ (în lucrarea de față Mⁿ⁺ este Pb²⁺ sau Cu²⁺ iar L receptorii L₁ sau L₂). Au fost astfel determinate constantele de selectivitate S_{Ag/Pb} și S_{Ag/Cu}, ale căror valori exprimate logaritmic sunt date în tabelul 2.

Generalizând, echilibrul (6) în forma (1), cu expresia constantei de selectivitate S_{MM}:

$$S_{M/M} = \frac{[ML^{n+}][M^{n+}]}{[M^+][ML^{n+}]} = \frac{S_{Ag/M}}{S_{Ag/M}} = \frac{\beta_{ML^{n+}}}{\beta_{ML^{n+}}} \quad (8)$$

care a permis evaluarea constantei de selectivitate S_{Pb/Cu} (tabelul 2).

Din datele tabelului 2 pot fi determinate apoi prin calcul, pe baza relației (8), valorile constantelor de stabilitate ale complexilor MLⁿ⁺, unde Mⁿ⁺ este Pb²⁺ sau Cu²⁺ (tabelul 3). Aceste valori sunt în bună concordanță cu valorile constantelor de stabilitate determinate printr-o metoda directă într-o lucrare precedentă [23].

Stabilitatea complexilor formați de receptorii L₁ și L₂ cu cei trei cationi Ag⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ cât și selectivitatea complexării acestor cationi urmează principiul compatibilității dimensionale între diametrul cavității macrociclice și diametrului cationilor studiați: Ag⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ [25-28]. Această caracteristică, observată și din analiza spectrelor de absorbție, poartă denumirea de « *efect macrociclic* ». În cazul complexilor LAg⁺, LPb²⁺, LCu²⁺, L=L₁ și L₂ această caracteristică este însoțită și de un « *efect de coordinare* » suplimentar, prin participarea la coordonarea ionilor metalici complexați în cavitatea macrociclică, a atomilor de azot din brațele laterale ale receptorilor. Acest comportament de coordinare al atomilor de azot iminici este influențat de capacitatea lor nucleofilă, care este funcție de natura substituentului aflat în poziția para a nucleului fenil. Astfel, prezența unei grupări nucleofile metoxi, ce diferențiază structural cei doi receptori L₁ și L₂, influențează în mod pozitiv selectivitatea complexării cationilor Ag⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ de către receptorul L₁ prin amplificarea complexării la atomii de azot iminici.

Concluzii

În această lucrare s-a prezentat un studiu spectrometric UV-VIS asupra stabilității și selectivității complexilor de Ag⁺, Pb²⁺ și Cu²⁺ formați de doi lariat eteri-coroană bibracchiali de tipul bază-Schiff L₁ și L₂, derivați de bis (p-

formil)-benzil-4,13-diaza-18-coroană-6, în amestecul de solvenți metanol : diclorometan. Raportul de combinare metal : receptor determinat prin titrare spectrometrică a fost în toate cazurile 1 :1. Datele rezultate în urma analizei spectrometrice arată că selectivitatea complexării cationilor de Pb^{2+} și Ag^+ este mai ridicată față de selectivitatea complexării cationului de Cu^{2+} . Acest fapt a rezultat dintr-o evoluție în timp nesemnificativă a spectrelor de absorbție ale complexelor LPb^{2+} și LAg^+ și deci a unei stabilități mai mari a acestor complexe comparativ cu stabilitatea complexului de LCu^{2+} . Aceste concluzii, rezultate din analiza spectrometrică, au fost apoi reconfirmate printr-un studiu potențiometric prin care s-a stabilit următoarea secvență a selectivității complexării celor trei cationi (Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+}) : $S_{Ag^+/Cu^{2+}} > S_{Ag^+/Pb^{2+}} > S_{Pb^{2+}/Cu^{2+}}$, valabilă pentru cei doi receptori studiați L_1 și L_2 . Selectivitatea complexării acestor cationi precum și stabilitatea complexelor rezultă, urmează de fapt principiul compatibilității dimensionale între diametrul cavității macrociclice a receptorului și diametrul cationului complexat (« *efect macrociclic* »). Valorile mai ridicate ale constantelor de selectivitate ale receptorului L_1 pentru cei trei cationi, Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} , față de cele ale receptorului L_2 pot fi explicate pe baza unui « *efect de coordonare* » suplimentar la atomii de azot iminici din brațele laterale ale acestor lariat eteri-coroană.

Investigațiile realizate în acest studiu reprezintă o etapă importantă în caracterizarea funcțională a receptorilor macrociclici de tipul bază-Schiff și ale complexelor formați de aceștia cu cationii Ag^+ , Pb^{2+} și Cu^{2+} . Pe baza acestor date experimentale acești receptori pot fi considerați a fi potențiali reactivi selectivi în diferitele procese de separare ale cationilor în soluție.

Mulțumiri: Această lucrare, face parte din programul de premiere "Materiale adaptive dinamic pentru micro sisteme de separare și sesizare" realizat sub auspiciile Conducerii Europene a Consiliilor de Cercetare și a Fundației științifice Europene EURYI - departamentul de premiere pe anul 2004 - (European Young Investigator) și a fost susținută financiar de către Organizația de participare a EURYI și de către EC Sixth Framework Programme.

Bibliografie

1. CRAM, D.J., Science, 219, 1983, p. 1177
2. PEDERSEN, C.J., J. Am. Chem. Soc., 89, 1967, p. 7017
3. LEHN, J.-M., J. Inclusion Phenom., 6, 1988, p. 351
4. IZATT, R.M., PAWLAK, K., BRADSHAW, S.J., BRUENING, R.L., Chem. Rev., 91, 1991, p. 1721
5. LINDOY, L.F., The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes, Cambridge University Press, Cambridge, 1989

6. MOYER, B.A., BONNESEN, P.V., CUSTELCEAN, R., DELMAU, L.H., HAY, B.P., Kem. Ind., 54, nr. 2, 2005, p. 65
7. CRONIN, L., Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem., 100, 2004, p. 323
8. LUCA, C., TANASE, I., JOSCEANU, A.M., Aplicatii ale chimiei supramoleculare, Ed. Tehnica, Buc., 1996
9. LEHN, J.-M., Supramolecular Chemistry-Concept and Perspectives, VCH:Weinheim, 1995
10. BARBOIU, M., HOVNANIAN, N., LUCA, C., POPESCU, G., L. Cot. Eur. J. Org. Chem., 1998, 1705-1708.
11. GOKEL, G.W., Crown Ethers and Cryptands, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991
12. ESTEBAN, D., BANOBRE D., DE BLAS, A., RODRIGUEZ-BLAS T., BASTIDA R., MACIAS A., RODRIGUEZ A., FENTON D.E., ADAMS H., MAHIA J. Eur. J. Inorg. Chem., 2000, p. 1445
13. RODRIGUEZ-INFANTE, C., ESTEBAN, D., AVECILLA, F., DE BLAS, A., RODRIGUEZ-BLAS, T., MAHIA, J., MACEDO, A.L., GERALDES, C.F.G.C., Inorg. Chim. Acta, 317, 2001, p. 190
14. ESTEBAN D., AVECILLA F., PLATAS C., MAHIA J., DE BALS A., RODRIGUEZ-BLAS T. Inorg. Chem., 41 nr. 17, 2002, p. 4337
15. ESTEBAN, D., FERREIROS, R., FERNANDEZ-MARTINEZ, S., AVECILLA, F., PLATAS, C., DE BLAS, A., RODRIGUEZ-BLAS, T., Inorg. Chem., 44, nr.15, 2005, p. 5428
16. BARBOIU, M., LUCA, C., GUIZARD, C., HOVNANIAN, N., COT, L., POPESCU, G., J Memb. Sci., 129, 1997, p. 197
17. BARBOIU, M., HOVNANIAN, N., LUCA, C., Cot, L., Tetrahedron, 55, 1999, p. 9221
18. BARBOIU, M., GUIZARD, C., HOVNANIAN, N., PALMERI, J., REIBEL, C., LUCA, C., COT, L., J. Memb. Sci., 172, 2000, p. 91
19. TAR, A., BARBOIU, M., NASR, J., LEGRAND, Y.-M., LUCA, C., manuscript in progress
20. ZOLGHARNEIN, J., AZIMI, G., HABIBI, M., Polish J. Chem. 78 nr. 6, 2004, p. 795
21. SIL A., SRIVASTAVA A.K., Supramolecular Chemistry, 16, nr. 5, 2004, p. 343
22. CARIDADE, C.J.M., RODRIGUES, P.M.S., Portugaliae Electrochimica Acta, 20, 2002, p. 167
23. TAR, A., BARBOIU, M., LUCA, C., J. Incl. Phenom. Macro. Chem., 2007, submitted
24. BADESCU, V.R., LUCA, C., Rev.Chim.(București), 57 nr. 9, 2006, p. 915
25. ARNAUD-NEU, F., SPIESS, B., SCHWING-WEILL, M.J., J. Am. Chem. Soc., 104, 1982, p. 5641
26. ZOLGHARNEIN, J., TAHMASEBI, T., HABIBI, M., AMANI, S., J. Incl. Phenom. Macro. Chem., 49, 2004, p. 231
27. KOLTHOFF, I.M., Anal. Chem., 51 nr. 5, 1979, p. 1R
28. RODOPOULOS, T., PITTET, P.-A., LINCOLN, S.F., J.Chem.Soc. Dalton Trans., 7, 1993, p. 1055

Intrat în redacție: 22.03.2007