

Noi metode de obținere a unor acizi carboxilici prin reacții de oxidare a poliolilor cu azotați de metal(II)

I. Reacții de oxidare a 1,2-propandiolului cu azotați de metal(II)

MIRCEA NICULESCU,^{1*} RALUCA DUMITRU,¹ ANGELA MAGDA,¹ GEZA BANDUR,¹ EUGEN ^aI^aU^{2,3}

¹Universitatea Politehnica din Timișoara, Piața Victoriei, Nr. 2, 300006 Timișoara, România

²Institutul de Chimie Timișoara, Bdul Mihai Viteazul, Nr. 24, 300223 Timișoara, România

³Universitatea de Medicină și Farmacie "Victor Babeș" Timișoara, P.ia. Eftimie Murgu, Nr.2, 300041, Timișoara, România

This work presents the experimental results of the investigations concerning the oxidation reactions between 1,2-propanediol (PG) and metal nitrates, in weak acid solutions. These reactions occurs, under some working conditions, with the oxidation of 1,2-propanediol to lactic acid, coordinated as lactate anion to the metal(II) cation (M(II) = Co(II), Ni(II), Cu(II)), with simultaneous isolation of some homopolynuclear coordination compounds. In order to separate and identify the ligand, the synthesized coordination compounds, having the formulas: $[Co_2(OH)_2L_2(H_2O)_2 \cdot 0.5H_2O]_n$, $[Ni_2(OH)_2L_2(H_2O)_2 \cdot 0.5H_2O]_n$, $[Cu_2(OH)_2L_2(H_2O)_2]_n$ where L is lactate anion, $CH_3-CH(OH)-COO^-$, have been treated with R-H cationite (Purolite C-100). After the retention of the metal cation, the resulted lactic acid has been identified by specific reactions and physical properties measurement. The work also presents the results concerning the mechanism of the oxidation reaction of 1,2-propanediol with d type metal nitrates, in weak acid solutions. It is proposed a mechanism which involves nitrosonium ion, NO^+ , as the active oxidizing agent.

Keywords: 1,2-propanediol, metal nitrates, lactic acid, homopolynuclear coordination compounds, oxidizing agent

Polioli se pot oxida la aldehide, acizi carboxilici, compuși cu funcțiuni mixte, în funcție de agenții de oxidare și de condițiile de lucru [1-5]. Astfel, etilenglicolul se poate oxida la: aldehydă glicolică, glioxal, acizii glicolic, glioxilic și oxalic. În mediu puternic acid și cu oxidanți energici, oxidarea etilenglicolului este degradativă, cu ruperea legăturii C-C rezultând aldehydă formică, acid formic, dioxid de carbon [6,7]. Obținerea întită a unui singur produs de oxidare este o problemă dificilă comportând condiții de lucru bine stabilite: un oxidant adecvat, concentrația reactanților, aciditatea, temperatura, viteza de încălzire [8].

Studiul reacțiilor de oxidare a etilenglicolului cu azotații unor metale a permis obținerea unor compuși coordinativi homopolinucleari, având compoziția $[ML(H_2O)_x \cdot yH_2O]_n$ unde L este anionul glioxilat, respectiv $[ML(H_2O)_x \cdot zH_2O]_n$ unde L este anionul oxalat (M = Mg, Co, Ni, Cu) [9].

S-a constatat că, spre deosebire de reacția cu etilenglicol reacțiile de oxidare selectivă a altor dioli superiori, în aceleași condiții, comportă dificultăți deosebite [12]. Concentrația reactanților, tăria redox a oxidantului, aciditatea mediului, activitatea catalizatorului, regimul de temperatură sunt factori ce trebuie controlați riguros pentru a obține, ca produs majoritar, un anumit compus [10,11, 16,17].

Este de asemenea cunoscut faptul, că acidul azotic, ca și ionul azotat, sunt în general oxidanți neselectivi, reacțiile redox în care sunt implicați conducând adesea la amestecuri complexe de produși de reacție [13,18-20]. Datele de potențial standard arată că ionul NO_3^- este un oxidant moderat; din punct de vedere cinetic, reacțiile de oxidare cu NO_3^- în soluție acidă diluată sunt lente (barierele cinetice ale reacțiilor redox cu NO_3^- sunt mari) [18]. În reacțiile redox de obținere a complexelor, transferul de electroni are loc de la diolul reducător la oxidant, care poate fi atât anionul azotat favorizat statistic, deci cinetic

(concentrație mai mare), cât și acidul azotic favorizat termodinamic (oxidant mai puternic) [18a]. Aciditatea mediului, datorată hidrolizei azotatului metalic sau adausului unei soluții acide în sistemul de reacție, potențează caracterul oxidant al anionului azotat [12]. Rezultatele obținute la oxidarea selectivă a 1,2-propandiolului (1,2-PG) cu azotații unor metale tranzitionale (Co,Cu,Ni) vor fi prezentate în cele ce urmează.

Partea xperimentală

Materiale si metode

Pentru sinteza compușilor coordinativi s-au folosit: 1,2-propandiol ("Fluka AG, Buchs SG", de puritate ~ 99 %), 1,2-propandiol ("BDH Chemicals Ltd. Poole" - England de puritate minimă 97%), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ("Reactivul" - București de puritate minimă 99%), soluție de acid azotic 1 M și $NaNO_2$ ("Reactivul" - București de puritate minimă 99%).

Spectrele IR au fost înregistrate pe domeniul 600-4000 cm^{-1} în pastila de KBr pe un aparat Jasco FT- IR Spectrophotometer. Curbele termoanalitice au fost înregistrate la un derivatograf Q-1500 D MOM-Budapesta tip Paulik-Paulik-Erdey. Indicele de refracție a fost măsurat la refractometrul Abbe. Spectrul de masă a fost înregistrat pe un aparat GC-MS Hewlett Packard 5890 folosind ca și gaz purtător He. Pentru separarea ligandului în vederea identificării, combinațiile complexe au fost trecute peste o coloană cu cationit în forma R-H (Purolite C-100).

Sinteza hidroxlactaților de M(II) și separarea acidului lactic

Mod de lucru (general): Intr-un balon cu fund rotund cufundat în baia unui termostat se adaugă azotatul de metal(II) hidratat dizolvat în cantitatea minimă de apă distilată și apoi diolul, într-un raport molar azotat de

* email: mniculescu@yahoo.com

Tabelul 1

CARACTERIZAREA PRIN ANALIZA ELEMENTALĂ A HIDROXOLACTABILOR DE M(II)

Compusul coordinativ (formula de compoziție)	M(II) %		C %		H %	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
Co(OH)L(H ₂ O)·0.25H ₂ O	31.44	31.20	19.20	19.38	4.53	4.36
Ni(OH)L(H ₂ O)·0.25H ₂ O	31.35	31.10	19.23	19.30	4.54	4.63
Cu(OH)L(H ₂ O)	33.87	34.0	19.20	19.10	4.27	4.20

metal(II) : diol = 2 : 3. În funcție de natura cationului metalic, se adăuga câteva picături de soluție diluată de acid azotic pentru realizarea unui mediu slab acid. Temperatura amestecului de reacție este crescută progresiv până în momentul în care nu se mai observă degajare de gaz de culoare brun-roșcată (NO₂), când reacția este practic terminată. Produsul de reacție solid, a fost purificat prin refluxare în amestec acetonă-apă. După filtrare și spălare cu acetonă, combinația complexă a fost uscată în exicator peste P₂O₅ până la masă constantă. Randamentul reacției de sinteză este de peste 75%.

Observație: Datorită exotermicității reacției dintre 1,2-propandiol și azotați de metal(II), pentru un raport mic între volumul soluției și înălțimea stratului de reacție, respectiv pentru un regim neadecvat de încălzire se poate obține un amestec de produse de reacție foarte greu de identificat.

Co(OH)L(H₂O) · 0,25H₂O - pulbere cristalină brun-roșcat; solubilă în soluții de acizi tari și amoniac concentrat; insolubilă în apă, etanol, acetonă, cloroform, benzen, eter.

Ni(OH)L(H₂O) · 0,25H₂O - pulbere verde deschis, solubilă în soluții de acizi tari și amoniac concentrat; insolubilă în apă, etanol, acetonă, cloroform, benzen, eter.

Cu(OH)L(H₂O) - pulbere verde închis solubilă în soluții de acizi tari și amoniac concentrat și insolubilă în apă, etanol, acetonă, cloroform, benzen, eter.

Analiza elementală a combinațiilor complexe obținute este prezentată în tabelul 1.

Identificarea ligandului organic: Combinațiile complexe obținute în condițiile prezentate, au fost tratate cu cantitatea minimă de soluție concentrată de acid clorhidric, până la solubilizarea acestora. Soluția astfel obținută, a fost diluată cu apă distilată în raport de 1 : 10 și trecută pe o coloană cu cationit în forma R-H. Coloana a fost eluată cu apă distilată (de 3 ori volumul coloanei). Soluția rezultată a fost apoi liofilizată obținându-se un lichid siropos (la temperatura camerei), limpede, slab gălbui, higroscopic, care a fost identificat ca fiind acidul lactic racemic (L) prin: reacții specifice (reacția haloformă, reacția de complexare cu FeCl₃, reacția cu azotat de ceriu(IV) și amoniu [13,32,33]), măsurarea constantelor fizice și spectrometrie de masă.

C₃H₆O₃ p.t._{ex} = 17,5 °C, p.t._{lit.} = 18°C [33]; indicele de refracție n_D²⁰_{ex} = 1,43911, n_D²⁰_{lit.} = 1,43915 [14]. **EI-MS** (70eV), m/z = 79 ([M-H]⁺)

Rezultate și discuții

Investigații preliminare privind reacțiile de oxidare a 1,2-propandiolului cu azotați de metal (II)

Pentru a obține informații cu privire la desfășurarea reacțiilor redox dintre 1,2-PG și azotați metalici s-a recurs la metodele analizei termice și spectroscopie IR. Comportarea termică a unor soluții apoase de compoziție determinată (pentru diverse rapoarte molare diol : azotat) s-a urmărit, cu ajutorul analizei termice diferențiale. Soluțiile, plasate pe creuzete de platină tip taler, au fost încălzite în atmosferă statică de aer, în intervalul de temperaturi 20-500°C, cu o viteză de încălzire de 5°C min⁻¹, utilizând ca material de referință Al₂O₃. Rezultatele privind comportarea termică a unei soluții apoase de

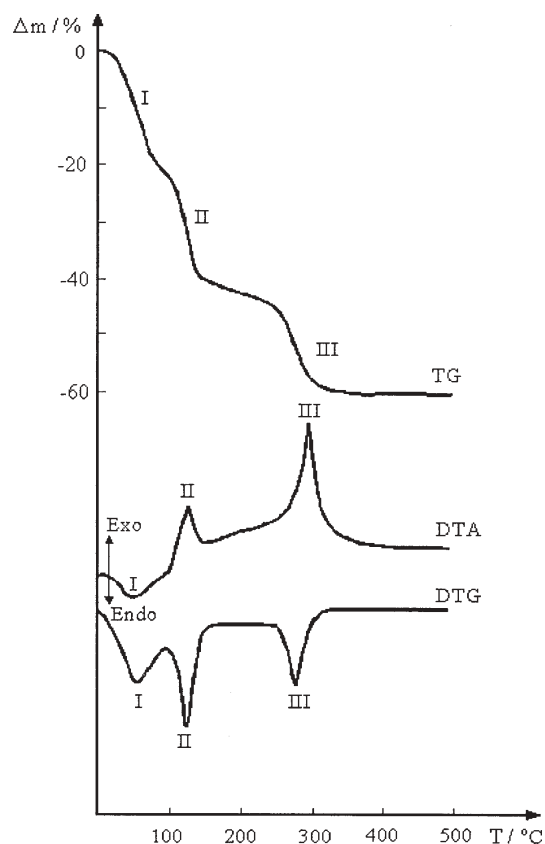


Fig. 1. Curbele termoanalitice pentru sistemul Ni(NO₃)₂ · 6H₂O - 1,2-propandiol - H₂O

Ni(NO₃)₂ · 6H₂O și 1,2-propandiol, în raport molar de 2:3 sunt prezentate în figura 1.

Analiza curbelor termoanalitice conduce la următoarele constatări:

- existența unui proces endoterm, corespunzător pierderii parțiale a apei (procesul I);

- la temperatura de ~ 130 °C se înregistrează un maxim pronunțat care este atribuit reacției de oxidare a diolului și formare a complexului (procesul II). Formarea complexului are loc practic în intervalul de temperatură 100-150°C, când pe curba TG și DTG se constată o pierdere de masă corespunzătoare eliminării de NO (NO + 1/2 O₂ → NO₂), odată cu obținerea combinației complexe.

- pe curba DTA se înregistrează un efect net puternic exoterm, cu maximum la 300°C (III), însoțit de o pierdere de masă care se datorează arderii ligandului, cu descompunerea complexului, după care masa rămâne constantă pe intervalul 350- 500°C.

Informații similare s-au obținut și în cazul reacțiilor dintre 1,2-propandiol și alți azotați metalici.

Din analiza evoluției curbelor DTA se constată că la temperaturi cuprinse între 100 și 130°C (în funcție de partenerii de reacție) se înregistrează un maxim pronunțat care este atribuit reacției redox dintre diol și NO₂, oxidarea diolului de către dioxidul de azot în aceste condiții fiind exclusă [15,16]. De menționat că un efect exoterm similar nu se înregistrează la analiza termică, în condiții asemănătoare

Tabelul 2
TEMPERATURI DE DECLANARE, t_1° , t_2° DE FINALIZARE, t_2° , A REACȚIEI REDOX DINTRE
1,2-PROPANDIOL (1,2-PG) α AZOTAȚII DE METAL(II)

Acvocation	pKa	t_1°	t_2°	Conditii de lucru
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	12,20	135	155	raport molar 1,2-PG : $\text{M}(\text{NO}_3)_2 = 3 : 2$
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	10,64	130	150	atmosferă statică de aer
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	8,00	95	110	viteza de încălzire 5°C min^{-1}

(aceeași concentrație în azotat), a unor soluții apoase de azotați.

S-a constatat de asemenea că maximum se regăsește practic la aceeași temperatură în mediu inert (azot). Existența unui singur maxim la temperaturi mai mici decât temperatura de fierbere a 1,2-propandiolului arată că reacția decurge unitar, rezultând un singur produs de oxidare al acestuia.

S-a demonstrat că temperaturile de declanșare și finalizare a reacțiilor de oxidare a 1,2-propandiolului, simultan cu generarea compușilor coordinativi, sunt cu atât mai scăzute cu cât concentrația ionilor H_3O^+ (rezultă prin hidroliza acvacionului de $\text{M}(\text{II})$ sau prin adăugarea de acid) este mai mare [17,26].

Având în vedere faptul că acvacionii $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ și $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sunt acizi de tărie apropiată ($\text{pK}_a > 10,00$), valorile temperaturilor de declanșare a reacției redox pentru sistemele $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - 1,2\text{PG} - \text{H}_2\text{O}$ respectiv $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - 1,2\text{PG} - \text{H}_2\text{O}$ nu prezintă diferențe semnificative.

Declanșarea reacției redox la o temperatură mult mai scăzută în cazul sistemului $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - 1,2\text{PG} - \text{H}_2\text{O}$ este în acord cu faptul că acvacionul $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ($\text{pK}_a = 8,00$) este un acid mai tare.

Datele cuprinse în tabelul 2 ilustrează dependența dintre aciditatea acvacionului și temperatura de declanșare respectiv de finalizare a procesului redox dintre 1,2-propandiol (1,2-PG) și ionul NO_3^- .

Evoluția reacției dintre 1,2-PG și azotații de metal(II) s-a urmărit și prin spectroscopie IR. În acest sens s-au înregistrat spectre IR atât pentru probe prelevate pe parcursul sintezei cât și pentru compușii coordinativi izolați.

În cazul combinațiilor complexe care conțin liganzi organici, pentru a stabili modul de coordonare al anionului azotat se pot folosi numai benzile de combinare din domeniul $1700-1800\text{ cm}^{-1}$. Prezența unei singure benzi în acest domeniu arată că ionul NO_3^- nu este coordinat (ligand) ci ion liber [12, 27].

În figura 2 sunt redate spectrele IR (domeniul $1900 - 700\text{ cm}^{-1}$) ale produsului reacției incomplete dintre 1,2-propandiol și azotat de nichel, respectiv hidroxolactatului $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$ sintetizat în condițiile prezentate în partea experimentală.

Analiza spectrelor IR ale probelor prelevate pe parcursul sintezei ne-a condus la următoarele constatări [24,25,28,29]:

- prezența ionului NO_3^- (banda din domeniul $820 - 830\text{ cm}^{-1}$ (ν_2) și o singură bandă în domeniul $1700-1800\text{ cm}^{-1}$, dovadă că acesta se găsește liber (necoordinat)). Pe măsură ce reacția avansează, cele două benzi descresc în intensitate, ca o dovadă că acesta se consumă în reacție [28].

- apariția și creșterea în intensitate a unei benzi în regiunea $1580-1650\text{ cm}^{-1}$ care este atribuită vibrației $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ [29]. Apariția și creșterea în intensitate a benzii din acest domeniu pe parcursul desfășurării reacției confirmă formarea unei combinații complexe ce conține

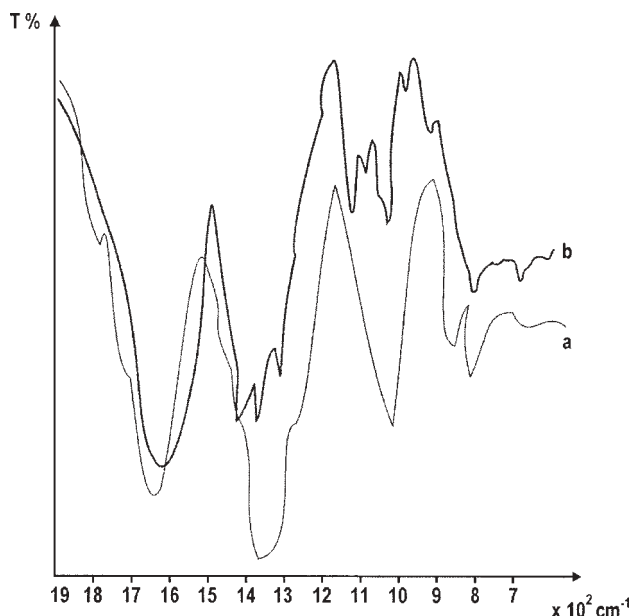


Fig. 2. Spectrele IR ($1900 - 700\text{ cm}^{-1}$) pentru: a) produsul de reacție incompletă dintre 1,2-propandiol și azotat de nichel (II); b) hidroxolactatul de Ni(II) - $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$

anionul unui acid carboxilic, produs de oxidare in situ a diolului [22].

Se poate afirma, pe baza acestor constatări, că produsul reacției incomplete conține atât compusul coordinativ având ca ligand anionul lactat cât și o combinație complexă în care ca liganzi pot funcționa diolul și apa, ionul NO_3^- nefiind coordinat, $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{PG})_y](\text{NO}_3)_z$ [30].

De menționat că spectrul IR al produsului de sinteză nu prezintă benzile caracteristice ionului NO_3^- , dovadă că el s-a consumat integral în reacție. Absența sa a fost confirmată și prin analize chimice.

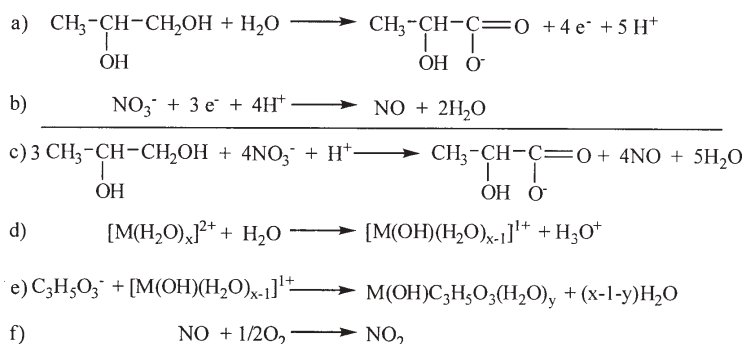
De asemenea, consumarea practic totală a azotatului metallic în cursul reacției de obținere a compusului coordinativ s-a pus în evidență și prin determinări analitice [23-25]. Faptul că oxidarea 1,2-PG la acidul lactic decurge cu un randament bun oferă o posibilitate originală de sinteză a acestuia, coordinat ca anion lactat în compușii coordinativi sintetizați.

Compuși coordinativi homopolinucleari obișnuiți prin reacția 1,2-propandiolului cu azotați de metal(II)

Pe baza datelor furnizate de analiza termică și spectroscopia IR s-au stabilit condițiile optime de reacție ce permit oxidarea de către azotații de metal(II) a 1,2-PG la acidul lactic racemic, fără scindarea legăturilor C-C. Combinațiile sintetizate sunt solide stabile în condiții obișnuite, practic insolubile în apă și solvenți organici (v. partea experimentală). În soluții concentrate de acid clorhidric și acid sulfuric se dizolvă greu, fiind descompuse prin protonarea ligandului. În soluții concentrate de amoniac se dizolvă cu formarea aminocomplexelor de

M(II). Această comportare pledează pentru o structură polimeră. Compuții solizi izolați au fost caracterizați și prin spectre electronice de reflexie, măsurători magnetice și difracție de raze X, sugerând structuri polinucleare ce corespund următoarelor formule: $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$, $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, unde L este anionul lactat [23-25,31] confirmând o dată în plus rezultatele prezentate anterior [24, 25, 34].

Oxidarea selectivă a funcțiunii alcoolice primare în prezența celei secundare poate fi atribuită accesibilității mai mari a grupării hidroxilice poziționate pe atomul de carbon primar în raport cu agentul oxidant cu generarea selectivă a anionului lactat [23,24]. Reacțiile redox dintre 1,2-PG și azotați de metal(II) sunt redată pe etape (cupluri redox) în următoarea succesiune de reacții:

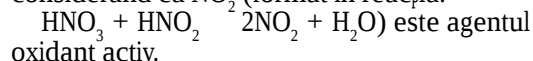


Ionii H_3O^+ (H^+) rezultați la hidroliza acvacationului de M(II) - procesul (d) - potențiază caracterul oxidant al anionului azotat (procesul (c)). S-a constatat că în anumite sinteze este necesară o mărire a concentrației acestora, funcție de natura M(II). De menționat că deși reacția de oxidare a 1,2-propandiolului este lentă, coordinarea in situ, a anionului lactat de către cationul M(II), determină deplasarea echilibrului (c) în sensul oxidării diolului, cu generarea hidroxolactatului $\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{yH}_2\text{O}$ (formula de compoziție).

Mecanismul reacției de oxidare a 1,2-propandiolului la acid lactic

În literatura de specialitate, reacția de oxidare cu acid azotic și / sau azotați este prezentată diferit, natura substratului organic, a concentrației soluției de acid azotic, a prezenței acidului azotos (sau azotitului), determinând un anumit mecanism al transformării. Specii oxidante active sunt considerate, după caz, HNO_3 , HNO_2 , N_2O_4 , NO_2 , N_2O_3 , NO , NO^+ .

Ogata și colaboratorii [35-37] studiind reacția de oxidare a alcoolilor la acizi organici cu soluții de acid azotic de diferite concentrații propun un mecanism radicalic, considerând că NO_2 (format în reacția:



În 1971, Strojny și colaboratorii [17], studiind reacția de oxidare a 2-metoxietanolului la acidmetoxiacetic cu soluție de acid azotic, propun un mecanism ionic, considerând ionul nitrozoni, NO^+ , ca agent oxidant activ.

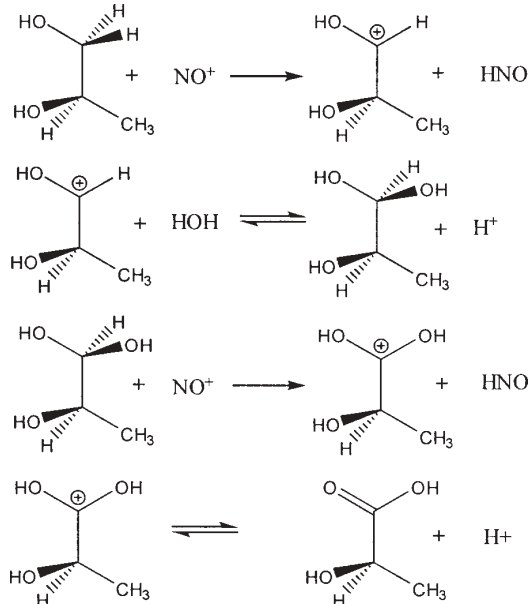
NO^+ se formează în reacția NO (produsul reducerii acidului azotic în reacția cu substratul organic) cu HNO_3 :



Un astfel de mecanism este mult mai plauzibil, cu atât mai mult cu cât NO_2 disproporționează redox în soluție

apocă formând NO_3^- și NO . De menționat că Ogata revine ulterior [8b], admițând că în soluție apocă agentul oxidant activ este NO^+ .

În condițiile de reacție prezentate în partea experimentală, reducerea acidului azotic și / sau azotatului are loc până la NO . Specia electrofila NO^+ generată conform reacției descrise de echilibrul (2) sugerează următorul mecanism de oxidare al 1,2-PG prin intermediari ioni carboniu:



Confirmarea acestui mecanism s-a făcut prin adaus, în sistemul de reacție, a unei mici cantități de NaNO_2 , când s-a constatat că viteza de reacție crește considerabil. Acidul azotos, format prin protonarea NO_2 , generează rapid agentul oxidant activ NO^+ , (NaNO_2 are rol de inițiator).

De menționat că oxidarea 1,2-propandiolului la acid lactic este favorizată de coordinarea acestuia (în formă deprotonată, ca anion lactat) la cationii metalici, cu precipitarea compușilor coordinativi.

Concluzii

Studiul reacțiilor dintre 1,2-propandiol și azotați unor metale ai caror aquacationi au caracter acid a permis obținerea unor compuși coordinativi homopolinucleari conținând ca ligand anionul lactat. Compuși coordinativi homopolinucleari sintetizați, având compoziția $[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$, $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (L este anionul lactat, $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COO}^-$), au servit la izolarea acidului lactic, caracterizat prin măsurarea constantelor fizice și prin reacții specifice. Oxidarea 1,2-propandiolului la acid lactic decurge după un mecanism ionic, cu formarea ca intermediari a unor ioni carboniu, agentul oxidant activ fiind ionul nitrozoni, NO^+ . Oxidarea are loc in situ, simultan cu coordinarea produsului de oxidare de către generatorul de complex, M(II), ceea ce duce la deplasarea echilibrului în sensul oxidării, respectiv al formării compusului coordinativ polinuclear. Datorita accesibilității reactanților, a simplității modului de lucru și a ușurinței izolării acidului lactic racemic din combinațiile complexe obținute metoda poate constitui o alternativă la sinteza acestui acid.

Mulțumiri: Autorii doresc să-și exprime întreaga grațitudine Dr.Chim.Rodica Morar și Dr.chim.Petru Budrugaec pentru sprijinul dezinteresat în realizarea acestei lucrări.

Bibliografie

1. PRATI, L., ROSSI, M., J. Catal., **176**, 1998, p. 552
2. PORTA, F., PRATI, L., ROSSI, M., COLUCCIA, S., MATRA, G., Catal. Today, **61**, 2000, p. 165
3. CARRETIN, S., MCMORN, P., JOHNSTON, P., GRIFFIN, K., HUTCHINGS, G.J., Chem. Commun., 2002, p. 696
4. FEDOROV, B.S., GOLOVINA, N.I., ARAKCHEEVA, V.V., BARINOVA, L.S., TROFIMOVA, R.F., et al. Bull. Russ. Acad. Sci. Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.), **41**: **3**, 1992, p. 522
5. MEHTA, G., UMA, R., Indian Journal of Chemistry - Section B Organic and Medicinal Chemistry, **38**:**10**, 1999, p. 1154.
6. CHATERGI, A.C., MUKHORGEC, S.Z., Z. Phys. Chem., 1965, p. 288
7. WILHERG, K.B., SCHÄFER, H., J. Am. Chem. Soc., **91**, 1969, p. 933
8. OGATA, Y., „Oxidation in organic chemistry, part C”, ed. W.S. Trahanovsky, Academic press, New York, 1978, p. 295.
9. STEFANESCU, M., SASCA, V., BIRZESCU, M., CRISAN, D., MRACEC, M – Rev. Chim. (Bucureşti), **40**, nr. 8, 1989, p. 788
10. BENCZE, L., KOHAN, J., Acta Chim. Hung., **113**, 2, 1983, p. 183
11. KNETSCH, D., GROENEVELD, W.L., Rec. Trav. Chim., **92**, 1973, p. 885
12. BÎRZESCU, M., Teză de doctorat, Bucureşti, 1998
13. *** Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 1988 Electronic Release.
14. *** Dictionary of organic compounds, vol. 2, p. 493, London, 1946
15. SENGUPTA, K.K., KHAMRUI, D.K., MUKHERJEE, D. C., Indian J. Chem., **13**, 1975, p. 348?
16. BHATIA, I., BANERJI, K. K., J. Chem. Soc. Perkin Trans., **10**, 2, ? 1983, p. 1577
17. STROJNY, E.J., IWAMASA, R.T., FREVEL, L.K., J. Am. Chem. Soc. **93**, 1971, p. 1171
18. a) SHRIVER, D.F., ATKINS, P.W., LANGFORD, C.H., Chimie Anorganică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1998, p. 515; b) BRETHERRICK, L., J. Chem. Educ., **66**, A, 1989, p. 220
19. LONGSTAFFE, J.V.L., SINGER, K., J. Chem. Soc., 1954, p. 2610
20. HUGO, P., MAUSER, H., J. Chem. Ing. Tech., **55**, 1983, p. 984
21. YOTERS, Y., Mehanizmi Okislenia Organiceskih Soedinenii, Izd. Mir, Moskva, 1966
22. BÎRZESCU, M., NICULESCU, M., ^aTEFĂNESCU M., VASZILCSIN, N., Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timiºoara, **40**, 1995, p. 54
23. NICULESCU, M., VASZILCSIN, N., MAGDA, A., MEDELEANU, M., Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timiºoara, **43**, 1998, p. 145
24. NICULESCU, M., VASZILCSIN, N., MUNTEAN, C., DAVIDESCU, C.M., BIRZESCU, M., Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timisoara, **44**, 1998, p. 123
25. NICULESCU, M., VASZILCSIN, N., BIRZESCU, M., BUDRUGEAC, P., SEGAL, E., J. Therm. Anal. Cal., **65**, 2001, p. 881
26. BÎRZESCU, M., ^aTEFĂNESCU, M., BREZEANU, M., ANDRUH, M., Al III-lea Congres Naţional de chimie, Bucureşti, 1988, p. 46
27. ANTTI, B. M., Acta. Chem. Scand., **27**, 1973, p. 3513
28. MANEVA, M., PETROFF, N., PANKOVA, M., J. Thermal Anal., **36**, 1990, p. 577
29. NAKAMOTO, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5th Ed., Nakamoto, K., John Wiley & Sons, New York, 1997, p. 59
30. a) KNETSCH, D., GROENEVELD, W.L., Inorg. Chim. Acta, **7**, 81, 1973; b) KNETSCH, D., Diols as ligands, Rijk - University, Leiden, 1976
31. NICULESCU, M., Teză de doctorat, Timiºoara, 2004
32. a) RALPH L. SHRINER, CHRISTINE K. F. HERMANN, TERENCE C. MORRILL, The Systematic Identification of Organic Compounds, Seventh Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998, p. 213 – 225, 264-265, 270, 304 – 313; b) AVRAMOV – IVRIC, M., LÉGER, J. M., BEDEN, B., HAHN, F., LAMY, C., J. of Electroanalytical Chemistry, **351**, 1993, p. 285
33. SÂNDULESCU, D. (coordonator), Manualul inginerului chimist, **2**, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1973, p. 820
34. NICULESCU, M., KELLENBERGER, A., DUMITRU, R., MUREŞAN, L.C., VASZILCSIN, N., BÎRZESCU, M., Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timisoara, **47**, 1, 2002, p. 61
35. OGATA, Y., SAWAKI, Y., MATSUNAGA, F., TEZUKA, H., Tetrahedron, **22**, 1966, p. 2655
36. OGATA, Y., TEZUKA, H., SAWAKI, Y., Tetrahedron, **23**, 1967, p. 1007
37. OGATA, Y., SAWAKI, Y., J. Amer. Chem. Soc., **88**, 1966, p. 5832

Intrat în redacţie: 14.02.2007

