

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E DIFRAÇÃO DE RAIO-X NA DETERMINAÇÃO DE SACARINA EM ADOÇANTES LÍQUIDOS ARTIFICIAIS PELO MÉTODO VOLUMÉTRICO COM Ag^+

Jhonatas de Souza Lima¹, Mauro Cesar Dias^{2*}, Túlio Matencio³

^{1,2}Coordenadoria de Ciências e Tecnologias Químicas, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória-ES, Brasil.

³Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, Brasil.

*maurocesar@ifes.edu.br

Resumo: O uso de adoçantes líquidos com sacarina sódica é uma questão de saúde pública pela relação com obesidade e fonte de sódio. Os níveis de sacarina foram avaliados em quatro marcas de diferentes fabricantes em amostras adquiridas no comércio de Vitória/ES, entre os anos de 2006 e 2008. Foram encontrados níveis com valores entre 260 e 505 vezes acima da Resolução-RDC N^o 8, 25/03/2008 (ANVISA), que é de 0,015 g/100 mL para sacarina e seus sais derivados. O perfil das amostras cristalizadas dos adoçantes foram avaliados por espectroscopia na região do infravermelho e por difração de raio-X de pó. A seletividade do método clássico de precipitação com $AgNO_3$ também foi verificada por essas técnicas aplicadas nos precipitados de sacarinato de prata.

Palavras-chave: adoçantes; sacarina; infravermelho; raio-X.

Introdução

Os adoçantes, ou edulcorantes, são aditivos usados na promoção ou transmissão do sabor doce aos alimentos industrializados, como produtos dietéticos (como refrigerantes e chás), medicamentos e produtos de higiene bucal. A sacarina, 1,2-benzoisotiazol-3(2H)-on-1,1-dióxido ou o-benzosulfimida, $C_6H_4COSO_2NH$, é um adoçante não nutritivo sintético [1], que foi descoberta acidentalmente ao se estudar a oxidação de o-toluenosulfonamidas, em 1879. Anos mais tarde verificou-se sua lenta absorção no trato digestivo dos seres humanos no qual não é metabolizada, ou seja, de valor calórico igual a zero, sendo excretada pela urina [2]. Estas características a tornam adequada na substituição do açúcar na dieta de pessoas com diabetes. Atualmente é o adoçante artificial não

calórico mais usado no mundo, comercialmente usada na forma sódica, NaSac (estrutura I) ou cálcica, com poder adoçante 300 vezes maior que o açúcar. Durante as duas grandes guerras mundiais a sacarina foi extensivamente usada na Europa como substituinte do racionado açúcar, mas somente entre 1970 e 1981, nos EUA, que a sacarina foi avaliada como adoçante de baixa caloria [2]. Em 1972, em resposta a uma série de estudos com ratos que desenvolveram câncer na bexiga após exposição de altas doses de sacarina, o USFDA (Unidet States Food and Drug Administration) retirou a sacarina da lista de substâncias classificadas como GRAS, do inglês “generally recognized as safe”. O mecanismo proposto do desenvolvimento de câncer é baseado na exposição de altas doses de sacarina, na forma sódica, que promove a precipitação de fosfato de cálcio presente na urina em

pH elevado e altas concentrações de proteína. O precipitado é danoso aos tecidos da bexiga dos ratos, induzindo a proliferação da célula, que aumenta o risco de câncer. Já em 1977 o USFDA voltou a proibir o uso da sacarina nos EUA, sendo que em 1991 veio permitir novamente sua utilização. No entanto, somente no ano de 1999 é que a Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC) removeu a sacarina da lista de substâncias “provavelmente carcinogênicas para humanos” [2]. A IARC interpretou que a habilidade da sacarina de causar tumores na bexiga de ratos foi uma “combinação de fatores críticos” e que o mecanismo proposto não é relevante para humanos porque há diferenças críticas na composição da urina entre as diferentes espécies. Atualmente a sacarina é aprovada em mais de 90 países, inclusive no Brasil, usada na composição de diversos produtos na forma sódica [3].

(I) Estrutura da sacarina sódica, NaSac.

Um estudo recente nos EUA verificou que o consumo de adoçantes artificiais que possuem substâncias não calóricas, como a sacarina, pode levar ao aumento de peso corporal e obesidade em ratos adultos devido à interferência em processos fisiológicos naturais, como a capacidade dos animais de prever o conteúdo calórico dos alimentos pelo sabor doce [4]. No Brasil, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), baseada em avaliações toxicológicas de comitês científicos internacionais e normas do Codex Alimentarius, da União Européia, e do Food and Drug Administration (FDA), agência reguladora dos Estados Unidos, verificou a necessidade de redução da quantidade de sacarina sódica em bebidas e alimentos. Um dos problemas avaliados é que a sacarina sódica é mais uma fonte de sódio, ou popularmente conhecido como sal, na dieta da população, que já o consome em quantidades acima das recomendações. Em 2007 a ANVISA editou a Consulta Pública nº 88, de 25 de setembro de 2007, D.O.U. de 26/09/2007, que deixou em aberto por prazo de 60 dias a apresentação de críticas e sugestões relativas à proposta de “Regulamento Técnico que autoriza o uso de aditivos edulcorantes em alimentos, com seus respectivos limites máximos”. Em seguida, em 25/03/2008, foi publicada no Diário Oficial da União, Seção 1, pg 30, a nova Resolução-RDC Nº 8 que regulamenta a quantidade de aditivos em bebidas e alimentos, incluída a sacarina sódica [5]. Para a sacarina e seus sais de sódio, potássio e cálcio, segundo este novo Regulamento o LMU (Limite Máximo de Uso) é de 0,015 g/100 mL em alimentos e bebidas para dietas

com restrição de açúcar, classificação na qual se enquadra os adoçantes líquidos. No documento de 2007 constava que as empresas teriam o prazo de 1 ano para adequarem seus produtos ao LMU, menor nível para alçar o efeito desejado considerando também a Ingestão Diária Aceitável (IDA), sendo prorrogado para 3 anos com a nova Resolução de 2008.

Diversos métodos instrumentais são descritos na literatura, como o método de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) que é utilizado pelo INMETRO [6] e pela ANVISA, conforme recomendação do Instituto Adolfo Lutz [7]. No entanto, trata-se de um método de alto custo tanto da aparelhagem como no desenvolvimento das análises.

A sacarina forma um sal de prata de baixa solubilidade, com uma precipitação quantitativa, de acordo com estudos de Parikh e Mukherji [8] cujos resultados demonstraram seletividade acima de 95,4 % conforme as variáveis estudadas como pH, presença de ciclamato e de cloreto. Esta seletividade foi confirmada em estudos mais recentes citados na literatura, resultando em novas metodologias de potenciometria [3] e calorimetria exploratória diferencial (DSC) [9] para quantificação de amostras de adoçantes.

Neste trabalho foi feita uma avaliação dos níveis de sacarina em adoçantes líquidos produzidos nos anos de 2006, antes da resolução de março/2008, e adoçantes produzidos em 2008, logo após a resolução. Foram avaliadas quatro marcas diferentes de adoçantes líquidos comercializados pelo método clássico de volumetria de precipitação por nitrato de prata e titulação do excesso com tiocianato de potássio, sendo os resultados expressos em gramas de sacarina por 100 mL de adoçante líquido. As técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e difração de raio-X de pó foram empregadas para verificar o perfil das amostras cristalizadas e o perfil dos precipitados de sacarinato de prata, obtidos de cada marca na reação de precipitação durante o processo de análise. Os espectros na região do infravermelho e difratogramas de raio-X de pó foram comparados com o padrão de sacarina sódica (P.A.) e o seu precipitado de sacarinato de prata.

Materiais e métodos

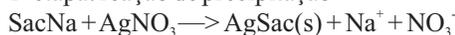
Determinação volumétrica

Foram determinadas, em triplicata, os níveis de sacarina sódica, expressos em g/100 mL, de

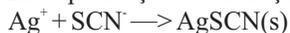
quatro marcas populares denominadas adoçante 1, adoçante 2, adoçante 3 e adoçante 4, pelo método volumétrico clássico de Parikh e Mukherji [8]. Os adoçantes líquidos foram adquiridos em supermercados de Vitória-ES de lotes fabricados nos anos de 2006 e 2008, antes e logo após a resolução Resolução-RDC N^o 8, de 25/03/2008.

A um volume de 5,0 mL do adoçante são adicionados 15 mL de água destilada, 2 mL de solução de amônia a 2,5% (v/v) e 2 mL de solução de ácido acético 10 % (v/v). Em seguida, sob agitação branda, foram adicionados 15,0 mL de solução padrão de nitrato de prata 0,1000 mol L⁻¹ ocorrendo a formação do precipitado de sacarinato de prata, AgSac. A mistura é deixada em banho de água fervente por cerca de 5 minutos, resfriada e filtrada em papel de filtro quantitativo. O precipitado de AgSac é lavado com água destilada, seco em estufa a menos de 50 °C por 24 horas. Ao filtrado contendo o excesso de AgNO₃ são adicionados 2,0 mL de solução indicadora de sulfato férrico amoniacal a 40 % (m/v) e 10 mL de ácido nítrico concentrado, sendo titulado logo em seguida com solução padrão de tiocianato de potássio 0,1000 mol L⁻¹. Um branco é realizado em paralelo pelo mesmo procedimento isento de sacarina sódica. As reações envolvidas abaixo são na proporção 1:1 e a quantidade de sacarina sódica contida na amostra é obtida pela diferença entre a quantidade total de AgNO₃ adicionada, já descontado o branco, e a quantidade de AgNO₃ em excesso. A quantidade de sacarina sódica é convertida para a forma de sacarina ácida, HSac, em g 100 mL⁻¹, para melhor comparação com a legislação DOU 26/09/2007 [10].

1ª etapa: reação de precipitação



2ª etapa: reações da titulação



Espetroscopia na região do infravermelho e difração de raio-X

Foram obtidos os espectros na região do infravermelho (IV) das amostras cristalizadas e da sacarina sódica padrão, NaSac.2/3H₂O, em pastilhas de KBr, em aparelho Perkin Elmer FTIR spectrum GX. As amostras de adoçantes sólidos cristalizados foram obtidas por aquecimento do adoçante líquido em estufa a 65 °C ± 5 °C no período entre 48 e 72 h,

cujos difratogramas foram obtidos em Difratorômetro Simens D5000. Os resíduos de sacarinato de prata, AgSac, foram recuperados das reações do agente precipitante AgNO₃ com a sacarina sódica presente nas amostras dos adoçantes 1, 2, 3, 4 e com a sacarina sódica padrão, como no método de Parikh e Mukherji [8] descrito acima.

Resultados e discussão

Os resultados dos níveis de sacarina nas amostras dos adoçantes líquidos 1, 2, 3 e 4 analisadas estão apresentados na Tabela 1, cujos valores estão entre 3,92 e 7,58 g/100 mL. Verifica-se que os níveis estão entre 260 e 505 vezes acima do Limite Máximo de Uso estabelecido pela nova legislação da ANVISA (Resolução-RDC N^o 8, 25/03/2008), que é de 0,015 g/100 mL para sacarina e seus sais derivados. Em estudo publicado pelo INMETRO em 2006 [6] as mesmas marcas foram analisadas e os resultados expressos apenas como “Conforme”, o que não permite comparações, sendo que a legislação em vigor até aquele ano, para adoçantes e edulcorantes, era a de 2001 cujo LMU de 0,03g/100 mL [11]. Porém, conforme a resposta da solicitação N^o 281803 feita a Ouvidoria-INMETRO em 28/12/2008 os valores dos níveis de sacarina nos adoçantes analisados foram de: 4,9 g/100 mL para o adoçante 1; 8,3 g/100 mL para o adoçante 2; 8,0 g/100 mL para o adoçante 3 e não detectado para o adoçante 4. Os resultados dos adoçantes 1, 2 e 3 estão relativamente próximos aos aqui obtidos, mesmo se tratando de diferentes amostras e analisadas em diferentes épocas. A exceção é o adoçante 4 cuja diferença é muito elevada, ou seja, sugere que o fabricante pode ter alterado a formulação do produto. Os resultados obtidos deste trabalho estão relativamente próximos aos resultados encontrados em sete marcas diferentes de adoçantes líquidos adquiridos no comércio de Araraquara-SP, identificados como A, B, D, G, H, X e Y, cuja faixa encontrada foi entre 5,02 e 8,32 g/100 mL de sacarina com base em métodos de HPLC e Potenciometria [3]. De acordo com os nossos resultados, comparando os produtos fabricados nos anos de 2006, antes da edição da RDC N^o 8, e 2008, logo após a sua edição, verifica-se que não houve a redução da quantidade de sacarina nos adoçantes líquidos analisados. Ou seja, os resultados indicam que as empresas ainda não se adequaram à nova legislação, apesar de estarem dentro do prazo de 3 anos estabelecidos para adequação de seus produtos.

Tabela 1. Valores dos níveis de sacarina em adoçantes líquidos em g/100 mL.

Hsac g/100 mL	Adoçante				LMU
	1	2	3	4	
2006	4,59 ± 0,06	7,12 ± 0,04	7,41 ± 0,11	7,54 ± 0,02	
2008	3,92 ± 0,11	7,55 ± 0,00	7,58 ± 0,00	7,28 ± 0,10	0,015

LMU = limite máximo de uso, conforme DOU de 26/09/2007.

Os espectros de infravermelho (espectros 1, 2 e 4 da Figura 1) dos precipitados de sacarinato de prata, AgSac, obtidos da reação de precipitação da sacarina sódica contida nos adoçantes com o agente precipitante AgNO_3 , primeira etapa do método de quantificação, apresentam grande semelhança entre si. Esta semelhança também é observada em relação ao espectro do precipitado de AgSac obtida da reação do agente precipitante com o padrão NaSac.2/3H₂O (espectro 0). Com isso verifica-se a seletividade do método, independente do adoçante analisado e seus constituintes. A principal mudança observada em relação ao espectro de NaSac é o deslocamento da frequência de carbonila que está localizada em 1620 cm⁻¹ (espectro 0), ou seja, $\Delta = -22$ cm⁻¹ em comparação com os

resultados de JOVANOVSKI (2000) [12]. Isso ocorre devido à participação da carbonila na coordenação com o íon Ag^+ , conforme discussões a seguir. A seletividade do método utilizado também é confirmada com os difratogramas do AgSac obtidos das reações de precipitação, como se observa a plena semelhança dos difratogramas 0, 1, 2, 3 e 4 na Figura 2. Esta seletividade é uma das vantagens do método, além do baixo custo e baixo tempo de análises.

Os espectros de infravermelho da sacarina sódica padrão (0), NaSac.2/3H₂O, e dos adoçantes cristalizados (1, 2, 3 e 4) estão ilustrados na Figura 3, os quais apresentam grande semelhança entre si. As atribuições das bandas estão conforme descrição da literatura [9, 12]. As bandas largas em torno de 3200 e

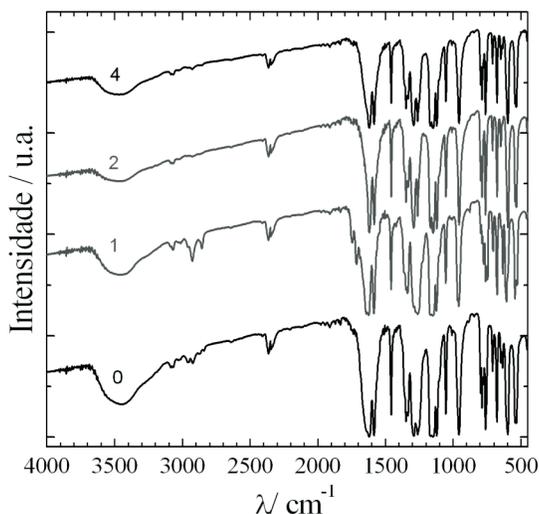


Figura 1. Espectros de IV do resíduo de AgSac obtido da precipitação com Ag^+ com a sacarina sódica padrão (0) e adoçantes comerciais cristalizados (1, 2, 3, 4).

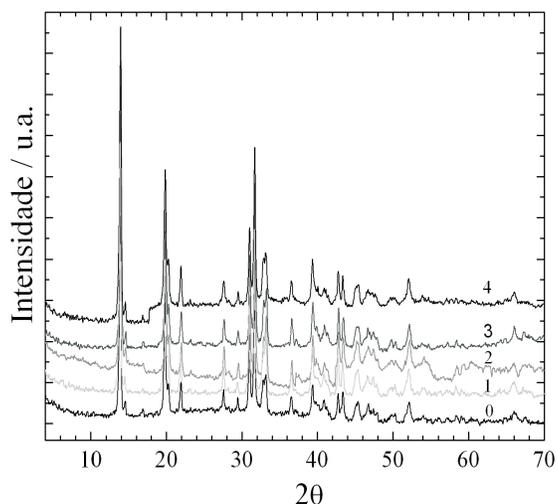


Figura 2. Difratogramas dos resíduos AgSac obtidos pelo método gravimétrico das análises de sacarina sódica padrão (0) e adoçantes comerciais (1, 2, 3, 4).

3600 cm^{-1} se referem ao grau de hidratação, sendo que o estiramento O-H está localizado em 3400 cm^{-1} , observado no adoçante 1 em 3314 cm^{-1} . No entanto, a umidade do KBr também é verificada nesta região, em 3421 cm^{-1} , conforme estudos de BENINCA et al. [9] com sacarina sódica aquecida até 600 °C. As bandas em 2854 e 2934 (ou 2936) cm^{-1} correspondem ao estiramento e deformação axial das ligações C-H, verificados em todos os espectros dos adoçantes, sendo que na sacarina sódica padrão são observados em 3065 e 3103 cm^{-1} . Não é muito simples de observar a banda correspondente ao estiramento de carbonila devido à presença das bandas da vibração de C-H do anel aromático na mesma região, mas esta observação está muito bem descrita na literatura. No íon sacarinato a banda da ligação C-H do anel aromático aparece em torno de 1600 cm^{-1} e podem ser mais acentuada do que a banda de carbonila [13]. Na sacarina sódica a banda de carbonila está localizada em 1642 cm^{-1} , ligeiramente menor quando o grupo carbonila participa da ligação com o íon metálico devido ao enfraquecimento da ligação C=O em composto metal-sacarinato [14]. Portanto, em comparação com a sacarina ácida, HSac, cuja vibração da carbonila está em 1725 cm^{-1} [12], verifica-se um deslocamento acentuado de $\Delta = -83 \text{ cm}^{-1}$. De acordo com estas observações pode-se verificar nos espectros da Figura 3 a presença das bandas referentes a C-H de anel aromático e da carbonila. No espectro obtido da sacarina sódica padrão (0) a banda da carbonila é observada em 1647 cm^{-1} e a banda do anel aromático está localizada em 1589 cm^{-1} . No espectro do adoçante 1 verifica-se uma banda de carbonila em 1646 cm^{-1} e nos demais adoçantes duas bandas próximas 1651 e 1627 cm^{-1} , o que pode estar relacionado à presença de

outra carbonila de outro constituinte do adoçante. As bandas do anel aromático da sacarina sódica presente nos adoçantes 1, 2, 3 e 4 estão, respectivamente, localizadas em 1589, 1584, 1588 e 1585 cm^{-1} . O estiramento antissimétrico e simétrico das vibrações do grupo SO_2 do grupamento sulfonamida (SO_2NH) da sacarina sódica são observados nas frequências de 1258 e 1150 cm^{-1} , conforme descrição da literatura [12]. Essas bandas são observadas nas amostras dos quatro adoçantes analisados e na sacarina sódica padrão, com pequenos desvios. A Tabela 2 apresenta as principais bandas analisadas das amostras de adoçantes líquidos e do padrão de sacarina sódica com suas atribuições.

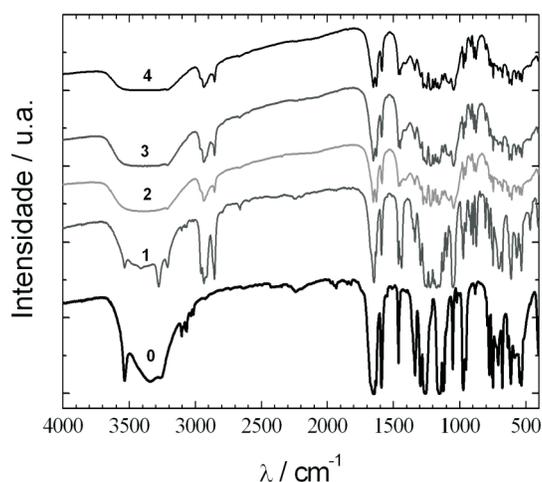


Figura 3. Espectros de IV da sacarina sódica padrão (0) e adoçantes comerciais cristalizados (1, 2, 3, 4).

Tabela 2. Bandas principais (em cm^{-1}) dos espectros de IV dos adoçantes (1, 2, 3, 4) e da sacarina sódica padrão (0) com as respectivas atribuições.

Atribuição	0	1	2	3	4	*Ref
$\nu_{\text{C-H}}$	3065 (f) 3103 (f)	2854 (F) 2934 (F)	2854 (m) 2936 (m)	2854 (F) 2936 (F)	2854 (F) 2936 (F)	2854 2923 [11]
$\nu_{\text{C=O}}$ (amida secundária)	1647 (F) -	1646 (F) -	1651 (F) 1627 (F)	1651 (F) 1628 (F)	1651 (F) 1627 (F)	1642 [13]
ν_{SO_2}	1259 (F, a) 1151 (F, s)	1258 (f, a) 1148 (F, s)	1271 (m, a) 1155 (F, s)	1259 (m, a) 1155 (F, s)	1259 (m, a) 1155 (F, s)	1260 (a) 1150 (s) [10]

*Ref=Referências [10, 11, 13]. (a) Antissimétrico, (s) simétrico. F = forte, m = médio, f = fraco.

Os difratogramas 1, 2, 3 e 4 dos adoçantes cristalizados apresentam grande semelhança entre si, mas pouca semelhança com o padrão NaSac.2/3H₂O, difratograma 0 (Figura 4). Isto se deve à composição variável dos diversos constituintes, ou seja, não somente o princípio ativo, o edulcorante sacarina sódica, está presente. No entanto, a presença da sacarina sódica é verificada nas amostras dos adoçantes devido aos picos com valores de 2θ nas regiões de 7,0°; 32,9° e 35,8°, comuns em todos os difratogramas (veja indicação com setas na Figura 4). Dentre estes picos presentes, o pico principal esperado nos adoçantes é o de valor de 2θ igual a 7,0° da fase cristalina específica da sacarina hidratada NaSac.2/3H₂O presente no padrão e nos adoçantes artificiais.

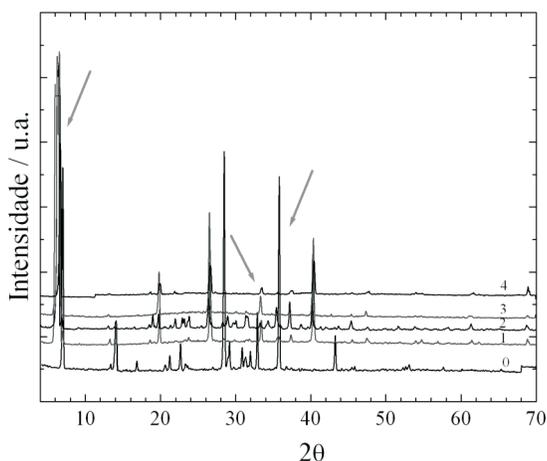


Figura 4. Difratogramas da sacarina sódica padrão (0) e adoçantes comerciais cristalizados (1, 2, 3, 4), com setas indicando os picos comuns.

Conclusão

Os adoçante líquidos das amostras analisadas de 2006 e 2008 apresentaram níveis de sacarina muito acima do estabelecido pela nova resolução da ANVISA, Resolução-RDC N^o 8 de 25/03/2008, com valores entre 260 e 505 vezes acima do LMU. Isto indica que a adequação à nova legislação pelos fabricantes deve ser feita ainda nos próximos 2 anos. Os espectros de infravermelho das amostras foram bastante semelhantes entre si tomando como referência o padrão de sacarina sódica, o que tornou possível o estudo da atribuição das principais bandas do princípio ativo dos adoçantes líquidos. As amostras apresentaram perfis semelhantes entre si como verificado pelos difratogramas, técnica mais sensível para este fim, onde foi observada a presença da NaSac.2/3H₂O. A seletividade do método é verificado pelos espectros de infravermelho e pelos difratogramas de AgSac, obtido da precipitação do princípio ativo dos adoçantes e da sacarina sódica padrão, os quais foram bastante semelhantes entre si. Deste modo, com este trabalho além de avaliar os níveis de sacarina em adoçantes utilizando um método de baixo custo e seletivo, foi possível avaliar o perfil das amostras em relação ao seu principal constituinte.

Agradecimentos:

Ao Ifes e ao DQ-Icex-UFMG.

Jhonatas de Souza Lima, Mauro Cesar Dias, Túlio Matencio. Application of spectroscopy in infrared and X-ray in determination of saccharin in liquid artificial sweetener from volumetric method with Ag⁺

Abstract: The use of sweeteners liquid from saccharin sodium is a public health issue by the relationship with obesity and a source of sodium. The levels of saccharin were studied in four different manufacturers in samples from trade in Vitória / ES, between years 2006 and 2008. Levels were found with values between 260 and 505 above of Resolution RDC N0-8, 25/03/2008 from ANVISA, which is 0,015 g/100 mL for saccharin and its salts. The profile of the crystallized sweeteners samples were evaluated by infrared spectroscopy and powder X-ray diffraction. The selectivity of the classic method of precipitation with AgNO₃ was also verified by the techniques applied in silver saccharinate precipitates.

Keywords: sweeteners, saccharin, infrared, X-ray.

Referências

- [1] HAMAMCI, S.; YILMAZ, V. T.; KAZAK, C.; *Struct. Chem.* 2006, 17, 57.
- [2] KROGER, M.; MEISTER, K.; KAVA, R.; *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 2006, 5, 35.
- [3] CARLONI FILHO, J.; SANTINI, A. O.; NASSER, A. L. M.; PEZZA, H. R.; OLIVEIRA, J. E.; MELIOS, C. B.; PEZZA, L.; *Food Chemistry* 2003, 83, 297.
- [4] SWITHERS, S. E.; DAVIDSON, T. L.; *Behavioral Neuroscience* 2008, Vol. 122, No. 1, 161–173.
- [5] <http://www.in.gov.br/imprensa/pesquisa/pesquisaresultado.jsp>, acessado em fevereiro/2009.
- [6] RABELLO, S. H. M.; COSCARELLI, P.; LOBO, A.; *Relatório sobre análises em adoçantes dietéticos e adoçantes de mesa (açúcares e produtos para adoçar)*, INMETRO, junho/2006, em <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/adoçantes.asp>, acessado em dezembro/2008.
- [7] Instituto Adolfo Lutz; Métodos físico-químicos para análises de alimentos, 4ª Ed., São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008, 243.
- [8] PARIKH, P. M.; MUKHERJI, S. P.; *Analyst* 1960, 85, 25.
- [9] BENINCA, C.; KOBELNIK, M.; SOTELO, G. F. C.; CARNEIRO, P. I. B.; SCHNITZLER, E.; Publ. UEPG Ci Exatas Terra, Ci Agr. Eng. 2005, 11, 43.
- [10] ANVISA - Consulta pública No 88, 25 de setembro de 2007 em www.anvisa.gov.br, acessado em 01/05/2007.
- [11] ANVISA - Resolução - RDC Nº 3, de 2 de janeiro de 2001 em <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=3181>, acessado em dezembro/2008.
- [12] JOVANOVSKI, G. *Croatica Chemica Acta* 2000, 73, 843.
- [13] S. Tanceva; GligorJovanovskiand Bojan Soptrajanov *Bulletin otthe Chemists and Technologists of Macedonia*, Vol. 12, No. 1 - 2, p. 11- 15 (1993).
- [14] Baran, E. J.; Yilmaz, V. T. *Coordination Chemistry Reviews* 2006, 250, 1980.

