

# Combinatii complexe ale unor metale tranzitionale cu noi tioureide N, N'- disubstituite

RICA BOȘCENCU<sup>1\*</sup>, VERONICA NACEA<sup>1</sup>, CARMEN LIMBAN<sup>1</sup>, ALEXANDRU MISSIR<sup>1</sup>, RADU SOCOTEANU<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universitatea de Medicină și Farmacie "Carol Davila" București, Facultatea de Farmacie, Str. Traian Vuia, Nr.6, 020956, București, România

<sup>2</sup>Academia Română, Institutul de Chimie Fizică „I.G. Murgulescu”, Splaiul Independenței, Nr. 202, 77208, București, România

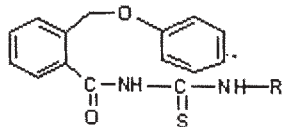
*A series of metal complexes of Ni(II), Cu(II) and Cu(I) have been synthesized with newly prepared biologically active ligands. The structure of the formed copper complexes with N,N'-disubstituted phenyl thiourea ligands was established via physicochemical studies including IR, UV-VIS, ESR spectral measurements.*

*Keywords: thiourea derivatives, copper complexes, nickel complexes*

Combinatiile complexe ale ionilor metalici 3d cu liganzi din clasa tioureidelor N,N'- disubstituite au fost mult studiate în ultimii ani, în special pentru activitatea lor biologică. Astfel, o serie de combinații complexe generate de ionii metalici Cu(II), Ni(II), Co(II) și tioliganzi sunt cunoscute pentru activitatea lor antifungică. Ionii metalici Mn(II) și Cu(II) formează cu derivați de tip N-acil-N'-alchil tioureide combinații complexe cu activitate antitumorală [1-6].

## Partea experimentală

Au fost sintetizate nouă combinații complexe cu ionii metalici Ni(II), Cu(I) și Cu(II) utilizând liganzi din clasa tioureidelor N,N'- disubstituite, care prezintă o formulă structurală de tipul:



unde:

$R = 4\text{-clorfenil}$ ,  $L^1 = N\text{-(2-fenoximetil)-benzoil-N'-(4-clorfenil)-tiourea}$

$R = 3\text{-clorfenil}$ ,  $L^2 = N\text{-(2-fenoximetil)-benzoil-N'-(3-clorfenil)-tiourea}$

$R = 2\text{-clorfenil}$ ,  $L^3 = N\text{-(2-fenoximetil)-benzoil-N'-(2-clorfenil)-tiourea}$

Sintezele liganzilor s-au realizat prin reacția dintre clorura acidului 2-fenoximetilbenzoic, tiocianatul de amoniu și amina corespunzătoare, utilizând ca mediu de reacție acetona anhidră. Purificarea liganzilor s-a realizat prin recristalizare din alcool izopropilic în prezența cărbunelui animal [7]. Liganzii sunt ușor solubili în cloroform și acetonă și solubili la cald în alcool etilic și metilic.

Tioureidele N,N'-disubstituite utilizate ca liganzi au particularități structurale deosebite și capacitate coordinativă mare, consecință a prezenței în structura lor a atomilor donori O, S, N. Astfel, în funcție de natura ionului metalic și condițiile reacției de complexare, aceștia pot genera combinații complexe cu geometrie tetraedrică, octaedrică sau plan-patrată [8-18].

## Sintezele combinațiilor complexe ale Cu(I)

La o soluție fierbinte ce conține 2 mmoli ligand dizolvați în 20 mL alcool metilic se adaugă o soluție de  $\text{CuCl}_2$  (1 mmol  $\text{CuCl}_2$ ) în alcool metilic (15 mL).

Amestecul de reacție se încălzește sub agitare la 60°C, timp de 30 min. Produsul final se filtrează iar cristalele de culoare galbenă obținute, se spală cu alcool metilic, se usucă și se purifică prin recristalizare din cloroform.

Utilizarea excesului de ligand este obligatorie pentru a menține starea de oxidare inferioară a cuprului, proces bazat pe caracterul reducător al liganzilor.

## Sintezele combinațiilor complexe ale Cu(II)

O soluție ce conține 2 mmoli  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dizolvați în ~ 25 mL alcool metilic se adaugă peste soluția ligandului (1 mmol ligand în 20 mL alcool metilic) și se agită la temperatura camerei. Soluția ce conține produsul final se filtrează și se obțin precipitate de culoare verde-kaki, care se spală cu metanol și se usucă în etuvă la 100°C.

Pentru a preveni reducerea ionilor Cu (II) la Cu(I) se lucrează cu un exces de acetat de cupru (raport molar metal:ligand 2:1) și la temperatura camerei.

Compușii obținuți sunt stabili în condiții atmosferice și sunt solubili în cloroform și DMF.

## Sintezele combinațiilor complexe ale Ni(II)

O soluție ce conține 2 mmoli  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dizolvați în ~ 30 mL alcool etilic se adaugă la o soluție etanolică de ligand (4 mmoli ligand dizolvați în 20 mL alcool etilic). Amestecul se încălzește la 60°C sub agitare continuă, timp de o oră. pH-ul acestui amestec se aduce la valoarea ~6 cu ajutorul unei soluții apoase de amoniac. Soluția se colorează în brun-roșcat. Peste aceasta se adaugă aproximativ 50 mL apă distilată iar produsul de culoare bej care se formează este filtrat, spălat repetat cu alcool etilic și uscat.

Combinatiile complexe nou sintetizate au fost analizate prin analiză elementală, spectroscopie în IR, UV-VIS, RPE.

## Determinări fizice

Analiza elementală de C, H și N s-a realizat cu ajutorul unui analizor automat tip Carlo Erba, model L-1108, iar ionul metalic s-a dozat gravimetric și volumetric.

\* (+40) 3180743 / 232

**Tabelul 1**  
 REZULTATELE ANALIZEI ELEMENTALE PENTRU COMBINAȚIILE COMPLEXE ALE Cu(I), Cu(II) ȘI Ni(II),  
 CU NOI TIOUREIDE N,N'-DISUBSTITUITE

Complex	Analiza elementala (%)							
	C		H		N		M	
	Calc.	Exp	Calc.	Exp	Calc.	Exp	Calc.	Exp
$\text{Cu(L}^1\text{)}_3\text{Cl}$	58,69	58,47	3,95	3,98	6,51	6,15	4,92	5,18
$\text{Cu(L}^2\text{)}_3\text{Cl}$	58,69	58,51	3,95	3,94	6,51	6,03	4,92	5,25
$\text{Cu(L}^3\text{)}_3\text{Cl}$	58,69	58,38	3,95	3,97	6,51	6,27	4,92	5,34
$[\text{Cu(L}^1\text{)}_2]$	58,98	59,03	3,74	3,80	6,56	6,18	7,44	7,40
$[\text{Cu(L}^2\text{)}_2]$	58,98	59,08	3,74	3,78	6,56	6,24	7,44	7,38
$[\text{Cu(L}^3\text{)}_2]$	58,98	59,02	3,74	3,82	6,56	6,53	7,44	7,40
$[\text{Ni(L}^1\text{)}_2]$	59,29	59,16	3,76	3,80	6,58	6,52	6,94	6,88
$[\text{Ni(L}^2\text{)}_2]$	59,29	59,12	3,76	3,83	6,58	6,50	6,94	6,90
$[\text{Ni(L}^3\text{)}_2]$	59,29	59,20	3,76	3,93	6,58	6,55	6,94	6,86

**Tabelul 2**  
 ATRIBUIRILE VIBRAȚIILOR CARACTERISTICE DIN SPECTRELE IR ALE TIOUREIDELOR N,N'-DISUBSTITUITE

Vibrația caracteristică	Numărul de undă al benzii IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	$L^1$	$L^2$	$L^3$
$\nu_{\text{NH}}$	3260(m)	3280(m)	3276(m)
	3050(m)	3029(m)	3034(m)
$\nu_{\text{C=O}}$	1668(i)	1673(i)	1675(i)
$\delta_{\text{NH}}$	1560(m)	1585(m)	1581(m)
$\nu_{\text{asNCN}}$	1520(fi)	1522(fi)	1520(fi)
	1475(i)	1495(i)	1495(i)
$\nu_{\text{CN}} + \nu_{\text{CS}}$	1310(m)	1446(m)	1448(m)
$\nu_{\text{asNCN}} + \nu_{\text{CS}}$	1326(m)	1321(m)	1330(i)
$\nu_{\text{CN}}$	1150(m)	1154(i)	1148(i)
$\nu_{\text{CS}}$	885(m)	884(m)	875(m)

Spectrele IR au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrometru cu transformată Fourier, de tip Nicolet Impact 400D FTIR. Substanțele de lucru uscate timp de 24 h la 150°C au fost prelucrate sub formă de pastilă în KBr de puritate spectroscopică, iar domeniul spectral studiat a fost cuprins în intervalul 4000-500 $\text{cm}^{-1}$ .

Spectrele electronice ale combinațiilor complexe nou sintetizate au fost înregistrate în soluție clorofornică cu ajutorul unui spectrometru UV-Vizibil model SPECORD M400 Carl Zeiss Jena.

Spectrele RPE ale combinațiilor complexe nou sintetizate au fost înregistrate în stare solidă la temperatura camerei, cu ajutorul unui spectrometru ART-6 model IFA București, care operează în bandă X (9.01GHz), echipat cu o unitate de modulație a câmpului de 100KHz. Spectrometrul a fost cuplat cu un calculator. Pentru etalonarea câmpului magnetic s-au utilizat Mn(II) în MgO.

### Rezultate și discuții

Rezultatele obținute prin analiza elementală a combinațiilor complexe nou sintetizate sunt redată în tabelul 1.

Analiza comparativă a spectrelor IR ale combinațiilor complexe nou-sintetizate cu cele ale liganzilor corespunzători (sub forma atribuirilor în tabelele 2 și 3) a permis stabilirea atomilor implicați în coordinare.

În spectrele IR ale liganzilor în regiunea spectrală 3020 - 3280  $\text{cm}^{-1}$  apar două benzi de absorbție de intensitate medie care pot fi atribuite frecvențelor de vibrație  $\nu_{\text{NH}}$ .

Benzile de absorbție atribuite frecvenței de vibrație a grupării carbonilice  $\nu_{\text{C=O}}$ , sunt situate în jurul valorii de 1670  $\text{cm}^{-1}$ .

Regiunea spectrală 1475- 1522  $\text{cm}^{-1}$  este caracterizată de prezența a două benzi de absorbție intense care pot fi atribuite frecvenței vibrației de întindere  $\nu_{\text{asNCN}}$ . Benzile de absorbție de intensitate medie poziționate în spectru IR la valori ~1310 - 1450  $\text{cm}^{-1}$  pot fi atribuite unei contribuții mixte a frecvențelor de vibrație  $\nu_{\text{CN}} + \nu_{\text{CS}}$ .

Comportarea spectrală IR a combinațiilor complexe formate de ionii monovalenți ai cuprului cu liganzii de tip tioureide N,N'-disubstituite indică o coordinare mono-dentată a ligandului la ionul metalic, prin intermediul atomului de sulf tiocarbonilic. Acest lucru este confirmat

Complex	Atribuirile vibrațiilor ( $\text{cm}^{-1}$ )						
	$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{CuNCN}}$	$\nu_{\text{NiNCN}^+}$ $\nu_{\text{CS}}$	$\nu_{\text{CN}}$	$\nu_{\text{CS}}$
$\text{Cu(L}^1\text{)}_3\text{Cl}$	3066(m) 3034(m)	1678(i)	1594(i)	1533(fi)	1290(m)	1159(i)	875(m)
$\text{Cu(L}^2\text{)}_3\text{Cl}$	3060(m) 3028(m)	1670(i)	1590(i)	1530(fi)	1298(m)	1152(i)	871(m)
$\text{Cu(L}^3\text{)}_3\text{Cl}$	3050(m) 3037(m)	1672(i)	1595(s)	1529(fi)	1320(m)	1154(i)	870(m)
$[\text{Cu(L}^1\text{)}_2]$	-	1610(m)	-	1515(fi)	1398(m)	1070(s)	870(m)
$[\text{Cu(L}^2\text{)}_2]$	-	1614(m)	-	1513(fi)	1396(m)	1077(s)	874(m)
$[\text{Cu(L}^3\text{)}_2]$	-	1616(m)	-	1510(fi)	1385(m)	1077(s)	872(m)
$[\text{Ni(L}^1\text{)}_2]$	-	1605(m)	-	1575(fi)	1358(m)	1162(m)	876(m)
$[\text{Ni(L}^2\text{)}_2]$	-	1610(m)	-	1579(fi)	1385(m)	1159(m)	870(m)
$[\text{Ni(L}^3\text{)}_2]$	-	1618(m)	-	1586(fi)	1375(m)	1157(m)	875(m)

**Tabelul 3**  
 ATRIBUIRILE VIBRAȚIILOR CARACTERISTICE  
 DIN SPECTRELE IR ALE COMBINAȚIILOR  
 COMPLEXE ALE Cu(I), Cu(II) ȘI Ni(II)

Compus	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	Atribuire tranziții
$\text{L}^1$	248	$\pi \rightarrow \pi^*$
	273	$n \rightarrow \pi^*$
$\text{L}^2$	252	$\pi \rightarrow \pi^*$
	270	$n \rightarrow \pi^*$
$\text{L}^3$	251	$\pi \rightarrow \pi^*$
	279	$n \rightarrow \pi^*$
$\text{Cu(L}^1\text{)}_3\text{Cl}$	255	$\pi \rightarrow \pi^*$
	276	$n \rightarrow \pi^*$
$\text{Cu(L}^2\text{)}_3\text{Cl}$	253	$\pi \rightarrow \pi^*$
	278	$n \rightarrow \pi^*$
$\text{Cu(L}^3\text{)}_3\text{Cl}$	257	$\pi \rightarrow \pi^*$
	280	$n \rightarrow \pi^*$
$[\text{Cu(L}^1\text{)}_2]$	250	$\pi \rightarrow \pi^*$
	280	$n \rightarrow \pi^*$
	425	TTS
	638	d-d
$[\text{Cu(L}^2\text{)}_2]$	254	$\pi \rightarrow \pi^*$
	289	$n \rightarrow \pi^*$
	418	TTS
	628	d-d
$[\text{Cu(L}^3\text{)}_2]$	258	$\pi \rightarrow \pi^*$
	295	$n \rightarrow \pi^*$
	420	TTS
	634	d-d
$[\text{Ni(L}^1\text{)}_2]$	255	$\pi \rightarrow \pi^*$
	276	$n \rightarrow \pi^*$
	380	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$
	512	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$
	610	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$
$[\text{Ni(L}^2\text{)}_2]$	258	$\pi \rightarrow \pi^*$
	275	$n \rightarrow \pi^*$
	383	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$
	518	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$
	622	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$
$[\text{Ni(L}^3\text{)}_2]$	258	$\pi \rightarrow \pi^*$
	278	$n \rightarrow \pi^*$
	388	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$
	515	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$
	617	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$

**Tabelul 4**  
 ATRIBUIREA TRANZIȚIILOR ÎN  
 SPECTRELE ELECTRONICE ALE  
 TIUREIDELOR N,N'-DISUBSTITUITE  
 ȘI COMBINAȚIILOR COMPLEXE CU IONII  
 Cu(I), Cu(II), Ni(II)

de prezența în spectrele IR ale combinațiilor complexe ale Cu(I) a celor două benzi de absorbție atribuite frecvențelor de vibrație  $\nu_{\text{NH}}$  precum și a benzii de absorbție atribuită grupării carbonilice,  $\nu_{\text{C=O}}$ .

Analiza spectrală IR a combinațiilor complexe ale Cu(II) și Ni(II) pune în evidență dispariția celor două benzi corespunzătoare frecvențelor de vibrație  $\nu_{\text{NH}}$  din regiunea spectrală 3020-3280  $\text{cm}^{-1}$ , fapt care sugerează deprotonarea

ligandului în timpul coordinării ionilor divalenți ai cuprului, respectiv ai nichelului.

Deplasarea benzii de absorbție atribuită frecvenței de vibrație  $\nu_{\text{C=O}}$  cu aproximativ 60  $\text{cm}^{-1}$  și diminuarea intensității acesteia confirmă implicarea grupării carbonil în coordinarea ionului Cu(II), respectiv Ni(II).

Modificări spectrale apar și în domeniul 1475-1522  $\text{cm}^{-1}$ , unde se constată prezența unei singure benzi de intensitate

**Tabelul 5**  
PARAMETRII MAGNETICI OBTINUȚI DIN SPECTRELE RPE PENTRU COMPLEXȘII Cu(II)

Combi-nația complexă	T	$g_{II}$	$g_{\perp}$	$g_{iso}$	$A_{\perp}$	$A_{II}$	$A_{iso}$
[Cu(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> ]	293 K	2,158	2,047	2,084	26,9	182,8	78,86
[Cu(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ]	293 K	2,158	2,052	2,087	27,8	183,6	79,73
[Cu(L <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> ]	293 K	2,155	2,048	2,083	27,4	183	79,26

foarte mare și care este ușor deplasată către numere de undă mai mici.

Deplasări către numere de undă mai mari comparativ cu spectrul liganzilor înregistrează și banda atribuită frecvenței  $\nu_{CN}$  ceea ce sugerează o creștere a caracterului de legătură parțial dublă.

Banda de absorbție specifică frecvenței de vibrație  $\nu_{CS}$  se deplasează cu  $\sim 10-15\text{cm}^{-1}$  către numere de undă mai mici în spectrul IR al combinațiilor complexe față de poziția acestora din spectrele IR ale liganzilor.

Acest fapt este pus pe seama coordinării liganzilor și prin intermediul atomilor de sulf tiocarbonilici.

Interpretarea spectrelor IR în cazul combinațiilor complexe cu ionii Ni(II) și Cu(II) demonstrează o comportare de ligand bidentat, prin atomii de sulf tiocarbonilic și oxigen carbonilic, pentru derivații disubstituiți de tiouree.

Rezultatele obținute prin analiza spectrelor electronice ale liganzilor și combinațiilor complexe ale acestora cu ionii metalici Cu(I), Cu(II), Ni(II) sunt redată în tabelul 4.

Analiza spectrală UV a liganzilor pune în evidență existența a două tipuri de tranziții electronice intraligand, tranziții de tip  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\sim 250\text{nm}$ ) și  $n - \pi^*$  ( $270-290\text{nm}$ ).

În spectrele electronice ale complexșilor Cu(I) se regăsesc, la lungimi de undă mai mari, doar cele două benzi prezente și în spectrele liganzilor liberi. Acest lucru confirmă obținerea combinațiilor complexe care conțin ioni de cupru monovalent, deoarece pentru cationii cu configurație  $d^{10}$  teoria câmpului cristalin nu prevede tranziții electronice în domeniul vizibil.

Spectrele electronice ale combinațiilor complexe ale Cu(II) conțin patru benzi de absorbție cu maxime poziționate în regiunea spectrală 250-640nm. Primele două benzi de absorbție pot fi atribuite tranzițiilor intraligand:  $\pi \rightarrow \pi^*$  (250-260nm) și  $n - \pi^*$  (280-300nm) în timp ce următoarele două sunt benzi caracteristice tranzițiilor cu transfer de sarcină ( $\sim 420\text{nm}$ ) respectiv tranzițiilor d-d într-o geometrie plan pătrată ( $\sim 630\text{nm}$ ).

Analiza spectrelor electronice ale combinațiilor complexe formate de ionii Ni(II) cu tioureidele N,N'-disubstituite indică pentru acestea o geometrie plan-pătrată.

Analiza prin RPE a complexșilor Cu(II) a permis confirmarea ipotezei cu privire la structura geometrică de tip plan-pătrat a complexșilor Cu(II).

Valorile parametrilor magnetici obținuți din spectrele RPE ale combinațiilor complexe ale ionilor Cu(II) cu liganzi de tip tioureide N,N'-disubstituite, spectre înregistrate pe pulbere monocristalină la temperatura camerei, sunt prezentate în tabelul 5.

Factorul de scindare  $g_{iso}$  are valori cuprinse între 2,083-2,087 iar constantele de cuplaj hiperfine izotrope ( $A_{iso}$ ) au valori cuprinse în intervalul 69-78G și sunt tipice combinațiilor complexe ale Cu(II) cu simetrie plan-pătrată ( $D_{4h}$ ) [19,20].

## Concluzii

Sinteza și studiul celor nouă combinații complexe ale Ni(II), Cu(I) și Cu(II) cu liganzi din clasa tioureidelor N,N'-disubstituite evidențiază unele aspecte privind capacitatea coordinativă a acestui tip de liganzi și geometriile posibil de adoptat de către aceștia în raport cu ionii metalici coordinați.

Prin corelarea datelor obținute din spectrele UV-VIS și RPE se poate atribui o geometrie de tip plan-pătrat complexșilor Cu(II) și Ni(II). În cazul cationilor Cu(I) liganzii coordonează prin atomul de sulf tiocarbonilic comportându-se ca liganzi monodentați, în timp ce datele spectrale IR confirmă comportarea de liganzi bidentati față de cationii Cu(II), Ni(II).

## Bibliografie

- BLANZ E., FRENCH F., *Cancer Res.*, **28**, 1965, p. 2419
- FRENCH F., BLANZ E., AMARAL D.J., FRENCH D., *J. Med.Chem.*, **13**, 1970, p. 1117
- MOHAPATRA B.B., GURU S., MOHAPATRA B.K., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1977, p. 2291
- ANTHOLINE W., TAKETA F., *J. Inorg. Biochem.*, **16**, 1982, p. 145
- SHEN X., SHAN J., SUN H., KANG B., *J. Chinese. Chem. Soc.*, **46**, 1999, p. 179
- HERNANDEZ W., SPODINE E., MUNOZ J. C., BAYER L., FERREIRA J., *Bioinorg. Chem. Appl.*, **1**, 2003, p. 271
- LIMBAN C., MISSIR AL., CHIRIȚĂ I., *Farmacia*, **48**, nr.6, 2000, p.73
- NACEA V., MISSIR AL., BADEA R., *Farmacia*, **1-4**, 1992, p.83
- NEGOIU D., CÎRCU V., ROSU T., BĂDICU N., *Rev. Chim.(București)*, **50**, nr. 2, 1999, p. 88
- NACEA V., BOȘCENCU R., MISSIR AL., LIMBAN C., BĂRBUCEANU Ș., *Rev. Chim.(București)*, **56**, nr.1, 2005, p.68
- BOȘCENCU R., MISSIR AL., NACEA V., SOCEA L., *Rev. Chim.(București)*, **56**, nr. 5, 2005, p.469
- MOHAMADOU A., DECHAMPS-OLIVER I., BARBIER JP., *Polyhedron*, **13**, 1994, p.1363
- MOHAMADOU A., DECHAMPS-OLIVER I., BARBIER JP., *Polyhedron*, **13**, 1994, p.3277
- GUILION E., MOHAMADOU A., DECHAMPS-OLIVER I., BARBIER JP., *Polyhedron*, **15**, 1996, p.947
- XU SHEN, X. SHI, B. KANG, *Polyhedron*, **18**, 1996, p.33
- SHOUKRY M., MAHGOUB A., ELNADI F. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1980, p.1171
- JONES M.M., *J.Coord.Chem.*, **23**, 1991, p.187
- NARAD S., MISHRA N.N., PANDEY P., KUMAR A., PITRE K.S., *Anal. Lett.*, **28**, 1995, p.2005
- GUILLOE E., DECHAMPS-OLIVIER I., MOHAMADOU A., BARBIER JP., *Inorg. Chim. Acta*, **268**, 1998, p.13
- RICHTER R., BEYER L., KAISER J., *Z.anorg. allg. Chem.*, **461**, 1980, p.67

Întrat în redacție: 28.10.2006