

ETUDE SUR LA RECONNAISSANCE DES ANIONS PAR DES METHODES SPECTRALES

Ramona WEISZ¹, Cristina-Andreea AMARANDEI²,
Eleonora- Mihaela UNGUREANU³, Liviu BIRZAN⁴

Scopul acestei lucrări este punerea în evidență a unui efect de complexare al ligandului azulenlic perclorat de 2,6-di(tien-2-il)-4-(azulen-1-il)-piriliu asupra anionilor HSO_4^- , NO_3^- , H_2PO_4^- , Br^- și I^- în vederea recunoașterii lor moleculare prin metode spectrale. Testele s-au realizat în soluție de acetonitril. S-a observat evoluția spectrelor receptorului în prezența adausurilor din acești anioni și s-au obținut curbele de calibrare spectrală.

The purpose of this work is to evidence by spectral methods the complexation effect of the azulenlic ligand perchlorate de 2,6-di(tien-2-yl)-4-(azulen-1-yl)-pyrilium upon the anions HSO_4^- , NO_3^- , H_2PO_4^- , Br^- and I^- , in view of their molecular recognition. The tests have been performed in acetonitrile solutions. The evolution of the ligand absorption spectra during the anions addition has been examined and spectral calibration curves have been obtained.

Le but de ce travail est de mettre en évidence par des méthodes spectrales l'effet de complexation du ligand azulénique perchlorate de 2,6-di(tien-2-yl)-4-(azulène-1-yl)-pyrilium sur les anions HSO_4^- , NO_3^- , H_2PO_4^- , Br^- et I^- , en vue de leur reconnaissance moléculaire. Les testes ont été faites en solution d'acétonitrile. A été observée l'évolution des spectres du ligand en présence des anions et on a obtenu les courbes de calibration spectrales.

Keywords: 2,6-di(tien-2-yl)-4-(azulene-1-yl)-pyrilium perchlorate, spectral recognition, HSO_4^- , NO_3^- , H_2PO_4^- , Br^- , I^- .

1. Introduction

La chimie de la reconnaissance des anions a débuté à la fin des années '60, dans la période où Pedersen a rapporté la synthèse et les propriétés de coordination des éthers couronne et Lehn a publié les premières considérations sur

¹ PhD student, Department of Applied Chemistry and Electrochemistry, University POLITEHNICA of Bucharest, Romania

² Master student, Department of Applied Chemistry and Electrochemistry, University POLITEHNICA of Bucharest, Romania

³ Prof., Department of Applied Chemistry and Electrochemistry, University POLITEHNICA of Bucharest, Romania, e-mail: em_ungureanu2000@yahoo.com

⁴ Researcher, Institute of Organic Chemistry "Costin D. Nenitescu", of the Romanian Academy, Bucharest, Romania

la chimie de coordination des cations avec des cryptants. Dans les années '70, la chimie de coordination des métaux de groupes 1 et 2 et des cations d'ammonium a attiré un intérêt spécial. La reconnaissance des cations est bien connue maintenant et représente un domaine de la chimie supramoléculaire. En contraste, la chimie de coordination des anions a reçu peu d'attention (avec quelques exceptions) et seulement dans les dernières décades des efforts se sont manifesté des efforts pour les problèmes inhérents liés à la coordination des anions [1].

Les anions sont présents dans tous les systèmes biologiques. Celles-ci portent l'information génétique (DNA est un polyanion) et la majorité des substrats enzymatiques et les co-facteurs sont anioniques. Les anions, de même, jouent un rôle important en médecine et dans la catalyse. Simultanément les anions polluants sont associés avec l'eutrophisation des eaux (due à l'utilisation excessive des fertilisants contenant des phosphates [2]) et avec l'apparition des maladies cancérogènes (causées par les métabolites de nitrates [3]).

Les anions sont sensibles aux modifications de pH (étant protonés aux valeurs diminuées de pH en perdant leur charge négative), ainsi que les récepteurs doivent fonctionner dans le domaine de pH de l'anion cible.

La conception des ligands pour les anions est une provocation pour la science parce que les anions sont plus grand en volume que les cations isoélectriques, comme on peut observer dans le Tableau 1 [4], qui présente une comparaison du rayon r de plusieurs cations et anions isoélectriques.

Tableau 1

Comparaison des rayons r des cations et anions isoélectriques

Cation	r [Å]	Anion	r [Å]
Na ⁺	1.16	F ⁻	1.19
K ⁺	1.52	Cl ⁻	1.67
Rb ⁺	1.66	Br ⁻	1.82
Cs ⁺	1.81	I ⁻	2.06

Les effets de solvant peuvent jouer un rôle très important pour le contrôle de la force de liaison de l'anion et pour la sélectivité de l'anion. Les interactions électrostatiques généralement dominent dans la solvation de l'anion et les solvants hydroxyliques peuvent particulièrement former des liaisons fortes avec les anions. Un récepteur potentiel pour les anions doit, donc, concurrencer effectivement avec le milieu de solvant dans lequel a lieu la reconnaissance des anions.

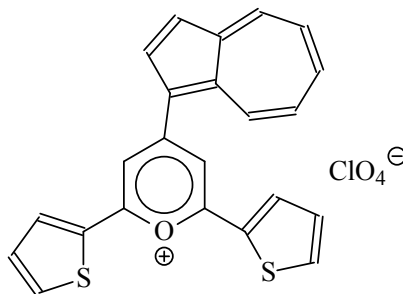
Les espèces anioniques présentent un domaine ample de géométries : sphérique (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻), linéaire (N₃⁻, CN⁻, SCN⁻, OH⁻), plan trigonale (CO₃²⁻, NO₃⁻), tétraédrique (PO₄³⁻, VO₄³⁻, SO₄²⁻, MoO₄²⁻, SeO₄²⁻, MnO₄⁻), octaédrique

($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$), ou ils peuvent avoir des formes complexes (double spirale pour l'ADN).

La reconnaissance moléculaire électrochimique des anions est un domaine de recherche dans l'expansion situé à l'interface entre l'électrochimie et la chimie supramoléculaire [5,6]. Pour la détection électrochimique de la formation des complexes récepteur- anion peuvent être utilisés trois stratégies: 1) l'extraction de l'espèce cible portant une charge électrique dans une membrane à l'aide d'un hôte non-électroactive et la détection du potentiel résulté de la membrane (électrode ion-sélectif, capteur potentiométrique), 2) la détection d'une perturbation de courant/potentiel d'une propriété redox de l' hôte pour former le complexe et 3) la conception d'une électrode modifiée à base d'une matrice redox active et contenant un site pour la liaison sélective de l'anion [7].

Le but de ce travail a été de mettre en évidence l'effet de complexation du ligand azulénique perchlorate de 2,6-di(tien-2-yl)-4-(azulène-1-yl)-pyrilium (**L**) sur les anions par des méthodes spectrales en vue de leur reconnaissance par des méthodes électrochimiques. Ce travail fait partie d'une étude électrochimique complexe sur les azulenes [8, 9].

Le test de la reconnaissance des anions par des méthodes spectrales est une première approche en vue de leur reconnaissance électrochimique.



L

2. Partie expérimentale

La reconnaissance spectrale des anions avec le ligand azulénique perchlorate de 2,6-di(tien-2-yl)-4-(azulène-1-yl)-pyrilium (**L**) a été réalisé dans un milieu homogène en enregistrant les spectres du ligand en présence d'anions dans des solutions d'acétonitrile (CH_3CN). Les anions testés ont été: sulfate acide (HSO_4^-), nitrate (NO_3^-), dihydrogénophosphate (H_2PO_4^-), bromure (Br^-) et iodure (I^-) qui ont été ajoutés sous forme de sels de tétrabutylammonium dans une solution de composé azulénique (0.06mM) en CH_3CN . L'effet des ajouts des anions a été mis en évidence par le changement des paramètres spectrales.

Les réactifs utilisés ont été de pureté analytique. L'acétonitrile (99.9%) et les sels de tétrabutylammonium : l'iodure de tétrabutylammonium (TBAI), le bromure de tétrabutylammonium (TBABr), le sulfate acide de tétrabutylammonium (TBAHSO₄), le phosphate de tétrabutylammonium (TBAH₂PO₄), l'azotate de tétrabutylammonium (TBANO₃) ont été de provenance FLUKA et ont été utilisés sans purification supplémentaire.

Le perchlorate de 2,6-di(tien-2-yl)-4-(azulen-1-yl)-pyrilium a été obtenu par des réactions spécifiques de condensation et il a été caractérisé par l'analyse élémentaire, spectroscopie ¹H-RMN, ¹³C-RMN, UV-VIS [10].

Les solutions stock (0,06mole/L) de TBAI, TBABr, TBAHSO₄, TBAH₂PO₄, TBANO₃ ont été obtenus à partir des sels anhydres dans CH₃CN. Les ajouts (d'ordre de quelques μ L) correspondant aux nombres croissants d'équivalents d'anions ont été faits directement dans la cuve (3 mL) contenant le ligand dans CH₃CN (sous agitation) avec une micro seringue Hamilton. Les spectres ont été enregistrés dans le domaine UV-VIS (800-200nm).

Les spectres UV-Vis ont été déterminés avec un spectrophotomètre JASCO V-670, en cuves Hellma fabriquées en quartz Suprasil, avec une longueur optique de 10.00 mm. Les mesures de pH ont été réalisées avec le pH-mètre INOLAB pH 720.

3. Résultats et discussion

Le ligand azulénique perchlorate de 2,6-di(tien-2-yl)-4-(azulene-1-yl)-pyrilium (L) présente dans le domaine visible deux bandes intenses à $\lambda_1 = 538\text{nm}$, $\lambda_2 = 453\text{nm}$, ainsi qu'une bande faible à $\lambda_3 = 376\text{nm}$ et dans le domaine UV deux bandes intenses à $\lambda_4 = 298\text{nm}$, $\lambda_5 = 238\text{nm}$. L'influence des ajouts de différents anions sur les spectres UV-Vis du ligand est présenté dans les figures suivantes.

3.1. H₂PO₄⁻

Les ajouts de H₂PO₄⁻ conduisent à une variation importante du spectre initial au cours des ajouts. Figure 1a indique une décroissance des bandes de 535, 451 et 376nm. Simultanément on voit l'apparition d'une nouvelle bande à 265nm. On constate aussi l'apparition de 2 points isosbestiques à 313 et 329nm.

La dépendance de l'absorbance à 535 et 451nm en fonction du numéro de l'équivalents ajouté (Fig. 1b), indique l'intervention d'une réaction chimique qui a lieu avec la perte de chromophore. Cette réaction est plus probablement la dégradation du complexe. La bande de 265nm est due aux produits de décomposition (l'ajout des anions H₂PO₄⁻ dans l'acétonitrile ne produit aucune influence sur cette bande, mais seulement une croissance des signaux UV autour de 200nm). Le plus probablement a lieu la décomposition du noyau pyrilique qui entraîne la décomposition de l'azulène. La réaction de décomposition a été

observée aussi dans d'autres réactions chimiques des azulènes conduisant aux phtalates (produits des réactions d'isomérisation et d'oxydation).

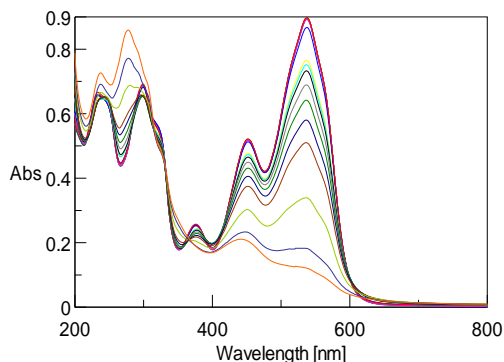


Fig. 1a. Spectres de la solution de ligand L avec des ajouts de TBAH_2PO_4 correspondant à: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 3,0; 4,0 et 5,0 équivalents, respectivement (d'en haut en bas à 535nm et d'en bas en haut à 265nm)

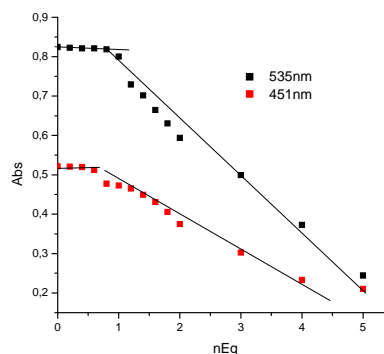


Fig. 1b. Variation de l'absorbance à 535nm (en noir) et à 451nm (en rouge) avec le nombre d'équivalents de TBAH_2PO_4

Les résultats spectrales concordent avec les résultats obtenus par voie électrochimique dans lesquelles on a observé la formation des précipités aux ajouts d'ions H_2PO_4^- supérieurs à 1 équivalent dans les solutions du ligand dans l'électrolyte support (0.1M TBAP, CH_3CN). Au cours des ajouts d'ions H_2PO_4^- dans les solutions électrolytiques du ligand le phénomène de précipitation a été mis en évidence dans une solution environ 20 fois plus concentrée.

L'étude cinétique (3.6) a indiqué que la réaction de complexation/addition de H_2PO_4^- est une réaction rapide (il n'y a pas une évolution en temps des spectres de la solution de ligand contenant moins d'un équivalent de H_2PO_4^-).

3.2. HSO_4^-

L'ajout de TBAHSO_4 ne produit pas aucune influence sur le spectre dans le domaine visible, mais il conduit à une faible croissance des absorbances entre 297nm et 239nm (Fig. 2a). Pourtant les changements des spectres sont plus importants que ceux dus à l'accumulation des ions HSO_4^- mis en évidence dans l'acétonitrile (Fig. 2b). La dépendance des absorbances fonction du nombre d'équivalents de HSO_4^- ajoutés est linéaire (Fig. 2c) dans ce domaine.

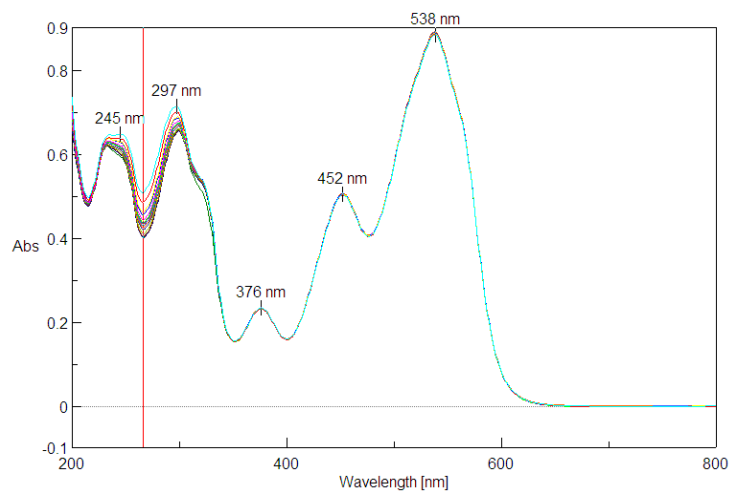


Fig. 2a. Spectres de la solution de ligand L avec des ajouts de TBAHSO₄ correspondant à: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 3,0; 4,0 et 5,0 (d'en bas en haut) équivalents, respectivement

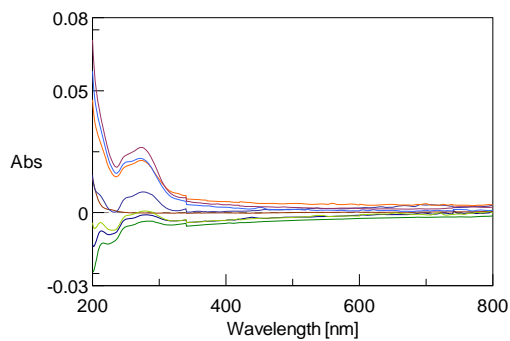


Fig. 2b. Spectres des solutions de TBAHSO₄ en CH₃CN correspondant à: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 3,0; 4,0 et 5,0 équivalents, respectivement (d'en bas en haut)

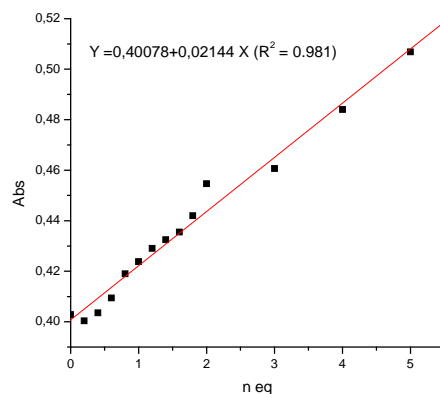


Fig. 2c. Variation des absorbances (de Fig. 2a) à 266nm avec le nombre d'équivalents de TBAHSO₄

3.3. NO₃⁻

Les ajouts de TBANO₃ ne modifient pas le spectre du ligand dans le domaine visible, mais conduisent à une intensification des absorbances dans le domaine UV sous 250nm (Fig. 3a). Cet aspect est due surtout à l'accumulation de TBANO₃ (Fig. 3b). On constate aussi une légère croissance du domaine entre 299 et 267nm. À ces longueurs d'onde les absorbances en fonction du nombre d'équivalents ajouté apparaissent légèrement croissantes jusqu'à 1 équivalent et clairement linéaires après 1 équivalent (Fig. 3c). Dans le domaine UV il n'y a aucune influence des ajouts de NO₃⁻, car l'évolutions des absorbances avec le nombre d'équivalents de TBANO₃ est identique en présence ou en absence de ligand (Fig. 3d).

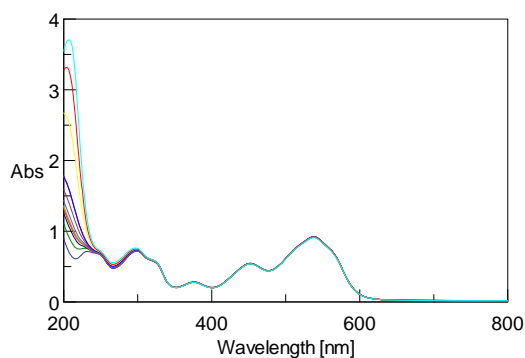


Fig. 3a. Spectres de la solution du ligand L avec des ajouts de TBANO₃ correspondant à: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 3,0; 4,0 et 5,0 équivalents, respectivement (d'en bas en haut)

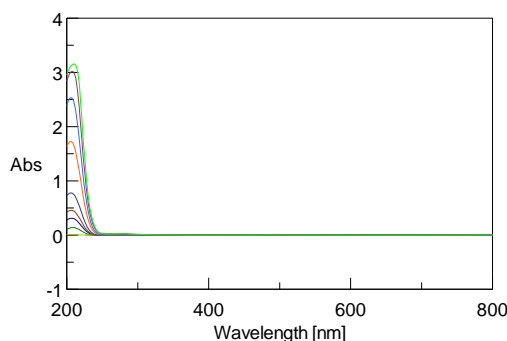


Fig. 3b. Spectres des solutions de TBANO₃ en CH₃CN correspondant à: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 3,0; 4,0 et 5,0 équivalents, respectivement (d'en bas en haut)

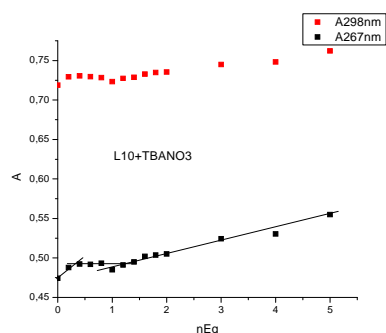


Fig. 3c. Variation des absorbances (de Fig. 3a) à 267nm (en bas) et à 298nm (en haut) avec le nombre d'équivalents de TBANO₃

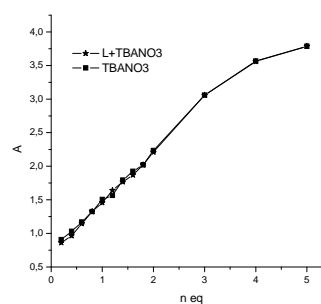


Fig. 3d. Variation des absorbances (de Fig. 3a) à 205nm avec le nombre d'équivalents de TBANO₃ en absence et en présence du ligand

L

3.4. I⁻

Les ajouts d'anion I⁻ sous forme de solution de TBAI dans CH₃CN conduisent à une perturbation du spectre du ligand dans le domaine UV sous 270nm (Fig. 4a). On voit la croissance des deux pics à 246nm et 211.7nm. Ils sont dus à l'accumulation de TBAI, comme il a été mis en évidence en absence du ligand (Fig. 4b). Au cours des ajouts de TBAI in pure CH₃CN la variation de l'absorbance présente deux domaines : linéaire (jusqu'à 2 équivalents) et de palier (après 2 équivalents).

Les ajouts de TBAI ne modifient pas le spectre du ligand dans le domaine visible. Il semble que l'ion d'iodure est inerte vers le sel de pyrilium du ligand. Cet aspect est en concordance avec d'autres études qui montrent que l'ion de I⁻ est inerte envers les sels du pyrilium [11].

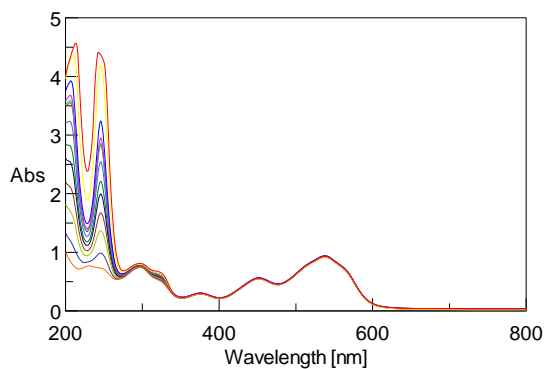


Fig. 4a. Spectres de la solution du ligand **L** avec des ajouts de TBAI correspondant à: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 3,0; 4,0 et 5,0 équivalents, respectivement (d'en bas en haut)

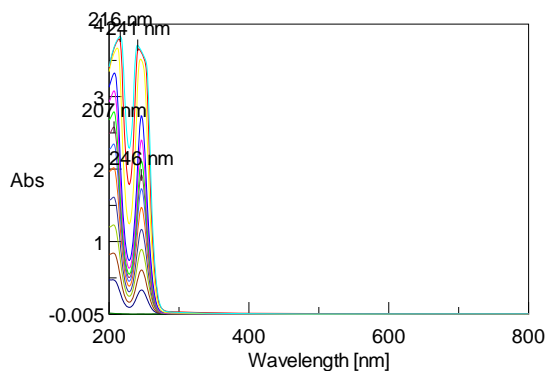


Fig. 4b. Spectres des solutions de TBAI en CH_3CN correspondant à: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 3,0; 4,0 et 5,0 équivalents, respectivement (d'en bas en haut)

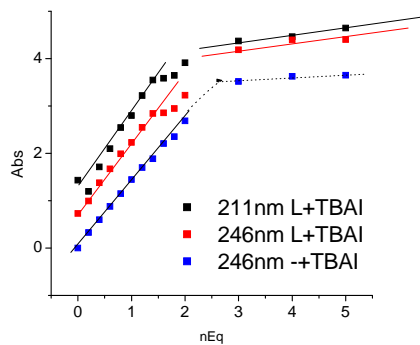


Fig. 4c. Variation des absorbances (de Fig. 4a et 4b) à 211 nm et 246 nm avec le nombre d'équivalents de TBAI en absence (en pointillée) et en présence (ligne continue) du ligand **L**

3.5. Br^-

Au cours des ajouts d'anion Br^- sous forme de solution de TBABr dans CH_3CN on observe que le spectre du ligand ne pas modifié dans le domaine visible. Fort modifications ont observe dans le domaine UV (Fig. 5a). Pourtant, comme dans le cas des ajouts de TBAI et de $TBANO_3$, l'augmentation des deux pics à 217nm et 207nm s'avèrent due à l'accumulation du sel de tetrabutylammonium (Fig. 5b), comme il a été mis en évidence au cours des ajouts de TBABr in pure CH_3CN (où on a observé deux domaines de variation de l'absorbance: linéaire jusqu'à 1 équivalent et de palier après 1 équivalent),

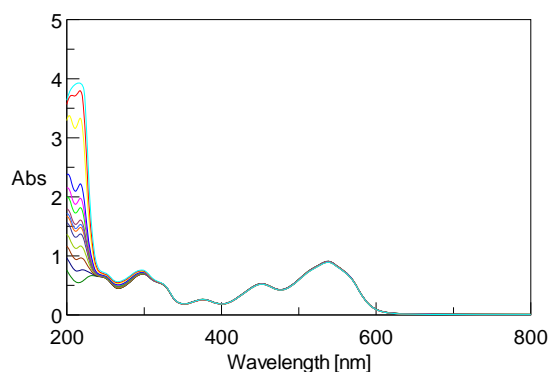


Fig. 5a. Spectres de la solution du ligand L avec des ajouts de TBABr correspondant à: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 3,0; 4,0 et 5,0 équivalents, respectivement (d'en bas en haut)

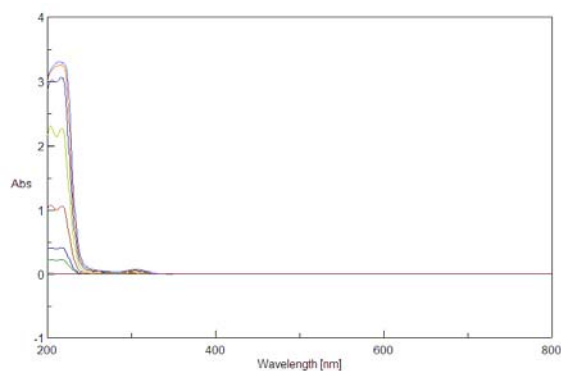


Fig.5b. Spectres des solutions de TBABr en CH_3CN correspondant à: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 3,0; 4,0 et 5,0 équivalents, respectivement (d'en bas en haut)

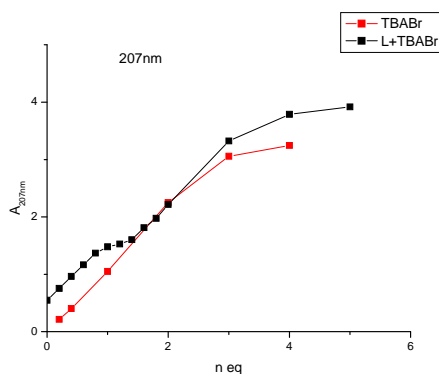


Fig. 5c. Variation de l'absorbance à 207nm avec le nombre d'équivalents de TBABr

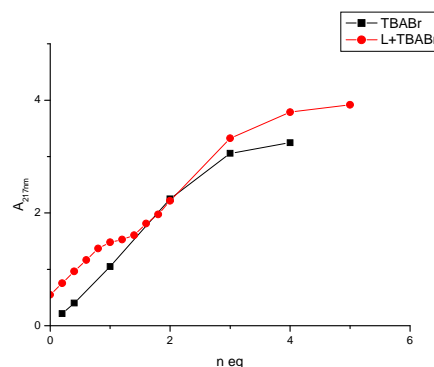


Fig. 5d. Variation de l'absorbance à 217nm avec le nombre d'équivalents de TBABr

3.6. Etude comparative

L'évolution de l'absorbance du récepteur en présence d'ions HSO_4^- , NO_3^- , H_2PO_4^- , Br^- et I^- a montré un comportement différent des ions phosphate en comparaison avec les autres anions investigués. Le spectre du ligand change dans le domaine visible en présence de plus d'un équivalent d'ions H_2PO_4^- . Les autres anions HSO_4^- , NO_3^- , I^- et Br^- sont inertes envers le ligand.

Le ligand considéré est un sel de pyrilium qui n'est pas stable en milieu basique. C'est pourquoi il peut être détruit au cours des ajouts d'anions ayant un caractère faiblement basique. On a mesuré le pH des solutions de sels d'ammonium qui ont été utilisés comme source d'anions. Leur valeurs de pH (en présence d'eau et sous argon - pour éliminer l'influence du CO_2) varient dans l'ordre suivant (différente de celle sans Ar) :



Les valeurs obtenues (respectivement, $4,06 < 4,96 < 5,4 < 5,51 < 5,58 < 5,62$) montrent que le pH n'est pas le seul facteur qui compte dans la réaction de l'anion avec le ligand. Outre le pH élevé, la réaction d'addition-ouverture du cycle est catalysée par la présence d'un système qui puisse transférer un proton d'un substituant à l'oxygène pyrilique après l'addition réversible du nucléophile [12].

Le spectre du ligand commence à changer après l'addition d'un équivalent d'ions H_2PO_4^- . Ce comportement particulier en présence d'ions H_2PO_4^- peut être expliqué par la formation d'un complexe 1:1 ou d'un adduit avec le ligand, suivie par une réaction rapide irréversible de décomposition du cycle de pyrilium (après l'équivalence) qui entraîne la décomposition du chromophore azulénique. Une fois commencée cette réaction ne peut pas être arrêtée ni par l'acidification avec

quelques μL acide perchlorique (HClO_4 70 % aqueuses) d'une solution stock concentrée (0,11M) dans des quantités équimolaires (pour compenser la chute de pH due aux ajouts de H_2PO_4^-). On a constaté que la solution ne revient plus à la couleur initiale (dans une expérience à l'échelle de temps de 1-3 minutes). La réaction de décomposition s'est prouvée irréversible (Fig. 6). Ce résultat montre que la réaction de refermeture du cycle n'est pas possible, comme dans le cas des sels de pyrilium qui ne possèdent pas de noyaux azuléniques. Plutôt que refermer le cycle pyranilique, l'ajout d'acide perchlorique produit des condensations avec formation de polymères alcéniques. Les parties azuléniques se décomposent en vinylazulènes, qui sont instables.

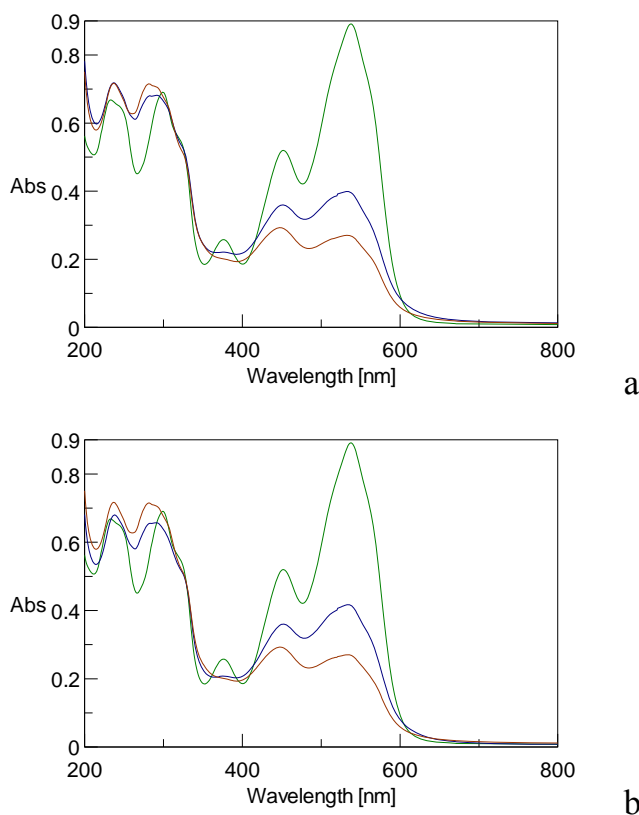


Fig. 6. Spectres successifs des solutions de 0,06 mM ligand L (vert) en acétonitrile, après l'ajout d'un équivalent de TBAH_2PO_4 (bleu) et après l'ajout d'un eq. de HClO_4 70 % (rouge) enregistrés à 1 min (a) et à 3 min (b)

Le spectre du ligand n'est pas affecté par la présence de HClO_4 . Dès que les anions H_2PO_4^- sont ajoutés, le spectre évolue rapidement (Fig. 6a). L'évolution de l'absorbance à 538nm, qui diminue d'une manière exponentielle en temps (Fig.

6b) a permis le calcul de la constante de vitesse de décomposition, du pante du logarithme de l'absorbance vers le temps (fig. 6c) : $k = 0,054\text{min}^{-1}$.

Le spectre du ligand L (0,06mM) a été enregistré 1 minute après l'ajout d'un équivalent de TBAH_2PO_4 (Fig.7). On a suivi ensuite l'évolution de l'absorbance à 538nm en temps qui diminue d'une façon exponentielle (Fig. 8a, 8b).

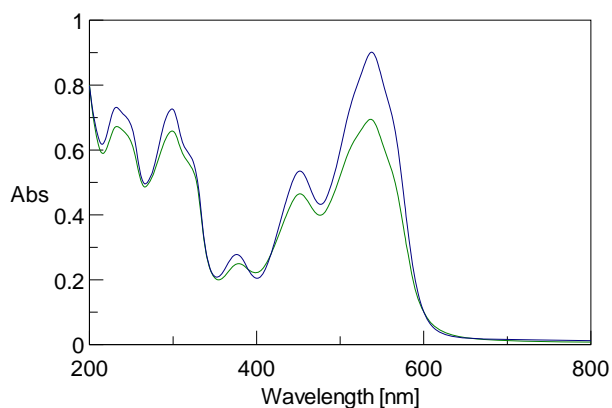


Fig. 7. Spectres de la solution de L (0,06mM, en bleu, courbe supérieure) et 1 min après (en vert, courbe inférieure) l'ajout d'un équivalent de TBAH_2PO_4

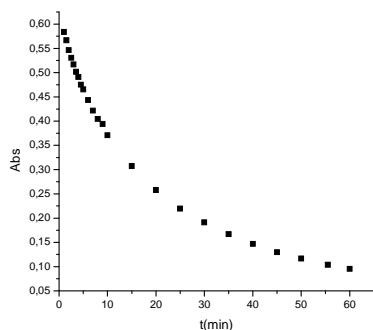


Fig.8a. Variation de l'absorbance à 538nm pour une solution de L (0,06 mM) en présence de 2 équivalents de H_2PO_4^-

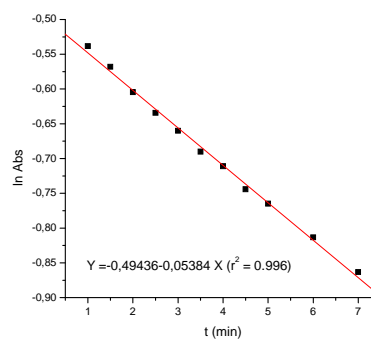


Fig.8b. Dépendance du logarithme d'absorbance à 538nm pour 0,06 mM L en présence d'un équivalent de H_2PO_4^-

4. Conclusions

L'évolution de l'absorbance du ligand perchlorate de 2,6-di(tien-2-yl)-4-(azulène-1-yl)-pyrilium en présence d'ions HSO_4^- , NO_3^- , H_2PO_4^- , Br^- et I^- montre un comportement différent des ions phosphate en comparaison avec les autres anions investigués. L'évolution des spectres montre que les anions HSO_4^- , NO_3^- , I^- et Br^- sont inertes vers le ligand. En présence de H_2PO_4^- il y a la formation d'un complexe 1:1 ou un adduit avec le ligand. Après l'équivalence se produit une réaction rapide irréversible de décomposition du cycle de pyrilium suivie de la décomposition du chromophore azulénique. L'évolution des spectres en présence de H_2PO_4^- peut être utilisée pour réaliser leur détection et leur dosage par l'intermède des diagrammes de calibration spectrale.

REFERENCES

- [1] *A. Bianchi, K. Bowman- James, E. Garcia-Espanã*, Supramolecular Chemistry of Anions, WILEY-VCH, New York, 1997
- [2] *D. W. Christianson, W.N. Lipscomb*, Acc. Chem. Res. 1989, 22, 62
- [3] *J. M. Berg*, Acc. Chem. Res. 1995, 28, 14
- [4] *J.D. Puglisi, L. Chen, A.D. Frankel, J.R. Williamson*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 1993, 90, 3680.
- [5] *F. Hofmeister*, Arch. Exp. Pathol. Pharmacol. 1888, 24, 247
- [6] a) *P.A. Gale*, Coord. Chem. Rev. 2000, 199, 181. b) *P.A. Gale*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2000, 358, 431
- [7]. *O. Reynes, C.Bucher, J.-C. Moutet, G. Royal, E. Saint-Aman, E.-M. Ungureanu*, J. Electroanal. Chem., 2005, 580, 291
- [8]. *E.-M. Ungureanu, A.C. Razus, L. Birzan, M.-S. Cretu, G.-O. Buica*, Electrochim. Acta 2008, 53, 7089
- [9]. *E.-M. Ungureanu, A. Razus, L. Barzan, George Buica, M. Cretu*, University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin, 2005, **vol. 65**, 2, 3-8
- [10]. *A.C. Razus, L. Birzan, M. Cristea, V. Tecuceanu, C. Enache*, Dyes and Pigments, in press
- [11]. *Beatriz Garcia-Acosta, Félix Garcia, Jose Miguel Garcia, Ramón Martínez-Máñez, Félix Sancenón, Noelia San-José, Juan Soto*, Organic Letters 2007 (9), 13, 2429-2432
- [12]. *A. Williams*, J. Am. Chem. Soc. 1971, 93 (11), 2733 ; *G. Doddi, G. Ercolani* J. Am. Chem. Soc. 1984, 106 (23), 7082.