

APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Zastosowanie analizy termicznej do badania związków koordynacyjnych

AGNIESZKA JABŁOŃSKA-WAWRZYCKA, MAŁGORZATA ZIENKIEWICZ, BARBARA BARSZCZ
UNIwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy Jana Kochanowskiego w Kielcach,
Instytut Chemii

STRESZCZENIE

Analiza termiczna znajduje zastosowanie jako metoda badawcza zjawisk fizycznych oraz reakcji chemicznych zachodzących w próbce substancji wskutek zmian temperatury w czasie. W swojej pracy wykorzystujemy metodę termograwimetryczną do badania trwałości termicznej i potwierdzenia składu połączeń koordynacyjnych metali przejściowych z pochodnymi pirydyny i imidazolu. Przeprowadzona analiza TG przykładowych kompleksów wykazała bardzo dobrą korelację wyników z danymi strukturalnymi i potwierdziła słuszność zaproponowanych wzorów sumarycznych oraz pozwoliła przewidzieć prawidłowo wzory strukturalne.

Application of thermal analysis in complexes researches

ABSTRACT

Thermal methods of analysis are widely used for indicating thermal stability, thermal decomposition and other properties of solid compounds. In this work we report thermal behavior of exemplary complexes with pyridine and imidazole derivatives as the ligands. The results of the thermal analysis correlate very well with the data of CHN, IR and X-ray diffraction methods.

1. WSTĘP

Analiza termiczna zajmuje znaczące miejsce wśród metod badawczych. Służy do badania zjawisk fizycznych oraz reakcji chemicznych zachodzących w próbkach substancji i materiałów pod wpływem zmian temperatury otoczenia w czasie [1]. Na skutek tych przemian zmieniają się różne parametry układu, a mianowicie: masa, entalpia, lepkość, przewodnictwo elektryczne itp. W zależności od rodzaju badanego parametru zmieniającego się w funkcji temperatury, wyróżniamy wiele metod analizy termicznej. Do tradycyjnych zaliczamy termogravimetrię (TG), termiczną analizę różnicową (DTA) oraz różnicową kalorymetrię skaningową (DSC). Bardziej nowoczesne są metody specjalne takie jak: analiza termomechaniczna (TMA), dynamiczna analiza mechaniczna (DMA) czy termomikroskopia (μ TA) [1, 2]. Dzięki tym metodom można wyznaczyć parametry termodynamiczne i kinetyczne zachodzących reakcji. Zakres badań obejmuje: (i) oznaczanie składu fazowego i chemicznego oraz czystości substancji, (ii) określenie właściwości substancji lub materiałów czułych na temperaturę, (iii) badanie kinetyki zachodzenia procesów, (iv) określenie trwałości substancji. Metoda ta stanowi również istotną pomoc w identyfikacji produktów przemian zachodzących pod wpływem temperatury. W związku z powyższym, analiza termiczna wykorzystywana jest między innymi do badania połączeń kompleksowych oraz polimerów koordynacyjnych, które ze względu na zastosowanie są poszukiwane jako nowe materiały porowate (MOFs). Dlatego też, celem naszej pracy jest przedstawienie przykładów zastosowania metod termicznych (TG, DTG, DSC) do badania przemian termicznych połączeń koordynacyjnych Mn(II), Cd(II) i Cu(II) z pochodnymi imidazolu i pirydyny, a także korelacja otrzymanych wyników badań z danymi eksperymentalnymi innych technik badawczych takich jak analiza elementarna czy metoda X-ray.

2. MATERIAŁ I METODY BADAWCZE

2.1. Odczynniki

Do syntezy związków koordynacyjnych $[\text{Mn}(2,3\text{-PydcH})_2][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]$ **1**, $[\text{Cd}(4\text{-Me-5-CHOIm})_4](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ **2** oraz $[\text{Cu}(2\text{-CH}_2\text{OHBIIm})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ **3** wykorzystano sole azotanowe(V) poszczególnych jonów o wzorze ogólnym $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98,5\%$) firmy Merck Chemical Company. Natomiast użyte do preparatyki pochodne pirydyny i imidazolu: kwas 2,3-pirydynodikarboksylowy (2,3-PydcH₂) (99%), 4-metylo-5-karbaldehydoimidazol (4-Me-5-CHOIm)

(99%), 2-hydroksymetylobenzimidazol (2-CH₂OHBIIm) (97%) pochodzący z firmy Aldrich.

2.2. Aparatura badawcza

Analizę elementarną (C, H, N) otrzymanych związków koordynacyjnych wykonano na analizatorze firmy Elementar typu Vario EL III. Widma spektroskopowe w podczerwieni (IR) w zakresie 4000-500 cm⁻¹ zarejestrowano na spektrofotometrze firmy Nicolet typu FT-IR. Rozkłady termiczne wyodrębnionych kompleksów przeprowadzono na termowadze TG/SDTA 851^e firmy METTLER-TOLEDO zarówno w stacjonarnej atmosferze powietrza, jak i dynamicznej atmosferze N₂ (2 dm³/h). Badane związki ogrzewano w tyglach ceramicznych z Al₂O₃ o średnicy 40 μ l, z szybkością 5°/min, w zakresie temperatur 25-800°C (związki **1**, **3**) oraz 25-900°C **2**. Badania termicznej stabilności wyizolowanych połączeń koordynacyjnych przeprowadzono metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej, przy zastosowaniu mikrokalorymetru DSC METTLER-TOLEDO. Charakterystykę efektów termicznych (DSC) towarzyszących procesom rozkładów wykonano w przedziale od 25 do 125°C, z szybkością skanowania 5°/min. Analizy uzyskanych krzywych TG/DTG/DSC dokonano przy użyciu programu STAR^e SYSTEM (METTLER-TOLEDO) [2]. Pomiaru dyfraktometryczne (XRD) końcowych produktów dekompozycji sporządzono z wykorzystaniem dyfraktometru rentgenowskiego DRON-II firmy Buriewiestrik – Leningrad, ustawienie aparatu: napięcie na lampie rtg – 30 kV; natężenie prądu katodowego – 20 mA; przedział pomiarowy – 2000 imp/s; stała czasowa licznika scyntylacyjnego – 2 s; szczelina analizująca – 0,1 mm; CuK _{α} , $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$; filtr niklowy; temperatura – 295 K; zakres pomiarowy kąta 2 θ : 27-90°. Pozycje poszczególnych pików na dyfraktogramie wyznaczono metodą graficzną maksimum pików, natomiast ich intensywność metodą wysokości. Identyfikację fazową produktów finalnych przeprowadzono z wykorzystaniem programu XRAYAN [3].

2.3. Syntezy kompleksów

Syntezy kompleksów $[\text{Mn}(2,3\text{-PydcH})_2][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]$ **1**, $[\text{Cd}(4\text{-Me-5-CHOIm})_4](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$ **2** oraz $[\text{Cu}(2\text{-CH}_2\text{OHBIIm})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ **3** przeprowadzone zostały zgodnie z danymi literaturowymi [4-6].

2.3.1. Preparatyka kompleksu

$[\text{Mn}(2,3\text{-PydcH})_2][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]$ **1**

Kwas pirydyno-2,3-dikarboksylowy (2,3-PydcH₂) (1 mmol, 0,1674 g) rozpuszczono w mieszaninie wody redestylowanej i metanolu (35 ml), w stosunku 1:1. Do

otrzymanego roztworu (10 ml) dodawano porcjami wodny roztwór NaHCO_3 (1 mmol, 0,0838 g). Całość mieszano w temperaturze pokojowej, przez 15 minut, po czym stopniowo wkraplano 10 ml metanolowego roztworu $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol, 0,1255 g) i mieszano przez kolejne 4 godziny. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono w temperaturze pokojowej. Po miesiácu z roztworu wytrąciły się żółte kryształy, które wyizolowano i wysuszono w suszarce próżniowej.

2.3.2. Preparatyka kompleksu

$[\text{Cd}(4\text{-Me-5-CHOIm})_4](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ **2**

Roztwór (20 ml) 4-Me-5-CHOIm (2 mmol, 0,2200 g) w analitycznie czystym etanolu mieszano z roztworem (20 ml) soli kadmu(II) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol, 0,1540 g) rozpuszczonej w tym samym rozpuszczalniku, w którym rozpuszczono ligand. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono do powolnej krystalizacji w temperaturze pokojowej. Po trzech tygodniach, wyizolowano z roztworu macierzystego bezbarwny krystaliczny produkt, który przemyto izopropanolem. Otrzymany związek **2** suszono w suszarce próżniowej.

2.3.3. Preparatyka kompleksu

$[\text{Cu}(2\text{-CH}_2\text{OHIm})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ **3**

Sporządzono roztwory $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol, 0,2416 g) oraz 2- CH_2OHIm (2 mmol, 0,2962 g) w mieszaninie (10 ml) etanolu i wody (2:1), a następnie wdroplono roztwór liganda do roztworu azotanu(V) miedzi(II). Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez godzinę, po czym przesączono, a przesącz pozostawiono do krystalizacji. Po kilku dniach w roztworze pojawiły się zielone monokryształy kompleksu **3**, które wyizolowano przez filtrację i wysuszono w suszarce próżniowej.

3. WYNIKI I Dyskusja

3.1. Analiza elementarna

Wyizolowane kompleksy Mn(II), Cd(II) oraz Cu(II) poddano analizie elementarnej na procentową zawartość węgla, wodoru i azotu. Otrzymane wyniki zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki analizy elementarnej na zawartość C, H, N badanych kompleksów

Kompleks	C %		H %		N %	
	Dośw.	Teoret.	Dośw.	Teoret.	Dośw.	Teoret.
$[\text{Mn}(2,3\text{-Pydch})_2]_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]$ 1	39,65	39,73	3,02	2,86	6,58	6,62
$[\text{Cd}(4\text{-Me-5-CHOIm})_4](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 2	34,50	34,60	3,50	3,80	20,00	20,20
$[\text{Cu}(2\text{-CH}_2\text{OHIm})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ 3	38,41	38,29	3,50	3,62	16,42	16,75

Bardzo dobra zgodność danych doświadczalnych z teoretycznymi potwierdziła, że zaproponowane wzory sumaryczne badanych kompleksów są prawidłowe.

3.2. Badania spektroskopowe w podczerwieni (IR)

Badania spektroskopowe IR wyizolowanych połączeń miały na celu potwierdzenie procesu koordynacji podczas syntezy połączeń, oraz wskazanie atomów donorowych grup funkcyjnych ligandów tworzących wiązania z jonami centralnymi. Obrazy spektralne wykazały, że we wszystkich kompleksach zarówno pochodne pirydyny jak i imidazolu pełnią funkcje ligandów chelatowych, tworząc wiązania koordynacyjne poprzez atomy N pierścieni heterocyklicznych oraz atomy O odpowiednio: grup $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$ i $-\text{COO}^-$. Świadczą o tym znaczne przesunięcia pasm odpowiedzialnych za drgania walencyjne V_{OH} , $V_{\text{C-O}}$, $V_{\text{C=O}}$ oraz $V_{\text{C=N}}$ (Tab. 2). Widma w podczerwieni kompleksów Cu(II) i Cd(II) potwierdzają także obecność jonów azotanowych(V). Jony NO_3^- mogą kompensować ładunek kationu lub znajdować się wewnątrz sfery koordynacyjnej. Według Nakamoto [7] jonowo związany azotan (V) charakteryzuje się pikami poniżej 1390 cm^{-1} , natomiast związany wiązaniem koordynacyjnym ujawnia się w widmie kompleksu powyżej tej wartości. W oparciu o charakterystyczną absorpcję przy częstościach z przedziału $1800\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ Lever [8] dodatkowo zaproponował metodę spektroskopową pozwalającą odróżnić azotany(V) skoordynowane mono- lub chelatowo do jonu centralnego. W tym zakresie występują dwa pasma: dla azotanu(V) koordynującego monodonorowo różnica częstości między pikami absorpcyjnymi mieści się w przedziale $\Delta = 5\text{-}26\text{ cm}^{-1}$, natomiast w przypadku jonów jako ligandów dwudonorowych różnica jest większa i mieści się w zakresie $20\text{-}66\text{ cm}^{-1}$. W przypadku kompleksu miedzi(II) widmo prócz pasma odpowiedzialnego za jonowo związane azotany (1366 cm^{-1}) posiada także pasmo przy 1416 cm^{-1} wskazujące na koordynacyjny charakter jonów NO_3^- . Różnica drgań w zakresie $1800\text{-}1700$ sugeruje, że tylko jeden atom tlenu pochodzący z azotanów(V) tworzy wiązanie koordynacyjne z jonem Cu(II) (Tab. 2). Natomiast, obraz spektralny związku **2** wskazuje,

Tabela 2. Porównanie wartości absorpcji grup charakterystycznych dla pochodnych pirydyny i imidazolu z ich związkami koordynacyjnymi

Rodzaj drgań	ν OH(H ₂ O)	ν OH(COOH)	ν O-H	ν COOH	ν_{as}, ν_s COO ⁻	ν C=C	ν C=N	ν C-O	ν C=O	ν NO ₃ ⁻
2,3-PydcH ₂ (LH ₂)	–	3443	–	1715	–	1602 1584	1474 1439	1056 1040	–	–
[Mn(LH) ₂] ₂ [Mn(H ₂ O) ₆] 1	3571 3548	3437	–	1700	1697 1373 ($\Delta = 322$)	1600 1564	1444	1098 1064	–	–
4-Me-5-CHOIm (L ¹)	–	–	–	–	–	1582	1455 1437	–	1662	–
[Cd(L ¹) ₄](NO ₃) ₂ (H ₂ O) 2	3604 3506	–	–	–	–	1587	1452 1439	–	1658	1378
2-CH ₂ OHBIm (L ²)	–	–	3237	–	–	1619 1589 1546 1532	1486 1456 1438	1039	–	–
[Cu(L ²) ₂ (NO ₃)](NO ₃)(H ₂ O) 3	3376	–	3205	–	–	1597 1546	1473 1457	1062 1033	–	1416 1366

że w kompleksie Cd(II) obecne są tylko azotany(V) występujące w roli przeciwjonów, o czym świadczy pasmo przy 1378 cm⁻¹ (Tab. 2). Badania IR potwierdziły, że w połączeniu kompleksowym Mn(II) występują zarówno grupy –COOH jak i –COO⁻. Świadczą o tym pasma, odpowiednio przy 1700 oraz 1697 i 1375 cm⁻¹ (Tab. 2). Dowodem na monodonorowy sposób koordynacji karboksylanów do jonów Mn(II) jest wartość różnicy drgań rozciągających ($\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$) w zakresie 1700-1300 cm⁻¹ wynosząca 322 cm⁻¹ [7].

3.3. Analiza termograwimetryczna

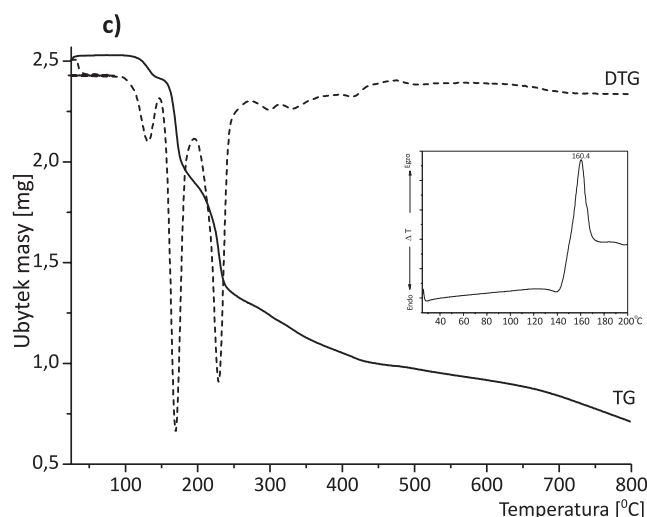
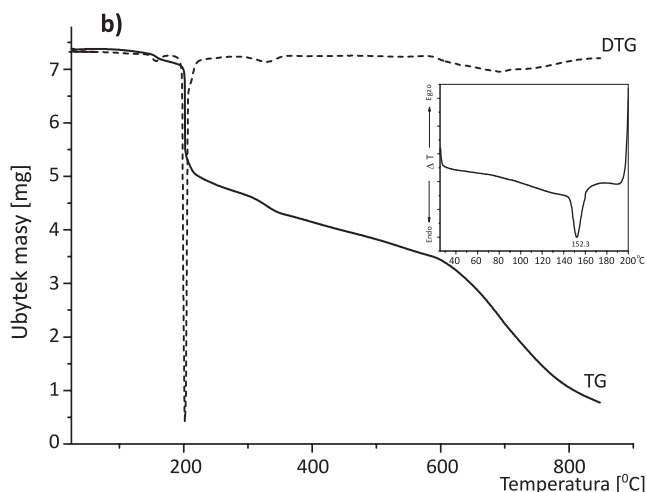
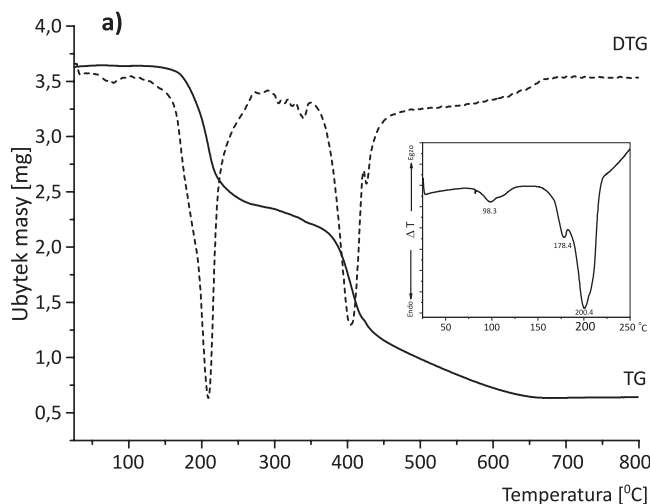
Analiza TG kompleksu **1** wskazała, iż związek jest trwały do temperatury 90°C, a następnie ulega rozkładowi w trzech etapach (Rys. 1a). Pierwszy stopień (90-270°C) odpowiada utracie 6 molekuł wody związanej koordynacyjnie z jonem Mn²⁺ (34,86% ubytku masy). W tym etapie odchodzi także 6 cząsteczek CO₂ i 2 cząsteczki CO, typowy produkt rozpadu grup –COOH ligandów (Tab. 3). Kolejne dwa etapy są związane z odszczepieniem dalszych fragmentów

Tabela 3. Rozkład termiczny badanych związków koordynacyjnych

Kompleks	Etap rozkładu	Zakres temperatury [°C]	Efekt termiczny	Ubytek masy [%]		Odchodzący fragment	Produkt końcowy
				Dośw.	Teoret.		
[Mn(2,3-PydcH ₂) ₂] ₂ [Mn(H ₂ O) ₆] 1	I	90-270	Endo	34,86	33,72	6 H ₂ O, 1,91 L	MnO
	II	270-470	Egzo	36,05	36,89	2,8 L	
	III	470-720	Egzo	12,17	12,62	0,96 L	
	Σ			83,08	83,23		
[Cd(4-Me-5-CHOIm) ₄](NO ₃) ₂ (H ₂ O) 2	I	70-175	Endo	3,09	2,59	H ₂ O	Cd*
	II	175-275	Egzo	33,17	33,42	2 NO ₃ ⁻ , 0,98 L	
	III	275-800	Egzo	47,56	47,24	3,02 L	
	Σ			83,82	83,25		
[Cu(2-CH ₂ OHBIm) ₂ (NO ₃)](NO ₃)(H ₂ O) 3	I	85-145	Endo	4,54	3,59	H ₂ O	CuO
	II	145-195	Endo	20,63	20,75	0,70 L	
	III	195-270	Egzo	22,14	21,93	NO ₃ ⁻ , H ₂ O _(s) , 0,21 L	
	IV	270-800	Egzo	38,18	37,68	1,07 L	
	Σ			85,49	83,95		

* Produkt rozkładu, metaliczny kadm w temperaturze 1000 °C bardzo szybko utlenia się tlenem atmosferycznym do CdO

poходnej pirydyny, łącznie z atomami donorowymi odrywaniymi w ostatnim stopniu rozkładu. Produktem końcowym procesu jest tlenek manganu(II). Połączenie koordynacyjne **2** wykazuje trwałość do temperatury 70°C, po czym następuje jego trójstopniowy rozkład (Rys. 1b). Pierwszy niewielki ubytek masy (3,09%) następuje już w zakresie temperatur



Rysunek 1. Krzywe TG, DTG i DSC dla kompleksów **1** (a), **2** (b) oraz **3** (c)

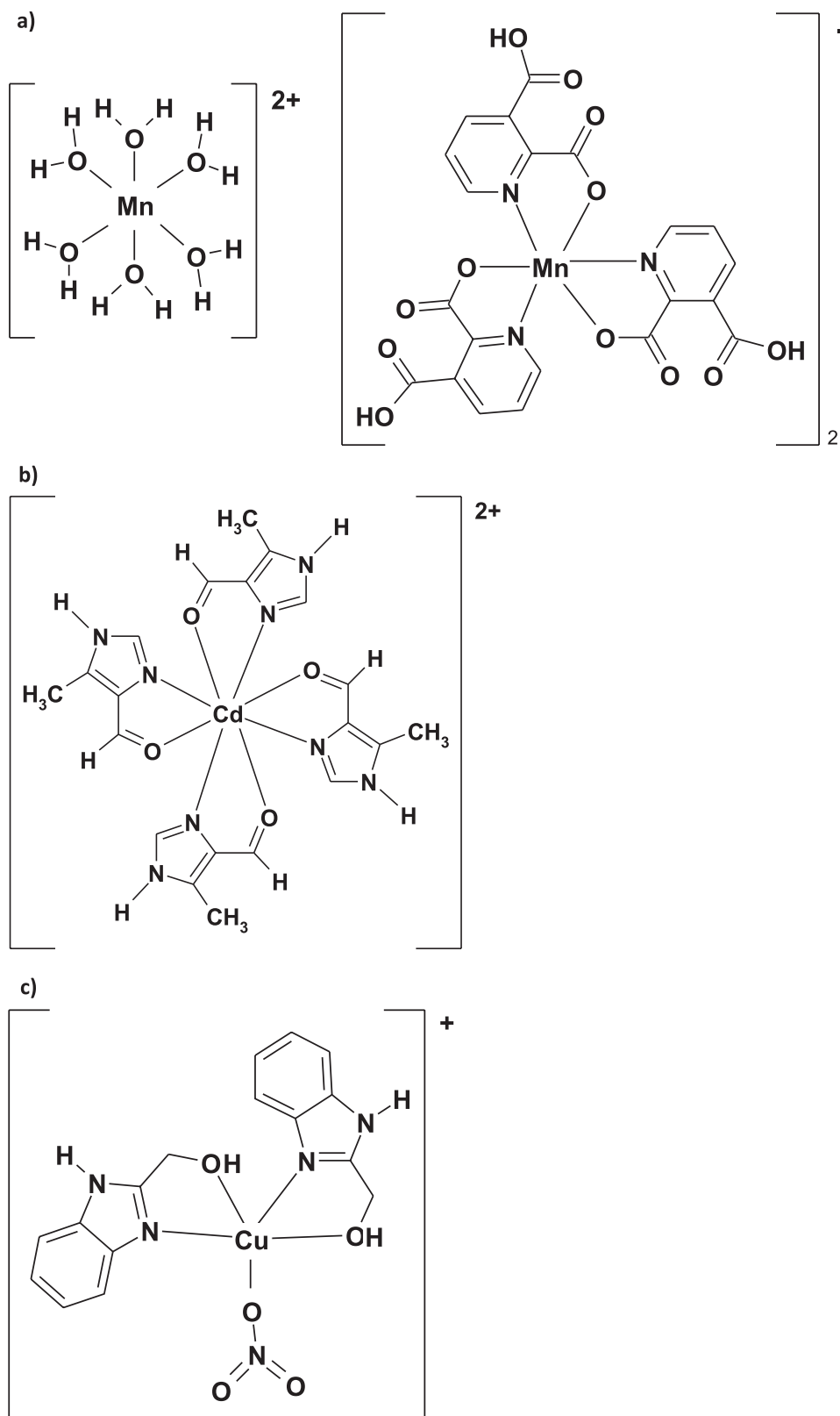
70-175°C i odpowiada odejściu 1 mola H_2O , zajmującej miejsce w sieci krystalicznej kompleksu (Tab. 3). W drugim etapie oderwaniu ulegają jony azotanowe(V) kompensujące ładunek kationu kompleksowego oraz podstawniki metylowe pierścieni heterocyklicznych (33,17 % ubytku masy). Trzeci stopień dekompozycji jest związany z oderwaniem pierścieni liganda zawierających atomy donorowe N i O (Tab. 3). Stwierdzono, iż końcowy produkt dekompozycji, którym jest metaliczny kadm, pod wpływem atmosfery powietrza w piecu i wysokiej temperatury utlenia się do CdO. Analiza fazowa produktu finalnego wykazała obecność fazy monteponitu (CdO) o numerze karty identyfikacyjnej JCPDS: ICDD 5-640 [9].

Badania termogravimetryczne w dynamicznej atmosferze azotu wykazały, że kompleks Cu(II) **3**, jest stabilny do temperatury 85°C, a następnie ulega rozkładowi w czterech etapach, co obrazuje Rysunek 1c. Pierwszy stopień rozkładu (85-145°C) stanowi 4,54% masy próbki i jest związany z oderwaniem cząsteczki wody, czemu towarzyszy endotermiczny efekt na krzywej DSC (Tab. 3). Przyjmuje się, że woda krystalizacyjna na skutek słabych oddziaływań z kompleksem odchodzi już poniżej 90°C [10]. Często jednak cząsteczka wody jest dodatkowo zaangażowana w tworzenie licznych wiązań wodorowych, co wpływa na przesunięcie tego zakresu w kierunku wyższych temperatur. Kolejnym etapom dekompozycji przypisuje się odszczepienie dwóch cząsteczek $2-CH_2OHIm$ i jonowo związanych azotanów. Ostatni etap rozkładu charakteryzuje się największym ubytkiem masy (37,68%) i wiąże się z oderwaniem najsilniej związanych atomów donorowych. Produktem końcowym jest tlenek miedzi(II).

Podsumowując, badania procesów rozkładu termicznego uzyskanych połączeń koordynacyjnych Mn(II), Cd(II) i Cu(II) wykazały, że trwałość termiczna kompleksów maleje w szeregu **1** > **3** > **2**.

Przedstawione wyniki potwierdziły także słuszność wzorów sumarycznych badanych kompleksów zaproponowanych w oparciu o analizę elementarną C, H, N.

Analiza termogravimetryczna pozwoliła również na identyfikację i określenie natury cząsteczek wody w związkach. W dwóch spośród zbadanych kompleksów, a mianowicie: **2** i **3** stwierdzono obecność wody krystalizacyjnej, natomiast w połączeniu **1** analiza TG posłużyła do identyfikacji cząsteczek wody koordynacyjnej bezpośrednio związanych z jonem manganu(II). Uzyskane wyniki z analizy termicznej bardzo dobrze korelują z badaniami krystalograficznymi kompleksów gdyż struktury krystaliczne wykazały również obecność wody koordynacyjnej w kompleksie Mn(II)



Rysunek 2. Schemat sfery koordynacyjnej kompleksów 1 (a), 2 (b) oraz 3 (c)

[4] oraz wody sieciowej w pozostałych dwóch połączeniach Cd(II) [5] i Cu(II) [6].

Atomy donorowe azotu i tlenu ligandów uczestniczących w koordynacji do jonów centralnych, we wszystkich trzech przypadkach odchodzą w ostatnich etapach rozkładów, co wskazuje na silne wiązania jon metalu – atom donorowy liganda (Rys. 2).

Na podstawie analizy krzywych TG/DTG udało się także określić funkcję jonów NO_3^- w kompleksach. Jony azotanowe(V) koordynujące do jonów centralnych ulegają degradacji w przedziale temperatur 380-480°C [11], natomiast azotany(V) pełniące rolę przeciwjonów mogą odszczebiać się w niższej temperaturze około 160°C [12]. Na tej podstawie wykazali-

śmy obecność jonowo i koordynacyjnie związanych azotanów(V) w kompleksie **3** oraz kompensujących ładunek w związku **2**. Sposób koordynacji jonów azotanowych(V), zaproponowany na podstawie analizy TG, jest również zgodny z rozszyfrowanymi strukturami [4-6].

4. WNIOSKI

Przeprowadzone badania termiczne na wybranych kompleksach Mn(II), Cd(II) oraz Cu(II) wykazały dobrą korelację otrzymanych wyników z danymi ekspery-

mentalnymi innymi metod, w tym metody X-ray. Zatem, pomiary termogravimetryczne, wzbogacone o wiedzę z zakresu chemii koordynacyjnej pozwalają wykorzystać metodę termiczną jako uzupełniającą w badaniach nad związkami koordynacyjnymi. Analiza TG jest niezwykle istotna przy ustaleniu prawidłowego składu i budowy kompleksu w przypadku gdy otrzymuje się związki w postaci amorficznej lub otrzymane rentgenogramy polikryształów są zbyt trudne do rozszyfrowania.

Publikacja jest częścią składową projektu naukowego M. Zienkiewicz współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach programu „Stypendia naukowe dla doktorantów kierunków istotnych dla rozwoju regionu, który realizowany jest w ramach Programu Operacyjny Kapitał Ludzki, Priorytet VIII Regionalne Kadry Gospodarki, Działanie 8.2 Transfer Wiedzy, Poddziałanie 8.2.1 Wsparcie dla współpracy sfery nauki i przedsiębiorstw”.

LITERATURA

- [1] Małecka B., Podstawy metod analizy termicznej, VI Szkoła Analizy Termicznej SAT'10, Zakopane, 25-28 kwietnia, 2010.
- [2] Thermogravimetry for exacting requirements TG/SDTA 851°, Module Mettler – Toledo.
- [3] Marciniak M., Diduszko R., XRAYAN™ – Program do rentgenowskiej analizy fazowej, wersja 2.90, 1994.
- [4] Zienkiewicz M., Jabłońska-Wawrzycka A., Barszcz B., Stadnicka K., Hodorowicz M., Jezierska J., Związki koordynacyjne Mn(II) z N, O-donorowymi bioligandami. Właściwości fizykochemiczne i struktura, 53 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Gliwice, 14-18 września, 2010, 124.
- [5] Barszcz B., Hodorowicz S., Stadnicka K., Jabłońska-Wawrzycka A., A comparison of the coordination geometries of some 4-methylimidazole-5-carbaldehyde complexes with Zn(II), Cd(II) and Co(II) ions in the solid state and aqueous solution, *Polyhedron*, 24, 627-637, 2005.
- [6] Barszcz B., Jabłońska-Wawrzycka A., Stadnicka K., Jezierska J., Coordination chemistry of 2-hydroxymethylbenzimidazole complexes with copper(II) and cadmium(II) ions: Similarities and differences, *Polyhedron*, 27, 3500-3508, 2008.
- [7] Nakamoto K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, 6 edycja, Wiley, New York, 2009.
- [8] Lever A.B.P., In Electronic Spectroscopy, 2 edycja, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [9] Powder Diffraction File, JCPDS: ICDD, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pa 19081, Data 1990, File No 5-640.
- [10] Barszcz B., Głowiak T., Jezierska J., Crystal and molecular structures of eight-coordinate (CuN_4O_4) and six-coordinate (CuN_4O_2) Cu(II) complexes with 4-methyl-5-imidazole-carboxaldehyde or 1-benzyl-2-hydroxymethylimidazole, respectively. Spectroscopic and potentiometric studies, *Polyhedron*, 18, 3713-3721, 1999.
- [11] Dong Y.-B., Layland R. C., Smith M. D., Pschirer N.G., Bunz U.H.F., Zur Loye H.C., Syntheses and Characterizations of One-Dimensional Coordination Polymers Generated from Cadmium Nitrate and Bipyridine Ligands, *Inorg. Chem.*, 38, 3056-3060, 1999.
- [12] Materazzi S., Aquili S., De Angelis Curtis S., Vecchio S., Kurdziel K., Sagone F., Biomimetic complexes: thermal stability, kinetic study and decomposition mechanism of Co(II)-, Ni(II)- and Cu(II)-4(5)-hydroxymethyl-5(4)-methylimidazole complexes, *Thermochim. Acta*, 421, 19-24, 2004.