

Cromogeni azometinici derivați ai 2-(4-aminobenzensulfonil)-etanolului

VALENTIN RĂDÎBOIU*, LUMINIȚA WAGNER, ALINA RĂDÎBOIU, PETREA ARDELEANU, VIOLETA PURCAR, VIORICA AMĂRIUȚEI

Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Chimie și Petrochimie-ICECHIM, Splaiul Independenței, Nr. 202, 060021, București, România

The article presents experimental data regarding some chromogenes obtained by condensation of 4-(β-hydroxy-ethanesulfonyl)-phenylamine with different aromatic aldehydes. Reaction products were purified and characterized by means of elemental analysis, UV-VIS, IR, ¹H-RMN and ¹³C-RMN spectroscopy. Structure-property relationship in the azomethine derivatives are discussed with respect to the structure and nature of the substituents.

Keywords: 2-(4-amino-benzenesulphonyl)-ethanol, azomethines, sol-gel

Bazele Schiff sunt compuși intens studiați în primul rând datorită proprietăților deosebite legate de activitatea biologică, dar mai recent au fost investigați și pentru aplicații care exploatează proprietățile optice neliniare sau în dispozitive de tip senzor [1-3].

Obiectivul cercetărilor efectuate a fost de a sintetiza cromogeni azometinici derivați ai 4-(β-hidroxietilsulfonil)-fenilaminei pentru grefare prin procese sol-gel în rețele anorganice de tip oxidic prin intermediul unor agenți de ancorare bifuncționali de tipul alchiltrialcoxisilanilor.

Tautomeria fotocromică ceto-enolică caracteristică bazelor Schiff derivate de la 2-hidroxialdehide aromatice, având starea cis-enolică cu legătură de hidrogen intramoleculară [4] conduce la posibile aplicații ale acestora în dispozitive comutatoare optice având ca avantaje rezistența fotochimică mare la un număr mare de cicluri [5,6] și reacție de transfer rapidă [7].

Principala problemă care ar trebui rezolvată este legată de stabilitatea termică scăzută a unor astfel de compuși, precum și conducerea reacției reversibile în funcție de aplicație. O abordare utilă pentru rezolvarea acestor probleme o constituie funcționalizarea acestora [8] pentru împiedicarea sterică și rigidizarea în structuri ordonate, împachetate, având drept consecință posibilitatea modelării reacției reversibile.

Partea experimentală

Prezenta lucrare ilustrează datele experimentale referitoare la sinteza și caracterizarea a 5 noi compuși organici (fig.1) cu structură azometinică sintetizați prin condensarea 2-(4-aminobenzensulfonil)-etanolului cu diferite aldehide aromatice, cum ar fi: 2-hidroxibenzaldehida, 2-hidroxinaftaldehida, acid 4-formil-3-hidroxinaftalen-2-carboxilic, 4-acetamidobenzaldehida sau N,N-dietilaminobenzaldehida.

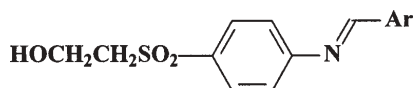


Fig. 1. Formula de structură a derivaților azometinici

Procedeu general de obținere a bazelor Schiff

Se dizolvă prin încălzire la 90-95°C și sub agitare, în 50 mL acid acetic 96% 0,02 moli amină aromatică (4,02 g 2-

(4-aminobenzensulfonil)-etanol). Peste soluția astfel formată se adaugă în timp de 15 min sub agitare și la o temperatură de 50-60°C o soluție obținută prin dizolvarea unei cantități de 0,02 moli aldehydă aromatică (1-formil-2-hidroxibenzene, 1-formil-2-hidroxinaftalină, acid 4-formil-3-hidroxinaftalen-2-carboxilic, 4-acetamidobenzaldehidă, N,N-dietilaminobenzaldehidă) în 50 mL acid acetic. După terminarea adăugării soluției de aldehydă, se încălzește masa de reacție la 105-108°C, cu menținere la această temperatură timp de 10-12 h când precipită compuși monoazometinici. Masa de reacție se răcește la temperatura camerei, iar suspensia rezultată se filtrează și se spală pe filtru cu 50 mL acid acetic, urmată de spălare în porții cu 200 mL apă până la pH 6,5. Produsele izolate se usucă la 50-70°C și se micronizează corespunzător. Produsele brute se purifică prin recristalizare dintr-un amestec de acetona și alcool etilic (1:1 vol).

Randamentele pentru compușii sintetizați, precum și condițiile specifice de lucru sunt prezentate în tabelul 1.

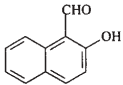
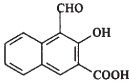
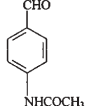
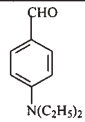
Substanțele purificate au fost supuse analizei elementale. Determinările au fost făcute cu un analizor Carlo-Erba M 1106, iar conținutul în sulf prin combustie Schoniger. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 3 și sunt în bună concordanță cu cele calculate teoretic. Spectrele de absorbție în domeniul UV-VIS au fost efectuate pe soluții în etanol de concentrații 10⁻⁴ molar, termostătate la 25 ± 0,5°C, în cuve rectangulare de cuarț, cu o grosime a stratului de 1 cm, pe un spectrometru UV-VIS-NIR Jasco V 570 (rezultatele și condițiile de lucru fiind cele din tabelul 4), iar spectrele în domeniul infraroșu au fost înregistrate pe probe în pastilă de bromură de potasiu, pe un spectrometru FT-IR BRUKER TENSOR 37 (rezultatele și condițiile de lucru fiind cele din tabelul 5); spectrele ¹H și ¹³C-RMN au fost înregistrate pe un spectrometru BRUKER AVANCE 400 MHz, la temperatura de 25°C (rezultatele și condițiile de lucru fiind cele din tabelele 6 și 7).

Studiul experimental pentru obținerea compușilor azometinici a vizat stabilirea parametrilor optimi de reacție ce asigură o transformare relativ totală a reactanților în derivat azometinic, cu viteză maximă.

Concentrația celor două componente în masa de reacție: amina aromatică și aldehyda aromatică, stabilite în urma experimentărilor s-a situat în limitele 1 - 8%,

* email: vraditoiu@icechim.ro

Tabelul 1
CONDIȚIILE DE LUCRU PENTRU OBTINEREA DERIVAȚILOR MONOAZOMETINICI

Nr. compus	Componenta carbonilică (ArCHO)	Cantitate ArCHO (g)	Cantitate acid acetic (g)	Temperatura de reacție (°C)	Timp de reacție (ore)	Randament (%)
1		2,44	52,5	105	11	97
2		3,44	105	105	10	94
3		4,32	105	108	12	92
4		3,26	105	106,5	11	95
5		3,54	105	108	10	90

respectiv 2 - 5%. Rezultatele cele mai bune au fost obținute la o concentrație masică a aminei în masa de reacție cuprinsă între 3,54 la 6,81%.

În cazul aldehidelor aromatice, concentrația optimă a acestora în masa de reacție a fost de 2,9 - 4,07%. La concentrații mai mari, viteza de condensare este încetinită datorită precipitării premature a derivaților azometinici, ceea ce conduce la produse impurificate și la prelungirea timpului de condensare.

Alegerea tipului solventului ține seama de faptul că reacția este catalizată de acizi, din reacție se elimină apă, iar pH-ul la care condensarea decurge cu viteză maximă este o funcție de constanta de bazicitate a aminei. În cazul utilizării N,N-dimetilformamidei drept solvent, produsele obținute sunt solubile în masa de reacție și trebuie precipitate prin amestecare cu apă, procedeu care conduce la impurificarea produselor finite cu materii prime aflate în exces sau cu produse secundare de reacție. Reacțiile desfășurate în alcooli alifatici inferiori (metanol, etanol), care permit o solubilizare convenabilă a materiilor prime și o izolare ușoară a produselor obținute, necesită utilizarea unui catalizator acid și atingerea unor temperaturi maxime de 68-78°C care nu permit desfășurarea reacției de condensare în condiții optime (conversii și timpi de reacție). Folosirea drept mediu de reacție a acidului acetic, permite atingerea unei temperaturi suficiente pentru realizarea în condiții optime a reacției de condensare și catalizează și reacția de adiție.

Raportul molar amină : aldehydă stabilit ca fiind convenabil desfășurării reacției a fost de 1:1 în condițiile utilizării acidului acetic ca mediu de reacție și a realizării unor conversii mari (99%).

Modul de adăugare a reactanților influențează decisiv desfășurarea reacției. Se preferă ca amina să se introducă prima în mediul de reacție și după dizolvarea ei la 90-95°C

în acid acetic din cauze care țin de solubilitatea acestuia în solventul ales și numai după aceea să se adauge aldehida aromatică solubilizată la 50-60°C în același solvent, excepție făcând 1-formil-2-hidroxibenzenu care este lichid.

Timpul pentru terminarea reacției a fost stabilit la 10 - 12 ore în funcție de aldehyda utilizată, astfel încât în final, cantitatea de aldehydă, respectiv amină nereacționate să fie de 0,1-0,2% față de masa de reacție (control cromatografic) corespunzător unei conversii de min.99%.

În urma studiului de sinteză efectuat au fost sintetizați 5 derivați monoazometinici randamentele globale optime situându-se între limitele 90 -97%.

Puritatea compușilor azometinici sintetizați și controlul pe parcursul sintezei s-a efectuat prin cromatografie pe strat subțire, în acest sens pentru fiecare compus în parte stabilindu-se fazele fixe și mobile și determinându-se metoda de dezvoltare specifică.

S-a stabilit ca metodă de separare optimă, metoda ascendentă pe plăci de sticlă având ca fază staționară Silicagel G 60 (Merck) și utilizând ca fază mobilă amestecul n-propanol : n-butanol : acetat de etil : apă în raport 2 : 4 : 1 : 3 (v/v). Solubilizarea probelor s-a realizat în alcool etilic p.a. la o concentrație de 0,2%, iar aplicarea soluțiilor de analizat s-a făcut la nivelul de 3 mL. După migrare, folia cromatografică se usucă la aer 15 min, iar identificarea spoturilor separate se face prin expunere la lumină ultravioletă și vizualizarea spoturilor fluorescente. Valorile R_f pentru toți compușii studiați sunt prezentate tabelat.

Obținerea compușilor unitari reclamă separarea amestecurilor obținute prin cromatografie pe coloană utilizând ca fază staționară Silicagel 60G Merck sau Celuloză Merck, iar ca faze mobile același amestecuri utilizate la cromatografia pe strat subțire.

Tabelul 2
VALORILE R_f PENTRU DERIVAȚII AZOMETINICI

Nr. compus	1	2	3	4	5
R_f	0,92	0,93	0,78	0,95	0,88
Vizualizare	uv	uv	uv	uv	uv
Culoare spot	fluorescență galben-verzuie	fluorescență galben-verzuie	fluorescență verde-gălbui	fluorescență albastruie	fluorescență albastruie

Tabelul 3
REZULTATELE ANALIZEI ELEMENTALE

Nr. compus	Formula brută	Masa moleculară	Analiza elementală (%)							
			C		H		N		S	
			Calculat	Găsit	Calculat	Găsit	Calculat	Găsit	Calculat	Găsit
1	C ₁₅ H ₁₅ NO ₄ S	305,35	59,00	58,87	4,95	4,75	4,59	4,38	10,50	10,71
2	C ₁₉ H ₁₇ NO ₄ S	355,41	64,21	63,85	4,82	4,70	3,94	3,80	9,02	9,28
3	C ₂₀ H ₁₇ NO ₆ S	399,42	60,14	59,93	4,29	4,03	3,51	3,34	8,03	8,23
4	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₄ S	346,4	58,95	58,44	5,24	5,06	8,09	7,91	9,26	9,49
5	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₃ S	360,47	63,31	63,04	6,71	6,52	7,77	7,55	8,89	9,05

Tabelul 4
REZULTATELE SPECTROSCOPIEI DE ABSORBȚIE UV-VIS (ETANOL)

Nr. compus C= 1 x 10 ⁻⁴ (mol/l)	λ(nm)	ε	lgε
1	345	1798	3,255
	264	19656	4,294
2	464	1642	3,215
	443	1727	3,237
	364,5	2756	3,440
	316,5	3775	3,577
	262	8910	3,950
	223	18391	4,265
3	372,5	4818	3,683
	323	3419	3,534
	umăr 300,5	6225	3,794
	umăr 287,5	10323	4,014
	umăr 268,5	15813	4,199
	253,5	19202	4,283
	242,5	19313	4,286
4	292,5	2936	3,468
	276	3519	3,546
	umăr 223,5	1625	3,210
5	350	2957	3,471
	262,5	25718	4,410

În urma efectuării analizei elementale pe produsele purificate prin metoda stabilită anterior, s-a constatat o bună concordanță între valorile obținute experimental și cele calculate teoretic (tabelul 3).

Compuții 1-5 sunt azometine cu grupă donoare de electroni (fenolică sau aminică) în restul aldehidic și grupă acceptoare de electroni (sulfona) în restul aminic, astfel că moleculele sunt polarizate încadrându-se în categoria cromogenilor de tip donator-acceptor. În spectrele de absorbție în domeniul vizibil ale bazelor Schiff, nu au fost observate benzi distincte corespunzătoare unor tranziții n-π*, ele fiind suprapuse cu benzi corespunzătoare unor tranziții π-π*. Prezența mai multor maxime de absorbție în domeniul vizibil se datorează și tautomeriei. Pierderea planarității moleculelor cu structură azometinică provine din răsucirea în jurul legăturii dintre atomul de azot și restul aril, cauzată de punerea în situația de conjugare a perechii de electroni neparticipanți ai atomului de azot cu electronii π ai nucleului aromatic. Răsucirea în jurul acestei legături rupe sistemul conjugat în două sisteme π care interacționează slab.

După cum se poate observa în cazul compusului 1 care are drept componentă carbonilică aldehida salicilică, în spectrul de absorbție UV-VIS se remarcă prezența unui singur maxim de absorbție situat la o lungime de undă mică λ_{max} = 345 nm, în timp ce compusul 2 care are drept componentă carbonilică 1-formil-2-hidroxinaftalină în spectru se regăsesc două maxime de absorbție situate la λ_{max} = 443 nm, respectiv λ_{max} = 464 nm. Fără de primul compus se remarcă deplasarea batocromă a maximelor de absorbție din cauza prezenței în structură a

componentei cu nucleu naftalenic. Cele două maxime de absorbție sugerează existența în soluție a unui echilibru tautomer enoliminic-cetoenaminic.

În cazul compușilor 4 și 5 derivați de la componente aldehidice cu resturi amino substituie, se observă că în cazul substituiri la atomul de azot cu un rest atrăgător de electroni (acetil) maximul de absorbție din domeniul vizibil se deplasează hipsocrom, în timp ce în cazul compusului 5 (N-dialchilat) maximul de absorbție se deplasează batocrom λ_{max} = 350 nm, față de compusul 1 (λ_{max} = 345 nm).

În ceea ce privește spectrele de absorbție în domeniul infraroșu efectuate în pastilă de bromură de potasiu pentru compuși sintetizați pot fi identificate benzile caracteristice elementelor structurale de bază ale acestor compuși.

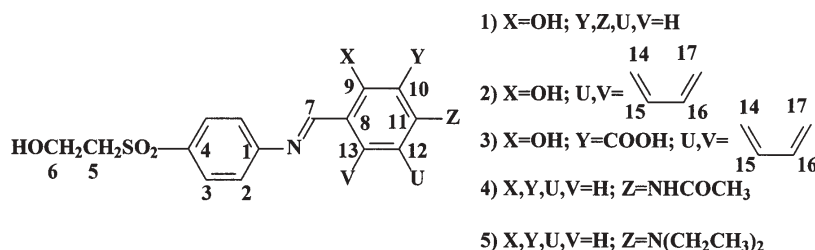
Din cauza prezenței grupei amino și în același timp a grupei hidroxil apar benzi largi corespunzătoare vibrației de întindere a grupei hidroxil (ν_{OH}) care se suprapun cu benzile vibrațiilor de întindere ale grupei amino și cu benzile vibrației de valență a atomilor de hidrogen aromatici, benzile apărute fiind situate la 3446-3253 cm⁻¹.

Se remarcă în cazul compusului 4 prezența unei vibrații de valență caracteristică grupei carbonil din restul acetilamino foarte intensă situată la 1674 cm⁻¹.

În cazul compusului 3 banda largă și foarte intensă situată la 1654 cm⁻¹ corespunde suprapunerii benzilor vibrațiilor scheletului inelelor aromatice izolate și condensate cu vibrația de întindere a grupei azometinice și vibrația grupei carbonil din restul carboxilic, confirmând prin poziție (număr de undă scăzut) și implicarea acesteia

Tabelul 5
REZULTATELE SPECTROMETRIEI DE ABSORBȚIE IR

Nr. compus	Frecvențe caracteristice (cm ⁻¹) și intensități
1	3353fi, 1719fi, 1695fi, 1617fi, 1590fi, 1523fi, 1402i, 1366m, 1319fi, 1286i, 1249fi, 1142fi, 1075m, 1006m, 986s, 955s, 910s, 851s, 828m, 739i, 683m, 593m, 562m, 521m, 465m, 418m
2	3253fi, 1627i, 1591i, 1504i, 1415fi, 1318m, 1094fi, 986m, 964m, 914m, 887m, 822m, 786m, 705m, 615fi, 402m
3	3446i, 1654fi, 1627fi, 1593i, 1551m, 1507m, 1457fi, 1374m, 1292i, 1200i, 1133fi, 1092i, 1013m, 941s, 897s, 840m, 738fi, 649s, 600m, 567s, 457m
4	3260fi, 1674i, 1594fi, 1537fi, 1415fi, 1321m, 1092fi, 987s, 919s, 831m, 705s, 614fi
5	3352fi, 1719fi, 1694fi, 1590fi, 1524fi, 1402i, 1366i, 1319fi, 1286i, 1250fi, 1142fi, 1074m, 1031m, 1005m, 851m, 827s, 738i, 683m, 593i, 561i, 521m, 464m, 401m



Schema 1. Localizarea atomilor pentru spectrele ¹H și ¹³C-RMN

Tabelul 6
REZULTATELE SPECTROMETRIEI ¹H-RMN

Nr. compus	¹ H-RMN ((CD ₃) ₂ SO) – (ppm)
1	H-2 = 7,72; H-3 = 7,81; H-5 = 3,48; H-6 = 3,71; H-7 = 7,96; H-10=6,67; H-11 = 7,47; H-12=7,03; H-13 = 7,62; OH _{alif.} = 4,25
2	H-2 = 7,75; H-3 = 7,83; H-5 = 3,36; H-6 = 3,75; H-7 = 7,97; H-10=6,98; H-11 = 8,12; H-14=7,22; H-15 = 7,58; H-16=7,41; H-17=7,85; OH _{alif.} = 4,26
3	H-2 = 7,89; H-3 = 8,08; H-5 = 3,26; H-6 = 3,63; H-7 = 8,44; COOH= 10,73; OH _{alif.} = 4,14; H-11 = 8,64; H-14=7,47; H-15= 7,34; H-16=7,19; H-17 = 7,83; H-14 = 6,78; H-15 = 6,83; H-16 = 7,84
4	H-2=7,47; H-3=7,84; H-5=3,43; H-6=3,64; H-7=7,81; H-9=7,78; H-10=7,40; OH _{alif.} =4,24; NHCO=9,87; CH ₃ =2,10
5	H-2=7,46; H-3=7,65; H-5=3,45; H-6=3,66; H-7=7,83; H-9=6,75; H-10=6,66; H-14=3,44; H-15=1,12; OH _{alif.} =4,24

Tabelul 7
REZULTATELE SPECTROMETRIEI ¹³C-RMN

Nr. compus	¹³ C-RMN ((CD ₃) ₂ SO) – (ppm)
1	C-1 = 144,18; C-2 = 124,10; C-3 = 129,23; C-4 = 133,14; C-5 = 57,89; C-6 = 54,57; C-7 = 165,68; C-8 = 112,89; C-9 = 153,21; C-10 = 118,86; C-11 = 129,88; C-12 = 122,38; C-13 = 129,11;
2	C-1 = 156,27; C-2 = 123,65; C-3 = 128,71; C-4 = 137,45; C-5 = 57,61; C-6 = 54,24; C-7 = 164,74; C-8 = 113,45; C-9 = 154,11; C-10 = 118,44; C-11 = 133,17; C-12 = 128,65; C-13 = 126,44; C-14 = 123,89; C-15 = 123,13; C-16 = 120,74; C-17 = 128,67;
3	C-1 = 155,46; C-2 = 124,54; C-3 = 128,99; C-4 = 139,86; C-5 = 58,41; C-6 = 55,39; C-7 = 165,49; C-8 = 113,04; C-9 = 153,60; C-10 = 120,73; C-11 = 130,33; C-12 = 129,80; C-13 = 125,50; C-14 = 124,95; C-15 = 123,45; C-16 = 126,94; C-17 = 136,33; C-18 = 172,59
4	C-1 = 157,24; C-2 = 122,85; C-3 = 126,81; C-4 = 138,11; C-5 = 57,84; C-6 = 54,78; C-7 = 164,83; C-8 = 125,83; C-9 = C-13 = 129,45; C-10 = C-12 = 119,62; C-11 = 140,71; C-14 = 169,09; C-15 = 20,18;
5	C-1 = 158,21; C-2 = 118,85; C-3 = 128,64; C-4 = 133,14; C-5 = 57,78; C-6 = 54,22; C-7 = 169,52; C-8 = 110,77; C-9 = C-13 = 129,22; C-10 = C-12 = 114,75; C-11 = 144,16; C-14 = 44,18; C-15 = 12,45;

într-o legătură de hidrogen intramoleculară cu grupa hidroxil adiacentă.

Banda foarte intensă situată în zona 1092-1142 cm⁻¹ și prezentă în spectrele IR ale compușilor rezultă prin suprapunerea mai multor vibrații, contribuția majoritară fiind dată de vibrația de valență simetrică a grupelor sulfonă, în timp ce la 1319-1374 cm⁻¹, se situează vibrațiile asimetrice. Benzile caracteristice vibrației de deformare în afara planului (γ_{CH}) și dependente de tipul de substituție se situează la 730-739 cm⁻¹. Pentru compușii cu grupe

fenolice se remarcă vibrația legăturii fenolice (ν_{C-OH}) situată la 1200-1249 cm⁻¹.

Protonii corespunzători atomilor de carbon din restul aminic se regăsesc la o valoare a deplasării δ=7,46-8,08 ppm, ca dubleți bine conturați și intenși, iar protonii grupei hidroxietilsulfonă (H-5) la o valoare δ = 3,26-3,48 ppm, respectiv (H-6) δ=3,63-3,75 ppm ca tripleți caracteristici.

Mai trebuie menționat faptul că în cazul tuturor compușilor studiați, protonul azometinic se află situat, ca singlet bine definit, la o valoare a deplasării chimice δ = 7,81-8,44 ppm.

Semnalele ^{13}C -RMN au fost atribuite prin experimente de decuplare, rezultatele obținute confirmând aceste atribuiri.

Astfel, pentru compusul 3, semnalul corespunzător atomului de carbon aparținând grupării carboxil se regăsește la o valoare a deplasării situată la $\delta = 172,59$ ppm.

Pentru compușii 1-3, atomul de carbon (C-9) implicat în legătură cu grupa hidroxil adiacentă grupei azometinice, în funcție de poziția echilibrului tautomer enoliminocetoenaminic, se regăsește la o valoare a deplasării $\delta = 153,21\text{-}154,11$ ppm, cu atât mai mare cu cât echilibrul tautomer este mai deplasat spre forma cetoenaminică, în timp ce atomul de carbon (C-7) al grupei azometinice se regăsește la o valoare a deplasării $\delta = 164,74\text{-}165,68$ ppm.

Pentru toți compușii studiați grupa etilsulfonă are atomii de carbon situați la o valoare a deplasării $\delta = 54,22\text{-}55,39$ ppm pentru C-6, respectiv $\delta = 57,61\text{-}58,41$ ppm pentru C-5.

Concluzii

Au fost sintetizați cinci coloranți azometinici cu grupe funcționale capabile de a forma complecși cu metale tranziționale, doi compuși având și funcțiuni amino alchilate pentru optică neliniară.

Pentru toți compușii au fost stabilite condițiile de sinteză și au fost elaborate metode pentru separare și purificare, inclusiv prin cromatografie pe strat subțire.

A fost realizată analiza structurală a compușilor sintetizați (analiză elementală, spectrometrie UV-VIS, IR, RMN) care confirmă structurile sintetizate.

Compușii vor fi studiați din punct de vedere structural și morfologic și după înglobarea acestora în matrici polimerice organice sau anorganice, continuându-se studiul noilor materiale hibride obținute.

Sprijin financiar: Studiul a fost realizat în cadrul proiectului CEEX 251/2006 – AMCSIT Politehnica

Bibliografie

1. MOHR, G.J., WERNER, T., WOLFBEIS, O.S., *Dyes and Pigments*, **24**, 1994, p.223
2. MOHR, G.J., WOLFBEIS, O.S., *Anal. Chim. Acta*, **292**, 1994, p.41
3. CAROFIGLIO, T., FREGONESE, C., MOHR, G.J., RASTRELLI, F., TONELLATO, U., *Tetrahedron*, **62**, 2006, p.1502
4. HADJODIS, E., *J. Photochem.*, **17**, 1981, p.355
5. ANDRES, R.V., MANIKOVSKI, D.M., *Appl. Opt.*, **7**, 1968, p.1179
6. DURR, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 1989, p.413
7. BECKER, R.S., LENOBLE, C., ZEIN, A., *J. Phys. Chem.*, **91**, 1987, p.3509
8. SAITO, S., KAWAMURA, S., KINA, K., MURAO, Y., TSUTSUI, T., *J. Amer. Chem. Soc.*, **110**, 1988, p.509

Întrât în redacție: 15.12.2006

