



Revista Colombiana de Química
ISSN: 0120-2804
orodriguez@unal.edu.co
Universidad Nacional de Colombia
Colombia

Castro Agudelo, Brian; Ochoa P., Cristian; Sierra, César A.
SÍNTESIS DE TERPIRIDINAS 4-FENIL SUSTITUÍDAS Y SU POTENCIAL USO EN LA
DETERMINACIÓN DE MERCURIO
Revista Colombiana de Química, vol. 41, núm. 2, julio-diciembre, 2012, pp. 167-177
Universidad Nacional de Colombia
Bogotá, Colombia

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309028756001>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica
Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Rev. Colomb. Quím., 2012, 41(2): 167-178

SÍNTESIS DE TERPIRIDINAS 4-FENIL SUSTITUIDAS Y SU POTENCIAL USO EN LA DETERMINACIÓN DE MERCURIO

SYNTHESIS OF 4-PHENYL-SUBSTITUTED-TERPYRIDINES AND THEIR POTENTIAL USE FOR THE DETERMINATION OF MERCURY

SÍNTESE DE SUBSTITUÍDAS 4-FENIL-TERPYRIDINES E SUA POSTERIOR UTILIZAÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO

Brian Castro Agudelo¹, Cristian Ochoa P.¹, César A. Sierra^{*}

Recibido: 04/04/2012 – Aceptado: 16/07/2012

RESUMEN

En este trabajo se reporta la síntesis de terpiridinas bajo la metodología de Kröhnke. Las terpiridinas obtenidas por este método, se analizaron por espectroscopia UV-Vis y de fluorescencia, y su respuesta a la presencia de varios metales en diferentes concentraciones fue evaluada para sistemas en solución acuosa. Los resultados muestran que la terpiridina TpyOH es altamente promisoría en la detección de mercurio bajo las condiciones experimentales reportadas.

Palabras clave: Terpiridina, mercurio, detección de iones metálicos, ultravioleta de macromoléculas.

ABSTRACT

This paper reports the synthesis of terpyridines using the Kröhnke methodology. The terpyridines obtained by this

method were analyzed by UV-Vis spectroscopy and fluorescence, and its response to the presence of various metals at different concentrations was evaluated in aqueous systems. The results show that the terpyridine TpyOH is highly promising for the detection of mercury under the experimental conditions reported.

Key words: Terpyridine, mercury, metallic ions detection, ultraviolet of macromolecules.

RESUMO

Este trabalho relata a síntese de terpiridinas baixo a metodologia de Kröhnke. Os terpiridines obtidos por este método foram analisadas por espectroscopia UV-Vis e de fluorescência, e a sua resposta à presença de vários metais em diferentes concentrações foi avaliada em sistemas aquosos. Os resultados mostram que o terpyridine TpyOH é altamente promissor

¹ Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, carrera 30 N.º 45-03, Bogotá, Colombia.

* casieraa@unal.edu.co

para a detecção de mercúrio sob as condições experimentais relatados.

Palavras-chave: Terpyridine, mercúrio, detecção de íons metálicos, ultravioleta de macromoléculas.

INTRODUCCIÓN

Desde su descubrimiento en 1932 (1), las terpiridinas han despertado un gran interés académico y tecnológico, debido a su capacidad de quelación y su forma

planar-torsional tridentada, que puede llegar a tener una alta conjugación electrónica según la conformación adoptada (Figura 1). Esta combinación de características especiales las presentan altamente promisorias en diversas aplicaciones, que van desde la unión a ciclodextrinas y algunos otros componentes biocompatibles en estudios de actividad biológica (2), materiales fotovoltaicos (3), diodos emisores de luz (4), celdas solares (5) y principalmente en el desarrollo de quimiosensores para metales (6).

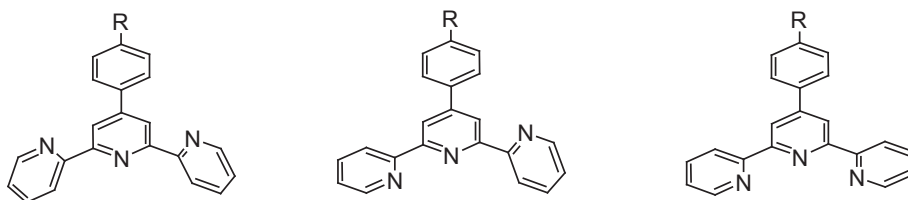


Figura 1. Diferentes conformaciones posibles para el segmento terpiridínico. La estructura a la izquierda y central muestran torsiones sobre el enlace que une las unidades piridínicas. La estructura de la derecha muestra una conformación planar, sin torsión y con una alta conjugación electrónica.

En el contexto mundial, y especialmente en el nacional, la alta cantidad de contaminantes metálicos en fuentes hídricas, debido al aumento en la exploración y la explotación de materias primas de origen mineral, demanda metodologías sencillas para detectar contaminantes en tiempo real, *in situ* y a bajo costo, características que pueden ser cumplidas por un quimiosensor. Entre los posibles contaminantes metálicos, la detección de mercurio es un campo en la investigación y el desarrollo de quimiosensores que cada día aumenta su participación en la literatura. Múltiples arquitecturas y tipos de moléculas como ciclodextrinas, antraceno, fenilenvinileno, pireno, entre otras, junto con estructuras coordinantes

como éteres, tioéteres cetonas, biperidinas y terpiridinas han sido reportadas como sistemas moleculares para ser empleados en la detección de mercurio (7, 8). La detección de mercurio mediante un quimiosensor es muy importante, no solo por las características toxicológicas de este metal (9), sino también debido al creciente número de muestras a analizar (aumento de la minería) y el costo de los métodos usuales de análisis, como la absorción atómica, la absorción atómica acoplada a plasma y la voltametría cíclica que, además de su instrumentación, que resulta de gran tamaño y con problemas de movilidad, suele requerir personal capacitado, así como una extensa y compleja preparación de la mues-

tra. Algunos métodos más asequibles, como los colorimétricos, los cuales usan agentes coordinantes comerciales como la ditizona (10), resultan ser muy poco selectivos, requieren digestiones en la muestra a analizar y tienen límites de detección lejanos a los aceptados internacionalmente.

A pesar de la existencia de trabajos sobre detección de mercurio usando terpiridinas como los referenciados anteriormente (7, 8), dos limitantes han imposibilitado el éxito tecnológico y comercial de estos compuestos como quimiosensores: el proceso de transducción de la señal y los procesos económicos de síntesis química a gran escala. Por tanto, como una manera de enfrentar la segunda limitante planteada, aquí se usa la reacción de Kröhnke para la síntesis de terpiridinas (11, 12), ya que esta metodología permite en una reacción de dos pasos a condiciones suaves obtener la molécula objetivo con rendimientos moderados, permitiendo además la variación de la naturaleza química del sustituyente en el aldehído de partida, con lo que es posible la obtención de una gran diversidad de estructuras terpiridínicas, lo cual es esencial en estudios estructura-propiedad que permitan explorar procesos de transducción de la señal producida durante el fenómeno de detección, por ejemplo, mediante el estudio de la fluorescencia en terpiridinas unidas a sistemas de alta conjugación como los fenilenvinileno.

Las características antes mencionadas para las terpiridinas, y la posibilidad de lograr estructuras altamente conjugadas (conformación planar) al hacer la quelación de un metal por parte de los tres nitrógenos de su estructura, permi-

ten pensar en el uso de las propiedades optoelectrónicas de la terpiridina como proceso de detección en un posible quimiosensor, el cual además sea económico, fácil de usar, de aplicación *in situ* y con límites de detección a concentraciones según normas internacionales, esto último ya que la fluorescencia es considerada una de las técnicas espectroscópicas más sensibles.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, en este trabajo se sintetizaron tres derivados terpiridínicos mediante la reacción de Kröhnke: en estas terpiridinas se varió la naturaleza química del sustituyente sobre el anillo aromático directamente unido al sistema terpiridínico, y se evaluaron los cambios espectrales en UV-Vis y fluorescencia para cada una de las terpiridinas en presencia de iones metálicos (p. ej. mercurio) provenientes de soluciones acuosas de sus sales. Los resultados muestran que la naturaleza del sustituyente influye notoriamente en las propiedades de solubilidad del derivado terpiridínico y que el fenómeno de detección de metales por parte del sistema terpiridínico es posible de visualizar mediante mediciones de absorción y emisión de energía. Los resultados muestran que el derivado terpiridínico TpyOH presenta una alta selectividad hacia el mercurio.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los solventes empleados como cloroformo, metanol y etanol, son de origen comercial y se usaron como se recibieron. Los puntos de fusión de las terpiridinas sintetizadas fueron medidos en un fusiómetro Stuart SMP10 y son reportados sin corrección. Los espectros de infrarojo

fueron tomados en un espectrofotómetro Shimadzu IR prestige-21. Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron tomados en un espectrómetro Bruker Advance 400 usando cloroformo deuterado (CDCl_3) como solvente y tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Para la preparación de las soluciones de los metales estudiados (Co^{3+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} y Ni^{3+}), se usaron sales comerciales disponibles y todas fueron realizadas en agua.

Síntesis de terpiridinas sustituidas por reacción de Kröhnke

Siguiendo la metodología de Kröhnke (Figura 2), bajo agitación constante a 0°C se mezclaron cada uno de los benzaldehidos *p*-sustituídos, con 2-acetil piridina en etanol, dejando reaccionar durante 3 h en presencia de NaOH. Posteriormente, la mezcla resultante se calentó suavemente hasta 40°C , se adicionaron 3 equivalentes molares de NH_4OH y se llevó a reflujo durante 4 h. Al cabo de este tiempo se permitió a la reacción alcanzar temperatura ambiente, se filtró y el sólido resultante fue lavado con agua caliente y recristalizado en etanol.

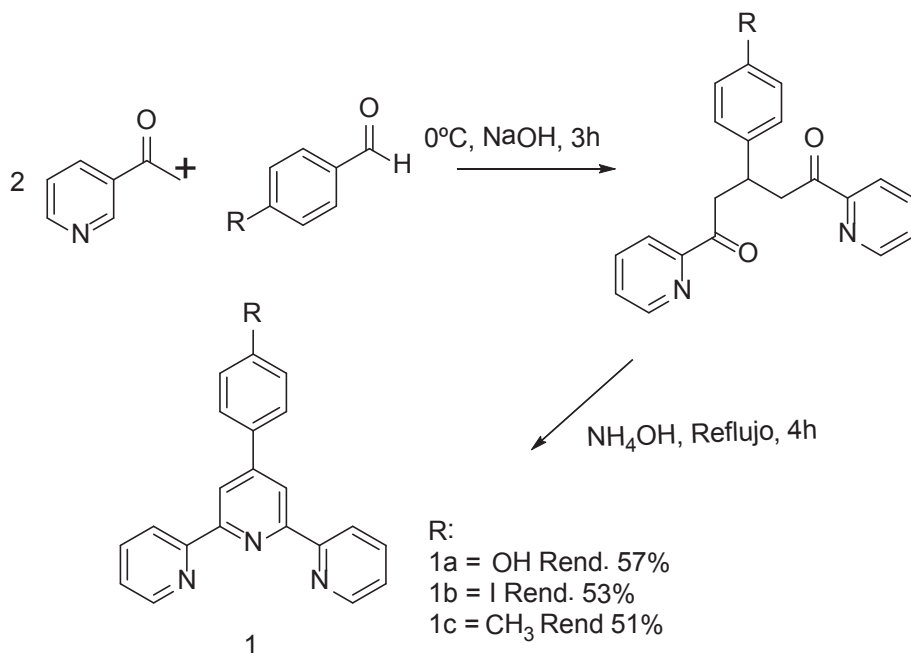


Figura 2. Esquema general de la síntesis de los derivados terpiridínicos siguiendo la metodología de Kröhnke.

Espectros de emisión y absorción

Una vez caracterizados espectroscópicamente los derivados terpiridínicos obtenidos se realizaron mediciones de absorción en un equipo Thermo Scientific Evolution 300, en concentraciones del orden de $2,0 \times 10^{-6}$ a $1,6 \times 10^{-5}$ M (de 4 a 32 ppm) en etanol-cloroformo 95:5. De manera similar se obtuvieron los espectros UV-Vis de soluciones acuosas de las sales metálicas a las mismas concentraciones. Los espectros de emisión se tomaron en un espectrofotómetro Varian Cary Eclipse (energía de excitación $\lambda = 280$ nm) para las mismas soluciones empleadas en el análisis de absorción, realizando un barrido entre 290 y 600 nm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis de terpiridinas sustituidas

Siguiendo la reacción de Kröhnke se obtuvieron tres derivados terpiridínicos con sustituyentes fenil-OH (TpyOH, 1a), fenil-I (TpyI, 1b) y fenil-CH₃ (TpyMe, 1c). Los resultados detallados para cada molécula se presentan a continuación:

4'-(*o*-Toluil)-2,2':6',2''-terpiridina (TpyMe)

Siguiendo la metodología enunciada anteriormente, partiendo de *p*-metil benzaldehído y 2-acetil piridina se obtuvo TpyMe con un rendimiento del 51 %, como un sólido blanco con p.f. 170-172 °C° (lit. (11) 168-171 °C). 1H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,76 (d, 2H), 8,70 (d, 2H), 8,61 (s, 2H), 7,93 (t, 2H) 7,32-7,41 (m, 6H), y 2,45 (s, 3H).

4'-(*o*-Hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina (TpyOH)

Siguiendo la metodología enunciada anteriormente, partiendo de *p*-hidroxi benzaldehído y 2-acetil piridina se obtuvo TpyOH con un rendimiento del 57 %, como un sólido amarillo pálido con p.f. de 304-306 °C, (lit. (12) 302-306 °C). 1H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,79 (d, 2H), 8,75 (d, 2H), 8,70 (s, 2H), 7,72-7,78 (m, 2H), 7,38-7,41 (m, 6H).

4'-(*o*-Yodofenil)-2,2':6',2''-terpiridina (TpyI)

Siguiendo la metodología enunciada anteriormente, partiendo de *p*-yodo benzaldehído y 2-acetil piridina se obtuvo TpyI con un rendimiento del 53 %, como un sólido blanco con p.f. 178-180 °C (lit. (12) 179-180 °C). 1H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8,81 (d, 2H), 8,76 (d, 2H), 8,67 (s, 2H), 7,87-7,91 (t, 2H), 7,39-7,49 (m, 6H).

Derivados terpiridínicos como quimiosensores para mercurio

Teniendo en cuenta que para realizar el estudio espectroscópico se deben mezclar las soluciones orgánicas del derivado terpiridínico con las soluciones acuosas de los metales, se realizó un estudio preliminar de solubilidad de los analitos, el cual determinó que la mejor mezcla orgánica estaba constituida por cloroformo-etanol, y que la proporción de estos en la mezcla es crucial para obtener soluciones estables del derivado terpiridínico. Adicionalmente, mostró que solo el derivado terpiridínico sustituido con OH, 4'-(*p*-hidroxifenil)-2,2':6',2''-terpiridina (TpyOH) produjo soluciones

orgánicas estables al mezclar con las soluciones acuosas de los metales durante el proceso de quelación. Los sistemas TpyMe y TpyI presentaron procesos de precipitación al momento de mezclar las soluciones orgánicas con las soluciones acuosas de los metales. Lo anterior evidencia la importancia de la naturaleza química del sustituyente sobre el sistema terpiridínico en el proceso de detección. Por todo lo anterior, a continuación solo se presenta el estudio espectroscópico para el sistema TpyOH.

Las figuras 3 y 4 muestran el estudio de absorción para una solución diluida del derivado terpiridínico TpyOH (etanol:cloroformo, 95:5) y los espectros

obtenidos al mezclar esta con soluciones acuosas de sales de metales en concentraciones tales que se mantiene constante la concentración de la terpiridina en la solución resultante (aproximadamente 4 ppm). Los resultados muestran dos comportamientos: en el primer caso, los espectros de absorción para soluciones de TpyOH en presencia de los iones metálicos Co^{3+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} presentan una banda ancha sin resolución con una máxima de absorción a 282 nm, espectros con iguales características al presentado por el sistema TpyOH sin metal (Figura 3). Por su parte el sistema TpyOH- Hg^{2+} presenta un leve aumento en la intensidad de aproximadamente 0,2 unidades de absorbancia.

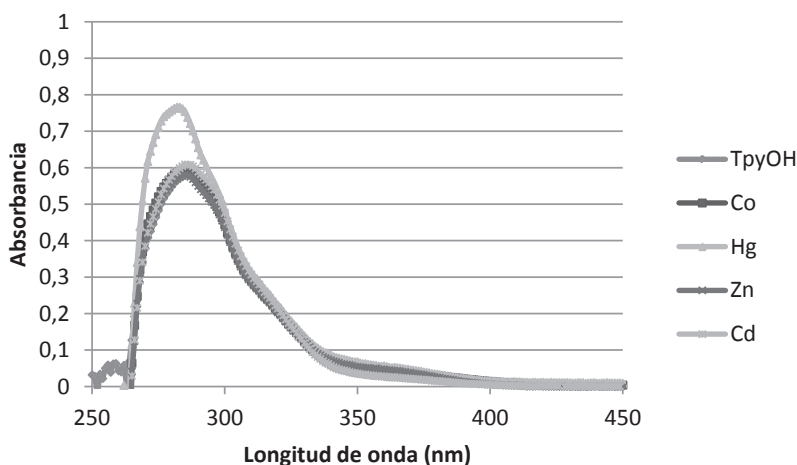


Figura 3. Espectro de absorción para el sistema TpyOH, después de la adición de soluciones acuosas con Co^{3+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} .

El segundo comportamiento lo presentaron las soluciones de TpyOH en presencia de Cu^{2+} , Mn^{2+} y Ni^{3+} , donde se exhibe una disminución en la intensidad de la absorción sobre la longitud de

onda máxima ($\lambda = 282$ nm), con respecto a una solución de TpyOH sin metal (Figura 4) y la aparición de un hombro a 345 nm.

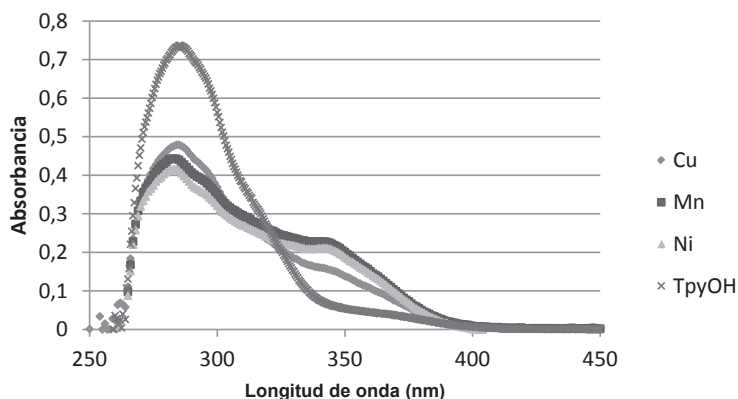


Figura 4. Espectro de absorción para TpyOH, TpyOH-Cu₂⁺, TpyOH-Mn₂⁺ y TpyOH-Ni₃⁺

Para determinar si el comportamiento del TpyOH con mercurio (aumento de absorbancia, Figura 3) correspondía a fenómenos de disolución o medida, se estudió el comportamiento del sistema terpiridínico TpyOH a altas concentraciones de metal, para lo cual se realizaron análisis UV-Vis manteniendo la concentración del derivado terpiridínico constante (4 ppm) pero variando la concentración del metal entre $2,1 \times 10^{-6}$

a $1,6 \times 10^{-5}$ M (4 a 32 ppm). Lo anterior evidenció que el único metal que produce un aumento en la absorbancia es el mercurio. La Figura 5 muestra el aumento progresivo en la intensidad de la absorción con aumentos de la concentración de mercurio. Como se dijo, experimentos similares realizados con los otros metales no presentaron cambio alguno en la intensidad de absorción del sistema terpiridínico.

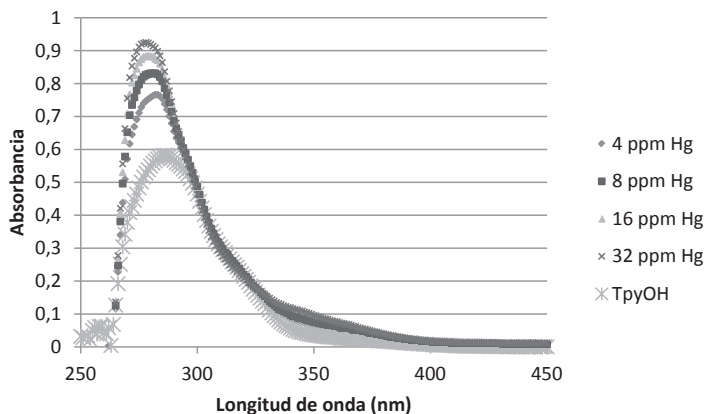


Figura 5. Espectro de absorción para TpyOH en ausencia y presencia de 4 a 32 ppm de Hg²⁺.

Lo anterior muestra que el comportamiento espectroscópico del sistema terpiridínico TpyOH en presencia de mercurio es diferente al presentado por los otros metales estudiados. Cabe anotar que los metales estudiados en este trabajo son aquellos que se presentan comúnmente como co-contaminantes en aguas hídricas, los cuales pueden presentar interferencia en el análisis. Por tanto, la selectividad hacia el mercurio mostrada por el sistema TpyOH sugiere que la metodología usada aquí puede ser empleada para la detección selectiva de mercurio en fuentes hídricas. Otro aspecto a destacar es la sensibilidad del método, ya que se observó respuesta del sistema a una concentración de 4 ppm de mercurio. Concentraciones tan bajas en fuentes hídricas son regularmente analizadas por

absorción atómica y métodos convencionales de UV-Vis, usando ditizona (13, 14) como agente generador de especies coloreadas, pero sin una selectividad total hacia el mercurio, con una limitante adicional: la ditizona a concentraciones de 4 ppm difícilmente forma las especies coloreadas necesarias para el análisis.

Por otra parte, el espectro de emisión del sistema TpyOH en presencia o ausencia de metales (Figura 6) para las mismas soluciones usadas en el análisis de absorción a 4 ppm, muestra que el proceso de emisión no es afectado por la presencia del metal. No se presentan cambios en su máxima de emisión o en el contorno espectral para ninguno de los metales estudiados. La figura solo muestra dos metales, para facilidad de interpretación.

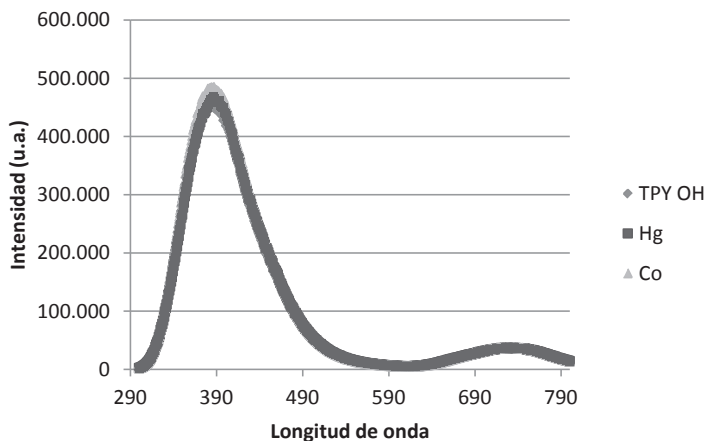


Figura 6. Espectro de emisión para TpyOH y TpyOH-Hg²⁺ y TpyOH-Co³⁺. Con una concentración final de aproximadamente de 4 ppm de terpiridina y metal.

La selectividad antes expuesta durante el análisis de los espectros de absorción puede ser interpretada en términos del tamaño de la cavidad quelante en la

terpiridina, y su correlación con el radio iónico y la estructura electrónica del ion mercurio. Como reportan Mathew y colaboradores (15), el mercurio al ser un

metal de gran radio iónico, y por pertenecer al grupo de los metales d^{10} , es un elemento con gran densidad de carga acumulada, que se coordina fácilmente con un agente quelante multidentado que tenga un espacio significativo en su lugar de coordinación. Adicionalmente, varios trabajos han mostrado que las terpiridinas poseen el tamaño ideal para realizar dicha coordinación (16, 17). Por otra parte, un análisis de los espectros de absorción al variar el metal (figuras 3 y 4) no permite llegar fácilmente a una conclusión sobre la relación entre radio iónico y cambios espectrales. El aumento de tamaño en el radio iónico de los metales del periodo 4 (Mn, Ni, y Cu) aparentemente provoca la disminución de la absorbancia a 282 nm y el aumento a 342 nm. Pero no es claro por qué el Co, siendo del mismo periodo, causa el efecto evidenciado para los metales del grupo IIB (Zn y Cd). El decrecimiento en la absorbancia de la terpiridina puede ser debido a la formación de una especie con coordinación incompleta, por ejemplo, donde solo dos nitrógenos de los tres posibles actúen, lo cual generaría estructuras semiplanares de anillos piridínicos, lo cual produce un sistema de conjugación electrónica de menor extensión al esperado con la participación de los tres nitrógenos, mientras que los metales del grupo IIB (Zn y Cd) que tienen capacidad de coordinación octaédrica no evidencian un cambio en la absorbancia (máxima o forma espectral). Estudios previos (18) han mostrado una correspondencia clara entre el tamaño del mercurio y la cavidad de la terpiridina, lo que forma una estructura altamente planar del sistema terpiridínico que aumenta la conjugación electrónica del sistema, lo cual puede ser

responsable del aumento observado en la absorción del TpyOH al aumentar la concentración de mercurio. Asimismo, la formación del sistema TpyOH-Hg²⁺ se hace sin compromiso de donación de carga, ya que el sistema terpiridínico no es deficiente electrónicamente, de allí que no se evidencie cambio alguno en los espectros de emisión.

CONCLUSIONES

El derivado terpiridínico TpyOH, debido a la sinergia entre el sustituyente (que permite la formación de mezclas orgánico-acuosas homogéneas) y la presencia de una estructura quelante apropiada, mostró una alta selectividad hacia el mercurio en concentraciones de 4 ppm y se presenta como un sistema altamente promisorio para el desarrollo de quimiosensores en el análisis de fuentes hídricas. Los resultados aquí encontrados muestran que para obtener una estructura química con una alta eficiencia como quimiosensor de mercurio en fuentes hídricas, que cumpla las características de economía, fácil uso y de campo, se necesita la incorporación de un sustituyente de mayor conjugación electrónica que un simple anillo bencénico. Estructuras con alta conjugación como el fenilenvinileno, con una longitud de conjugación efectiva de $2\frac{1}{2}$, unidas a la terpiridina, permitieran obtener soluciones coloreadas que cambien sus propiedades optoelectrónicas por la presencia del mercurio, por ejemplo, cambiando el color de la solución, usando como fuente de excitación la luz solar, y así se cumpliría con las características extensamente deseadas para un quimiosensor de mercurio.

REFERENCIAS

1. Morgan, G.; Burstall, F. Dehydrogenation of pyridine by anhydrous ferric chloride. *J. Chem. Soc.* 1932. **3**: 20-30.
2. Van Vliet, P.; Sarinten, M.; Toekimin, J. Mer-[Ru(terpy)Cl₃] (terpy = 2,2':6',2''-terpyridine) shows biological activity, forms interstrand cross-links in DNA and binds two guanine derivatives in a trans configuration. *Inorganica Chimica Acta.* 1995. **231**: 57-64.
3. Duprez, V.; Biancardo, M.; Spanggaard, H. Synthesis of Conjugated Polymers Containing Terpyridine-Ruthenium Complexes: Photovoltaic Applications. *Macromolecules.* 2005. **38**: 10436-10448.
4. Holder, E.; Marin, V.; Meier, M.; Schubert, U. A Novel Light-Emitting Mixed-Ligand Iridium(III) Complex with a Terpyridine-Poly(ethylene glycol) Macroligand. *Macromolecular Rapid Communications.* 2004. **25**: 1491-1496.
5. Zakeeruddin, S.; Nazeeruddin, M.; Pechy, P.; Rotzinger, F.; Humphry-Baker, K. Molecular Engineering of Photosensitizers for Nanocrystalline Solar Cells: Synthesis and Characterization of Ru Dyes Based on Phosphonated Terpyridines. *Inorg. Chem.* 1997. **36**: 5937-5946.
6. Hong-Yuan, L.; Jian-Hui, J.; Xiao-Bing, Z.; Chun-Yan, L.; Guo, S.; Ru-Qin, Y. Synthesis of porphyrin-appended terpyridine as a chemosensor for cadmium based on fluorescent enhancement. *Talanta.* 2007. **72**: 575-581.
7. Basabe-Desmonts, L.; Reinhoudt, D.; Crego-Calama, M. Design of fluorescent materials for chemical sensing. *Chem. Soc. Rev.* 2007. **36**: 993-1017.
8. Kim, H.; Wen Xiu, R.; Kim, J.; Yoon, J. Fluorescent and colorimetric sensors for detection of lead, cadmium, and mercury ions. *Chem. Soc. Rev.* 2012. **41**: 3210-3244.
9. Clifton, J. Mercury Exposure and Public Health. *Pediatric Clinics of North America Children's Health and the Environment: Part II.* 2007. **54**: 237-245.
10. Elly, C. Dithizone Procedure for Mercury Analysis. *Journal Water Pollution Control Federation.* 45. **5**: 940-945.
11. Shujiang, T.; Runhong, J.; Jiang, Z.; Yan, Z.; Changsheng, Y.; Shunjun, J. Kröhnke reaction in aqueous media: one-pot clean synthesis of 4'-aryl-2,2' 6',2''-terpyridines, *Tetrahedron.* 2007. **67**: 381-388.
12. Thornley, P.; Starkey, J.; Zibaseresht, R. 4'-(o-ToluyI)-2,2':6',2''-terpyridine: synthesis, bromination, complexation, and X-ray crystallographic characterization. *Journal of Coordination Chemistry.* 2011. **64**: 145-158.
13. Théraulaz, F.; Thomas, O. Complexometric determination of mer-

- cury (II) in waters by spectrophotometry of its dithizone complex. *Microchimica Acta*. 1994. **113**: 53-59.
14. Hashemi-Moghaddam, H.; Saber-Tehrani, M. Sensitive mercury speciation by reversed-phase column high-performance liquid chromatography with UV-Visible detection after solid-phase extraction using 6-mercaptopurine and dithizone. *J AOAC Int*. 2008. 91: 1453-1458.
15. Mathew, L.; Rao, T.; Chonatumatom, P.; Iyer, S.; Damodaran, A. Simultaneous determination of copper, mercury and lead by first-order derivative spectrophotometry using dithizone as reagent. *Microchimica Acta*. 1997. **118**: 249-256.
16. Ding, Y.; Wang, F.; Ku, Z.; Wang, L.; Zhou, H. Hydrothermal synthesis and crystal structure of $[\text{Zn}(\text{pytpy})_2][\text{NO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Journal Of Structural Chemistry*. 1999. **50**: 1212-1215.
17. Robert, M.; Deng, K.; Dillon, A.; Goeta, M.; Sekwale, A. Synthesis and structural characterization of four saccharinate - Metal complexes with 2,2':6,2''-terpyridine (terpy) as a co-ligand. *Inorganica Chimica Acta*. 2008. **361**: 1542-1546.
18. Matković-Čalogović, D.; Popović, Z.; Korpar-Čolig, B. Mercury(II) complex with terpyridine: structure of the 2:1 solvate of $[\text{Hg}(\text{terpy})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ with acetone. *Journal Of Chemical Crystallography*. 2007. **25**: 453-458.

