

**KOMPLEKSY JONÓW METALI
d- I *f*-ELEKTRONOWYCH
Z *N*-TLENKIEM PIRYDINY I ZWIĄZKAMI
POCHODNYMI: BADANIA SPEKTROSKOPOWE**

COMPLEXES OF *d*- AND *f*-METAL IONS WITH
PYRIDINE *N*-OXIDE AND ITS DERIVATIVES:
SPECTROSCOPIC STUDIES

Zbigniew Hnatejko

*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
e-mail: zbychuh@amu.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Kompleksy *N*-tlenku pirydyny i jej podstawionych analogów
 - 1.1. Kompleksy jonów metali z *N*-tlenkiem pirydyny
 - 1.1.1. Kompleksy metali *d*-elektronowych z *N*-tlenkiem 2-merkaptopirydyny
 - 1.1.2. Kompleksy *N*-tlenków kwasów pirydynokarboksylowych
2. Kompleksy *N*-tlenku i *N,N'*-ditlenku 2,2'-bipirydyny i jej analogów
 - 2.1. Kompleksy metali *d*- i *f*-elektronowych z *N*-tlenkiem i *N,N'*-ditlenkiem 2,2'-bipirydyny
 - 2.2. Kryptaty europu z *N,N'*-ditlenkiem 2,2'-bipirydyny i 2,2'-ditlenkiem 3,3'-biizochinoliny
3. Praktyczne zastosowania *N*-tlenków i ich kompleksów

Piśmiennictwo cytowane



Dr Zbigniew Hnatejko – ukończył studia chemiczne na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Na tym samym wydziale obronił w 1996 r. pracę doktorską pod kierunkiem prof. Elbanowskiego pt. *Luminescencyjne właściwości kompleksów lantanowców z wybranymi kwasami aminopolikarboksylowymi*. Po uzyskaniu stopnia doktora został zatrudniony na Wydziale Chemii UAM, w Zakładzie Ziem Rzadkich, na stanowisku adiunkta.

Przedmiotem jego głównych zainteresowań naukowych są kompleksy jonów metali *d*- i *f*-elektronowych.

Aktualnie prowadzi badania nad otrzymywaniem nowych kompleksów jonów metali, w szczególności jonów europu i uranylu, z *N*-tlenkami, pochodnymi pirydyny i kwasów pirydynokarboksylowych. Badania te dotyczą poznania ich struktur oraz właściwości fizykochemicznych, w tym właściwości spektroskopowych.

Dr Zbigniew Hnatejko jest współautorem 50 prac naukowych, opublikowanych prawie wyłącznie w czasopismach o zasięgu międzynarodowym.

ABSTRACT

This article reviews results of studies, collected in the literature, related to complexation abilities of pyridine *N*-oxides, including forms and properties of *d*- and *f*-metal ion complexes with this group of ligands. In this paper the synthetic pathways of the ligands, based on an oxidation of the corresponding heterocyclic compounds are presented (Scheme 3) [2, 4, 5]. Substituted pyridine *N*-oxides form an interesting group of compounds, which have found numerous applications [296–299, 314–318]. They have been used in catalysis, crystal engineering, synthesis of coordination polymers, as well as drugs and components in pharmaceutical chemistry [300–309]. Some of them are useful in destroying of microorganisms and the HIV virus [277, 278, 303–307]. Moreover, they are important compounds in the thermal and photochemical oxidation processes [296–299].

The complexes of metal ions with the *N*-oxide ligands can be formed by binding an oxygen atom of the $N\rightarrow O$ group, and/or by binding the substituents present in the aromatic ring, e.g. oxygen atoms of carboxylic groups. The complexes can be obtained in monomeric [64, 159], dimeric [58] or polymeric forms [60, 153, 175]. The formation of polymeric forms is more effective when the distance between the positions of COOH and $N\rightarrow O$ groups in the aromatic ring increases [168]. Complexes of Ln^{3+} ions and particularly of Eu^{3+} with pyridine *N*-oxides are good luminescent materials, better than their heterocyclic counterparts [180, 211]. The emission intensity of europium ions in these systems depends on the efficiency of the LMCT (ligand-metal charge transfer) and LMET (ligand-metal energy transfer) transitions, as well as on electron-donor properties of the substituents present in the pyridine *N*-oxide ring [37, 132, 155]. A special role in the complexation of Ln^{3+} ions plays cryptands, which can encapsulate the metal ion. This process protects the metal ion from a penetration of its first coordination sphere by solvent molecules or counterions [245, 246]. The complexes of europium(III) with macromonocyclic, macrobicyclic and acyclic ligands, equipped with photoactive units such as pyridine *N*-oxide, 2,2'-bipyridine-*N,N'*-dioxide or 3,3'-biisoquinoline-2,2'-dioxide in solutions, solid states, and incorporated in a silicate matrices by sol-gel method, gained a lot of attention [247–274].

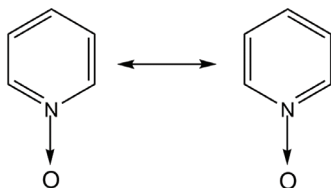
Keywords: complexes, *d*- and *f*- metal ions, pyridine *N*-oxides, spectroscopy

Słowa kluczowe: kompleksy, jony metali *d*- i *f*-elektronowych, *N*-tlenki pirydyny, spektroskopia

WPROWADZENIE

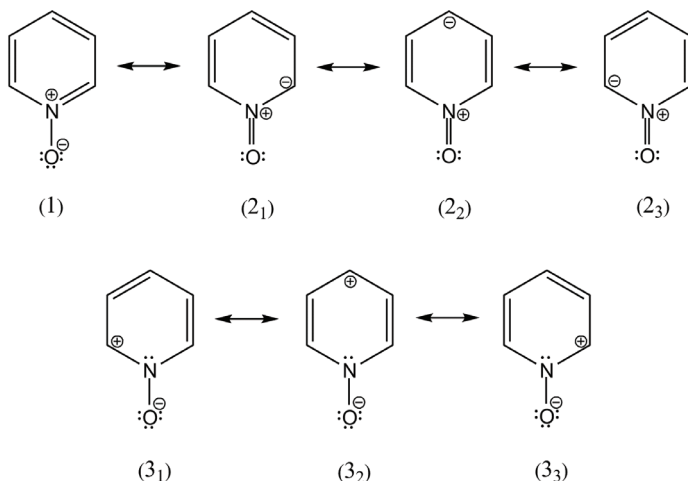
N-tlenki pirydyny tworzą specyficzną grupę aromatycznych związków heterocyklicznych. Atom azotu, z grupy $N \rightarrow O$, jest w tych związkach elementem pierścienia aromatycznego. Wiązanie koordynacyjne, występujące w tych układach, łączy atom tlenu z atomem azotu, obdarzonym wolną parą elektronową, która nie wchodzi w skład systemu elektronów π cząsteczki.

Ponieważ grupa $N \rightarrow O$ jest związana wiązaniem podwójnym z sąsiadującym atomem węgla, związki takie można by traktować również, jako rodzaj nitronów [1]. Istnieją jednak pewne względy, które nakazują wyraźnie rozdzielić te dwie grupy związków. Zasadnicza różnica między nimi polega na zachowaniu reguły Hückla przez *N*-tlenki pirydyny. Cząsteczkę najprostszego aromatycznego *N*-tlenku – *N*-tlenku pirydyny (PyO), można rozpatrywać jako hybrydę dwu struktur Kekulego (Schemat 1).



Schemat 1
Scheme 1

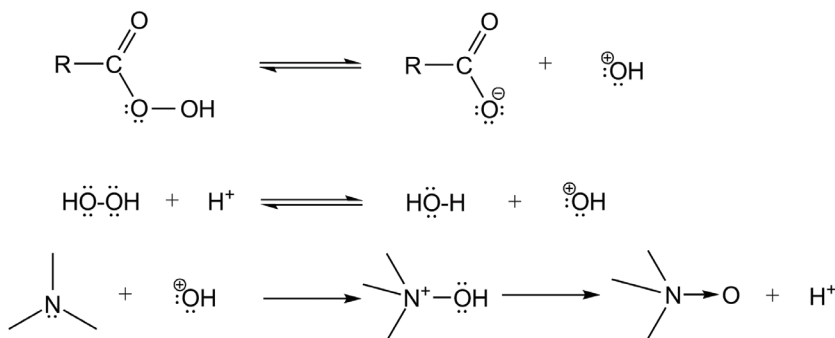
Wolna para elektronowa występująca na atomie tlenu jest w rezonansie z sekstem elektronowym pierścienia aromatycznego. Przyjąć więc można, że poniższe formy kanoniczne (Schemat 2) wiernie odzwierciedlają cząsteczkę tego związku.



Schemat 2
Scheme 2

Ta różnorodność struktur rezonansowych ma również swoje praktyczne konsekwencje. Po pierwsze, stabilizuje strukturę tlenku, co czyni ją, w porównaniu z pirydyną, bardziej odporną na procesy redukcji. Po wtóre, ze względu na obecność struktur 2₍₁₋₃₎, substytucja elektrofilowa dokonuje się w pozycji C_{2,6 i 4}, czego nie obserwuje się w samej pirydynie, a wartość momentu dipolowego (μ_D) *N*-tlenku pirydyny jest mniejsza niż wartość skalkulowana w oparciu o μ_D pirydyny i grupy *N*-tlenkowej. Po trzecie, udział struktur 3₍₁₋₃₎, kieruje substytucję nukleofilową w te same pozycje, jak w przypadku substytucji elektrofilowej [2].

N-tlenek pirydyny po raz pierwszy został otrzymany w 1926 roku przez Meisenheimera. Komercyjnie, na rynku dostępny jest od 1954 roku [3]. PyO i jego pochodne w praktyce otrzymuje się przez utlenienie odpowiednich związków heterocyklicznych [2, 4, 5]. Rolę utleniacza pełnią nadkwasy – kwasy nadtleno- karboksylowe (nadtlenobenzoesowy, mononadtlenoftalowy), nadtlenki (wodoru, benzoilu) w obecności kwasów karboksylowych oraz kwas caro. Proces utleniania (Schemat 3) obrazują równania:



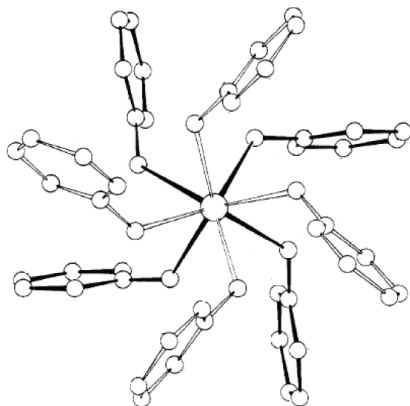
Schemat 3
Scheme 3

1. KOMPLEKSY *N*-TLENKU PIRYDYNY I JEJ PODSTAWIONYCH ANALOGÓW

1.1. KOMPLEKSY JONÓW METALI Z *N*-TLENKIEM PIRYDYNY

N-tlenek pirydyny (PyO) jest związkiem polarnym, charakteryzującym się dużą wartością momentu dipolowego (4,24 D) [6]. Jest ligandem tworzącym kompleksy koordynacyjne z jonami metali i dobrym donorem elektronów, łatwo tworzącym silne wiązania wodorowe [7–10]. Uczestniczy także w oddziaływaniach typu dipol-dipol i innych reakcjach asocjacyjnych, w których donorem jest tlen z grupy $\text{N} \rightarrow \text{O}$.

W drugiej połowie ubiegłego stulecia otrzymano szereg kompleksów metali z PyO, typu $[M(PyO)_6](ClO_4)_2$, $[M(PyO)_6](ClO_4)_3$, $[M(PyO)_8](ClO_4)_3$, $[M(PyO)_6](NO_3)_2$, $[M(PyO)_6]X_2$ ($X = Cl, Br, I$), które scharakteryzowano przy pomocy metod spektroskopowych (Rys. 1) [11–21].



Rysunek 1. Struktura kompleksu $[Nd(PyO)_8]^{3+}$ [wg 19]

Figure 1. The structure of $[Nd(PyO)_8]^{3+}$ complex [by 19]

Analiza widm IR wykazała, że silne pasmo *N*-tlenku pirydyny w CS_2 położone przy około 1265 cm^{-1} , związane z drganiami rozciągającymi grupy $N\rightarrow O$, νNO , badane w pastylkach KBr uległo przesunięciu do około 1243 cm^{-1} . W widmach kompleksów jonów metali, pasmo o tej samej intensywności, uległo dalszemu przesunięciu w stronę niższych wartości liczb falowych (1225 cm^{-1}). To obniżanie się wartości liczb falowych jest konsekwencją zmian w naturze wiązań $N\rightarrow O$, jako rezultat uczestnictwa tej grupy w koordynacji. Podczas tworzenia się wiązania $O\rightarrow M$ zwiększa się zapotrzebowanie na elektrony z donorowego atomu tlenu i tym samym obniża się udział podwójnego charakteru wiązań $N=O$, co odpowiada również zmniejszeniu się udziału struktur rezonansowych $2_{1,2,3}$ w ogólnym stanie cząsteczki (Schemat 2). Drganiom zginającym $N\rightarrow O$, δNO , w PyO przypisuje się pasmo 840 cm^{-1} . W widmach kompleksów obserwowano bardzo małe zmiany położenia tego pasma, mimo że, ze względu na koordynację atomu tlenu z grupy $N\rightarrow O$ do atomu metalu, należałoby się spodziewać zauważalnych zmian w położeniach pasm. Przyczynę tego zjawiska wyjaśniono w oparciu o dwa przeciwstawne efekty. Pierwszy, związany z obecnością wiązań δOH skoordynowanych cząsteczek wody, przesuwał położenia pasm w kierunku wyższych liczb falowych, drugi – działający przeciwnie – wywoływany był obniżaniem się charakteru wiązań πNO . Wielkość każdego z nich rzutowała na kierunek zmian położenia pasm [12]. Wpływ położenia atomu azotu i grupy $N\rightarrow O$ w serii izomerycznych heterocyklicznych *N*-tlenków na ich właściwości fizykochemiczne przedstawiono w pracy [13].

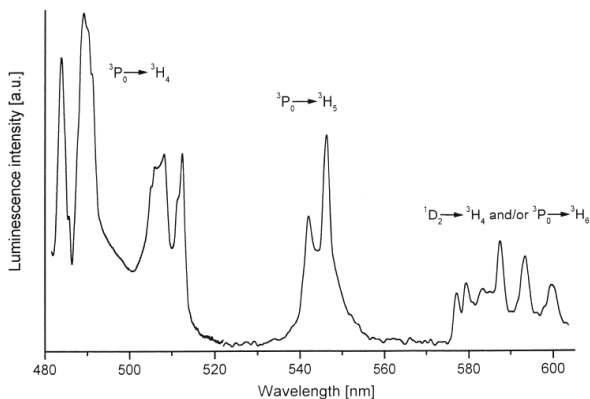
Modyfikacja liganda *N*-tlenkowego poprzez wprowadzenie grupy metylowej w położenie 3 lub 4 do cząsteczki PyO nie wpływała na zmianę struktury tworzącego

się kompleksu. Podobnie jak w przypadku *N*-tlenku pirydyny PyO, tak i z tymi ligandami jony Ln^{3+} tworzyły kompleksy typu $[\text{LnL}_8](\text{ClO}_4)_3$ [22–24]. Ligandy z innymi podstawnikami w pozycji 4, w pierścieniu heterocyklicznym, tworzyły kompleksy o odmiennej strukturze w porównaniu ze strukturami PyO [25, 26]. Taką sytuację obserwowano między innymi w przypadku ligandów 4-nitro- (NPyO), 4-chloro- (ClPyO), 4-cyjano- (CPyO) czy 4-dimetyloamino- (DPyO) *N*-tlenku pirydyny, gdzie obserwowano tworzenie się kompleksów: $[\text{Ln}(\text{NPyO})_7](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Ln}_2(\text{NPyO})_{13}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Ln}_2(\text{NPyO})_{15}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Ln}(\text{ClPyO})_7](\text{ClO}_4)_3$ [25], $[\text{Ln}(\text{DPyO})_6](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Ln}(\text{DPyO})_7](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Ln}(\text{CPyO})_5](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ln}(\text{CPyO})_6](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Ln}(\text{CPyO})_7](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [26].

N-tlenki pirydyny w obecności azotanów(V), halogenków, tiocyjanianów czy selenocyjanianów metali *d*-elektronowych i uranylu tworzyły kompleksy wewnątrzsferowe, np.: $[\text{M}(\text{PyO})_2(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{M}(\text{PyO})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{M}(\text{PyO})_4(\text{SCN})_2]$ czy $[\text{M}(\text{PyO})_3(\text{SeCN})_2]$ [27–31]. Duże zainteresowanie, ze względu na właściwości magnetyczne, wzbudzały kompleksy *N*-tlenków pirydyny z kationem Cu^{2+} . PyO z CuCl_2 tworzy dwie grupy kompleksów. W pierwszej grupie, w której stosunek molowy reagentów jest równy 1:1, obserwowano anormalną wartość momentu magnetycznego, równą 0,85 B.M. [32]. Kubo [33] sugerował, że tak niska wartość momentu magnetycznego jest związana z tworzeniem się dijądrowej cząsteczki kompleksu przy udziale mostkującego atomu tlenu. Istnienie takiego dijądrowego kompleksu $[\text{Cu}(\text{PyO})_2\text{Cl}_2]_2$ zostało, nieco później, potwierdzone analizą rentgenostrukturalną [34]. W strukturach monomerycznych $\text{Cu}(\text{PyO})_2\text{Cl}_2$, które tworzyły drugą grupę kompleksów, wartości momentów magnetycznych przekraczały 1,7 B.M. [29, 35]. Właściwości magnetyczne otrzymanych kompleksów skorelowano z wartościami pK_a *N*-tlenków oraz przeprowadzono dyskusję o roli podstawników i wpływie ich położenia, na obserwowane właściwości.

Kompleksom jonów Ln^{3+} , a w szczególności jonom Pr^{3+} i Eu^{3+} , z *N*-tlenkami lutydyny (dimetylopirydyny) tj. 2,6-lutydyny [36, 37], 3,4-lutydyny [38], 4-metoksy-2,6-lutydyny [39], 3-halogeno-2,6-lutydyny [39, 40] i 3-halogeno-4-metoksy-2,6-lutydyny [37, 41, 42] poświęcone są prace Hanuzy i współpracowników. Sześćcio- [36, 37 39–42] i osmiokoordynacyjne [38, 39] kompleksy Pr^{3+} scharakteryzowano za pomocą widm IR i Ramana oraz widm wzbudzenia i emisji. Autorzy wskazali, że przy określaniu budowy otrzymanych kompleksów, z wykorzystaniem widm IR i Ramana, szczególnie ważne są dwa zakresy drgań: 100–300 i 1150–1300 cm^{-1} .

W wymienionych rejonach występują drgania rozciągające i zginające Pr-O i Pr-X (X = Cl, Br, I), jak również drgania grupy *N*-tlenkowej. Dekonwolucję pasma oscylacyjnego 100–300 cm^{-1} z wykorzystaniem funkcji Lorenza stosowano do dyskusji oddziaływań Ln-O [36, 39, 41]. W widmach emisji kompleksów Pr^{3+} obserwowano pasma związane z przejściami elektronowymi $^3\text{P}_0\text{-}^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_0\text{-}^3\text{H}_5$, $^1\text{D}_2\text{-}^3\text{H}_4$ i $^3\text{P}_0\text{-}^3\text{H}_6$ (Rys. 2), z których przejścia $^3\text{P}_0\text{-}^3\text{H}_5$ i $^1\text{D}_2\text{-}^3\text{H}_4$, położone dla $\lambda_{\text{max}} \sim 550$ i 590 nm, charakteryzowały się największą intensywnością emisji i najdłuższymi czasami życia emisji τ , (dla $\lambda_{\text{max}} = 590$ nm $\tau \sim 550$ ns [38, 40]).



Rysunek 2. Widmo emisji kompleksu $[\text{PrCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{BrC}_7\text{H}_8\text{NO}_2)]\text{H}_2\text{O}$ [wg 40]

Figure 2. The emission spectrum of $[\text{PrCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{BrC}_7\text{H}_8\text{NO}_2)]\text{H}_2\text{O}$ complex [by 40]

Kompleksy europu [37] z w/w ligandami są dobrymi materiałami luminescencyjnymi. Efektywność emisji jonów $\text{Eu}(\text{III})$ w tych układach zależy od wydajności przejść LMCT (ang. *ligand-metal charge transfer*), jak również od elektrono-donorowych właściwości podstawników obecnych w pierścieniu N -tlenku lutydyny. Spośród przebadanych układów autorzy wskazali na kompleks $\text{EuCl}_3(3\text{Br}-4\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_7\text{H}_7\text{NO})_3$ [39], z ligandem wyposażonym w dwa elektrono-donorowe podstawniki Br - i CH_3O -, jako perspektywiczny materiał dla celów optoelektroniki.

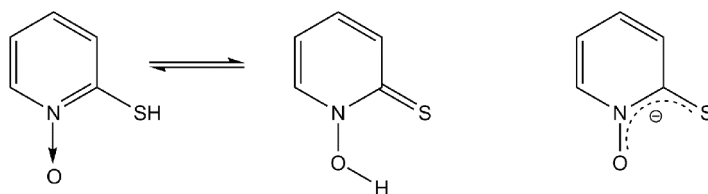
Oprócz kompleksów z jonami Ln^{3+} N -tlenek 2,6-lutydyny tworzy również kompleksy z jonami innych metali, gdzie w koordynacji poza cząsteczkami N -tlenku, uczestniczą też aniony NO_3^- i SCN^- [43]. Jony Mn , Co , Ni i Zn tworzą pięciokoordynacyjne kompleksy typu $[\text{ML}_2(\text{ONO}_2)(\text{O}_2\text{NO})]$ ($L = N$ -tlenek), w których aniony azotanowe(V) występują jednocześnie jako ligandy jedno- i dwukoordynacyjne. Jednokoordynacyjne jony azotanowe(V) są obecne w kompleksach miedzi $[\text{CuL}_2(\text{ONO}_2)_2]$ i kadmu $[\text{CdL}_4(\text{ONO}_2)_2]$. W dimerycznych kompleksach $[\text{L}_2(\text{SCN})_2\text{MgL}_2\text{Mg}(\text{NCS})_2\text{L}_2]$ i $[(\text{NCS})_2\text{HgL}_2\text{Hg}(\text{SCN})_2]$ ligandy SCN^- łączą się z atomami centralnymi za pośrednictwem dwóch różnych atomów – w kompleksie magnezowym za pomocą atomów azotu a w rtęciowym za pomocą atomów siarki.

Warto w tym miejscu wspomnieć, iż w wyniku reakcji kondensacji N -tlenku pirydyny, modyfikowanego grupą aldehydową w położeniu 2 z o -aminofenolem, o -fenyldiaminą, etylenodiaminą i trietylenotetraaminą [44–47], otrzymano nową grupę ligandów, tzw. zasady Schiffa, które z jonami Zn , Cu , Fe , Co i Ni , w zależności od warunków eksperymentalnych, tworzą różne kompleksy.

1.1.1. Kompleksy metali d -elektronowych z N -tlenkiem 2-merkaptopirydyny

Chemia koordynacyjna N -tlenku 2-tiopyridyny (MpO) uniwersalnego O,S -donorowego liganda została opisana w literaturze [48, 49]. W roztworach, w zależności

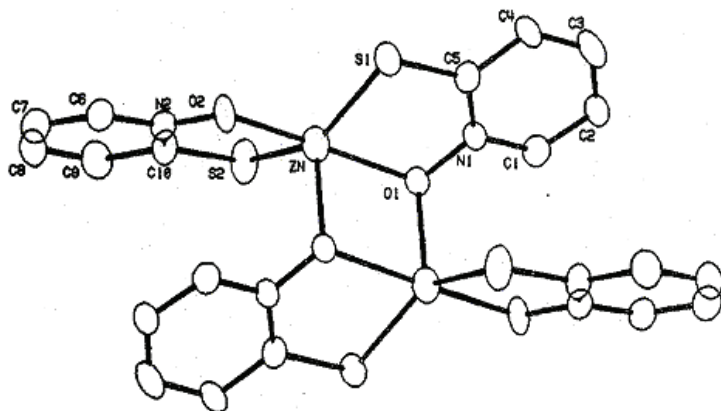
od polarności rozpuszczalnika, ligand MpO może występować w dwóch formach tautomerycznych, jako tion i tiol (Schemat 4). Dominującą formą w rozpuszczalnikach protolitycznych jest forma tionowa, podczas gdy mniej polarny tautomer tiolowy przeważa w rozpuszczalnikach niepolarnych i aprotycznych [50, 51]. Wyznaczona wartość stałej dysocjacji, pK_a , równa 4,67 [51], wskazuje, że w roztworach wodnych, w których pH roztworu jest równe lub większe od 7, w przeważającej ilości występuje zdeprotonowana forma tionowa.



Schemat 4
Scheme 4

Ze względu na dostępność podstawionych *N*-tlenków 2-tiopirydyny, ligandy te mogą być wykorzystane do otrzymywania związków kompleksowych metali przejściowych i pierwiastków ziem rzadkich, charakteryzujących się różną geometrią koordynacyjną. Rolę atomów donorowych mogą w nich pełnić jednocześnie atomy tlenu i siarki. MpO, jako ligand dwukoordynacyjny, wykazuje niezwykłą wszechstronność w zakresie koordynacji jonów metali tworząc stabilne kompleksy. Jest również przykładem związków siarki, które w obecności jonów metali zachowują się jako ligandy chelatujące (η^2 -O,S) tworząc monomery [52–57] lub jako ligandy chelatująco-mostkujące (η^3 -(S- μ -O, O- μ -S) tworzące di- lub polimery czy związki wielojądrowe [58–62].

Kompleks cynku, $Zn(MpO)_2$, jest znanym środkiem przeciwgrzybicznym, często stosowanym jako aktywny komponent w produktach kosmetycznych. Robinson [63], który opisał syntezę tego kompleksu w oparciu o przeprowadzone analizy, tj. analizę elementarną, oznaczanie masy cząsteczkowej i pomiary przewodności właściwej, proponował strukturę monomeryczną kompleksu, w której jeden atom cynku jest chelatowany przez dwie cząsteczki liganda, z udziałem obu atomów chelatujących, O i S. Przeprowadzone przez Barnett'a [58] badania strukturalne i krystalograficzne wykazały, że jako sól kompleksu cynku ma budowę dimeryczną, $Zn_2(MpO)_4$, w której dwie cząsteczki *N*-tlenku 2-tiopirydyny są związane z każdym atomem cynku za pośrednictwem atomów tlenu i siarki, a utworzone monomeryczne jednostki są połączone za pomocą dwóch wiązań cynk–tlen (Rys. 3). W takich warunkach oba atomy cynku mają liczbę koordynacyjną równą 5. W roztworach, $CHCl_3$ i $(CH_3)_2SO$, dimeryczny kompleks cynku ulegał rozpadowi, tworząc monomery, które identyfikowano metodą NMR.



Rysunek 3. Struktura krystalograficzna $Zn_2(MpO)_4$ [wg 58]

Figure 3. The crystal structure of $Zn_2(MpO)_4$ complex [by 58]

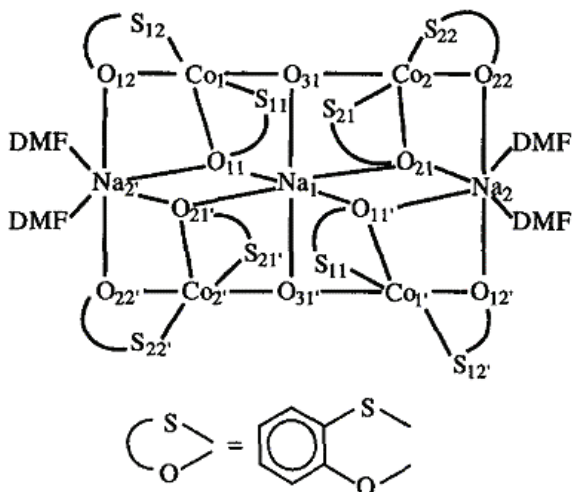
Mimo, że od dawna znano biologiczną aktywność kompleksu miedzi $Cu(MpO)_2$ [64] strukturę krystalograficzną tego kompleksu, w której ligandy ułożone są względem siebie w położeniu *trans*, wyznaczono dopiero w 2001 roku [65]. Długości wiązań $Cu-S$ i $Cu-O$ są krótsze niż w kompleksie cynku [58], a wiązania $C-H \cdots O$ łączą cząsteczki w łańcuchy.

W obecności 1,10-fenantroliny (phen) i 2,2'-bipirydyny (byp) kompleksy miedzi i niklu, w odróżnieniu od kompleksów manganu i cynku, tworzą kompleksy mieszane typu $[Cu(C_5H_4NOS)(phen)_2][Cu(C_5H_4NOS)_3] \cdot 1.5CHCl_3$, $[Ni(C_5H_4NOS)_2(phen)]$ i $[Ni(C_5H_4NOS)_2(byp)]$ [66].

Rozbudowany podstawnikiem metylowym w położeniu 4 (4-Me-MpO) ligand z jonami cynku tworzy, odmienny od dimeru [58], *trans* kompleks $Zn-(4-Me-MpO)_2 \cdot 1/6EtOH$ [67]. Tak odmienne zachowanie się zmodyfikowanego liganda wywołane było jego zwiększonym przestrzennym rozmiarem i hydrofobową naturą grupy metylowej oraz dążnością cząsteczek rozpuszczalnika (EtOH) do tworzenia, poprzez wiązania wodorowe, agregatów w kryształach. W widmach IR kompleksów Cu , Ni , Pd i Zn z ligandem 3-Me-MpO obserwowano ogólną tendencją do przesuwania się pasm ν_{CS} w stronę niższych wartości liczb falowych, a pasm ν_{NO} w stronę wyższych liczb falowych, w szeregu od Pd , Ni , Cu do kompleksu Zn . Syntezy kompleksów platyny z tytułowym ligandem dotyczyły prace [68–70], w których wykazywano, że atom platyny występuje w nich w otoczeniu dwóch ligandów a otrzymane kompleksy mają strukturę kwadratową płaską. Struktur krystalograficznych dostarczyły prace [55] i [71]. W otrzymanych monomerycznych kompleksach, w różnych warunkach eksperymentalnych, atomy S są położone względem siebie w konfiguracji *cis* [55] i *trans* [71].

Zainteresowanie kompleksami kobaltu wynikało z faktu występowania zjawiska przeniesienia elektronu [72, 73], obserwowanego w kompleksach tego metalu, oraz jego właściwości magnetycznych. Przedstawiono liczne struktury krystalograficzne

kompleksów Co z MpO [54, 62, 74–76]. Szczegółowa analiza właściwości magnetycznych tetrajądrowego kompleksu $[\text{Na}_3\text{Co}_4(\text{Mpo})_8(\mu_3\text{-O})_2(\text{DMF})_4]\text{Br}\cdot\text{DMF}$ (Rys. 4) [62, 74], wykazała występowanie jednocześnie dwóch różnych rodzajów koordynacji liganda MpO, tj. $\text{S}_t\text{O}_{b\text{-D}}$ i $\text{S}_t\text{O}_{b\text{-T}}$ (gdzie: t – terminalny, b-D – mostkujący dwa atomy metalu, b-T – mostkujący trzy atomy metalu).



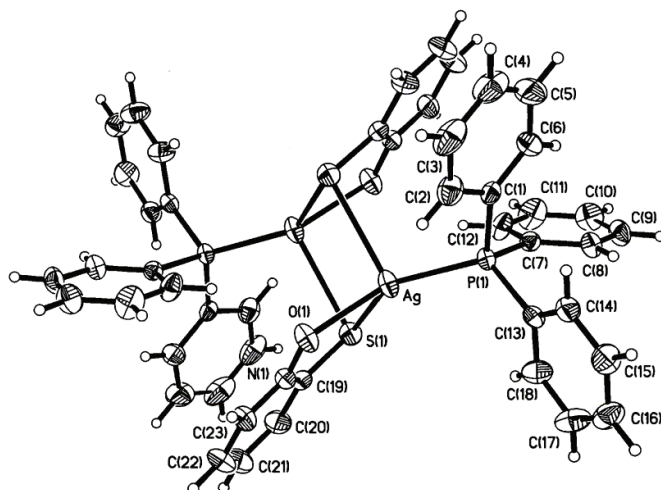
Rysunek 4. Struktura krystalograficzna tetrajądrowego kompleksu $[\text{Na}_3\text{Co}_4(\text{Mpo})_8(\mu_3\text{-O})_2(\text{DMF})_4]\text{Br}\cdot\text{DMF}$ [wg 62]

Figure 4. The crystal structure of tetranuclear $[\text{Na}_3\text{Co}_4(\text{Mpo})_8(\mu_3\text{-O})_2(\text{DMF})_4]\text{Br}\cdot\text{DMF}$ complex [by 62]

Tworzenie się wielojądrowego kompleksu $(\text{nBu}_4\text{N})_2[\text{MoO}_2(\text{Mpo})_2\cdot\text{Mo}_4\text{O}_8(\mu\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{Mpo})_2]$ obserwowano także w przypadku kompleksów molibdenu [61]. W obojętnym kompleksie $\text{MoO}_2(\text{Mpo})_2$ atom Mo jest otoczony przez dwa atomy S i dwa atomy O pochodzące z dwóch cząsteczek liganda MpO, tworząc dwa pięcioczłonowe, stabilne pierścienie. Anion $[\text{Mo}_4\text{O}_8(\mu\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{PT})_2]^{2-}$, tetrajądrowy oksomolibdenowy klaster, wiąże dwa ligandy MpO w taki sam sposób jak w kompleksie obojętnym. Cztery atomy molibdenu tworzą klaster poprzez wykorzystanie mostkujących właściwości tlenu.

W wyniku reakcji MpO z Ag_2CO_3 w obecności PPh_3 (trifenylfosfiny) w roztworze CHCl_3 otrzymano pierwszy heteroligandowy kompleks srebra $[\text{Ag}(\text{Mpo})\text{PPh}_3]_2$ [59].

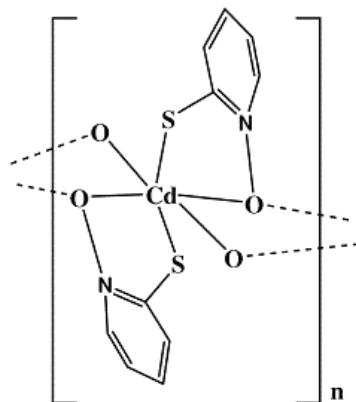
W tej dimerycznej strukturze (Rys. 5) każdy atom Ag jest koordynowany przez jeden atom tlenu, dwa atomy siarki i jeden atom fosforu. Jest to jeden z nielicznych przykładów kompleksów (MpO), w którym siarka występuje w roli atomu mostkującego ($\eta^3\text{-(O-}\mu\text{-S)}$).



Rysunek 5. Struktura krystalograficzna heteroligandowego kompleksu srebra $[Ag(MpO)PPh_3]_2$ [wg 59]
 Figure 5. The crystal structure of heteroligand silver $[Ag(MpO)PPh_3]_2$ complex [by 59]

W ostatnich latach wzrosło wśród naukowców zainteresowanie polimerami koordynacyjnymi ze względu na ich potencjalne zastosowanie w otrzymywaniu nowych materiałów, katalizie, optyce nieliniowej czy w technikach wykorzystywanych do rozdzielania substancji [77]. Tworzenie się polimerów koordynacyjnych wymaga udziału wielofunkcyjnych ligandów, z dwoma lub większą liczbą atomów chelatujących. Pojawiające się zainteresowanie związkami siarki w tej dziedzinie, wynika z faktu różnego sposobu koordynacji atomów tego pierwiastka. Kompleks $[Cd(C_5H_4NOS)_2]_n$ [60] jest pierwszym znanym związkiem polimerycznym tworzonym przez MpO (Rys. 6). W strukturze tego kompleksu atom Cd chelatowany jest przez dwie cząsteczki liganda, zajmujące cztery miejsca w płaszczyźnie ekwatorialnej, natomiast dwa atomy tlenu, z dwóch innych cząsteczek liganda, zajmują miejsca w płaszczyźnie aksjalnej. Ligand MpO spełnia w tym przypadku rolę liganda mostkującego, łącząc sąsiednie atomy Cd w polimeryczny łańcuch. Konsekwencją takiego zachowania się liganda są różne długości wiązań Cd-O wynoszące odpowiednio 2,3931 i 2,5543 Å.

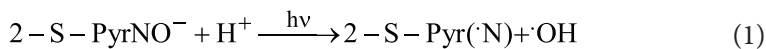
W literaturze naukowej dostępne są także informacje na temat kompleksów jonów Me(II) z kwasami 1-oksopirydynio-2-tiooctowym (OPTA) i 1-oksopirydynio-2-tiopropionowym (OPTP) tj. ligandów będących analogami MpO, wyposażonych dodatkowo w grupę $-COOH$ [78, 79]. Ligandy te, z jonami Co, Ni i Zn, tworzą kompleksy typu $M(H_2O)_6L_2$ (L = OPTA lub OPTP, OPTA i OPTP w tych kompleksach występują jako przeciwjony i uczestniczą w tworzeniu jedno- lub wielowymiarowych łańcuchów).

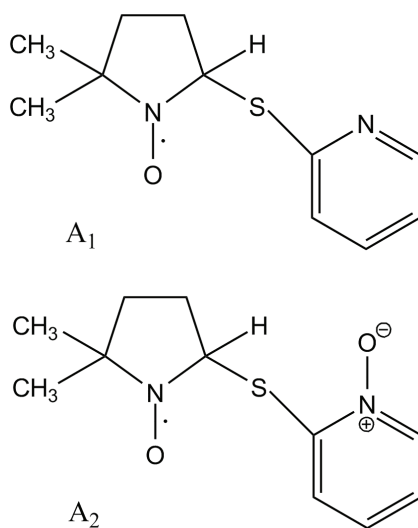


Rysunek 6. Struktura krystalograficzna kompleksu $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOS})_2]_n$ [wg 60]
 Figure 6. The crystal structure of $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOS})_2]_n$ complex [by 60]

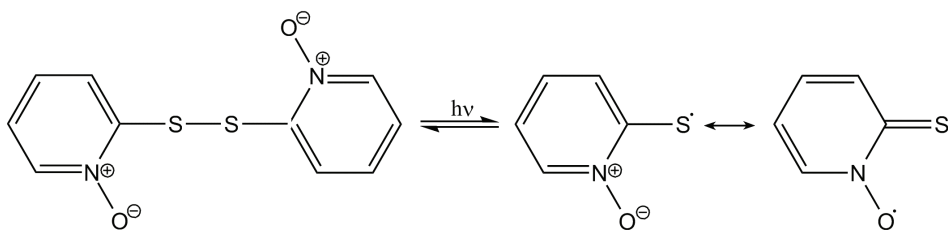
W odróżnieniu od jonów metali *d*-elektronowych kompleksy jonów metali *4f*-elektronowych są opisane w nielicznych pracach [80–82]. Pierwszym krystalograficznie scharakteryzowanym kompleksem *N*-tlenku 2-tiopyridyny był ośmiokoordynacyjny kompleks samaru $\text{Sm}(\text{MpO})_3(\text{DMSO})_2$, w którym cząsteczki rozpuszczalnika DMSO uczestniczyły w koordynacji jonów Sm^{3+} . Każda cząsteczka liganda, w tym kompleksie, związana jest z atomem lantanowca za pośrednictwem atomów O i S [81]. Struktura kompleksu jest bardzo podobna do struktury kompleksu $\text{Sm}(\text{phenNO})(\text{acac})_3$ (phenNO – *N*-tlenek 1,10-fenantroliny, acac – acetyloaceton) [83].

Ligand MpO i jego *O*-podstawione pochodne (czynniki Bartona) są aktywne fotochemicznie. Fotoliza tych układów jest dogodną metodą pozwalającą na generowanie rodników hydroksylowych [84–87]. Reszka [88–90] odnotował tworzenie się aromatycznych rodników siarkowych (taylorowych), analizując metodą EPR produkty reakcji fotochemicznej *N*-tlenków 2-tiopyridyny i *N*-tlenku 2,2'-ditiobispiirydyny (DTPO). Naświetlanie odpowietrzonego wodnego roztworu soli sodowej 2-*S*-PyrNONa, o pH roztworu równym 7,00 (bufor fosforanowy), prowadziło do generowania rodników w wyniku rozerwania wiązania tlen–azot (1). Tworzący się w wyniku reakcji (1) rodnik przekształcał się w rodnik (2), który pułapkowany przez DMPO (*N*-tlenek 5,5-dimetylopiroliny) prowadził do adduktu A_1 , identyfikowanego metodą EPR [88]. Te same badania, wykonane z udziałem DTPO w roztworze wodnym i w toluenie, prowadziły do adduktu A_2 .





Nanosekundowa laserowa fotoliza błyskowa jest jedną z metod wykorzystywanych do wyjaśniania struktur elektronowych i reaktywności rodników. Metodę tę do generowania rodników w wyniku fotolizy DTPO zastosował Ito [91]. Wskutek fotolizy tego disiarczku następowało rozerwanie wiązań S–S z jednoczesnym generowaniem dwóch rodzajów rodników (Schemat 5). W oparciu o widma absorpcji przejściowej wyjaśniono, że głównym miejscem lokalizacji niesparowanego elektronu w rodniku jest atom siarki. Wskazano jednocześnie, że wzajemną proporcję ilościowego udziału obu form rodników można zmieniać poprzez zmianę rodzaju rozpuszczalnika i jonów obecnych w układzie.



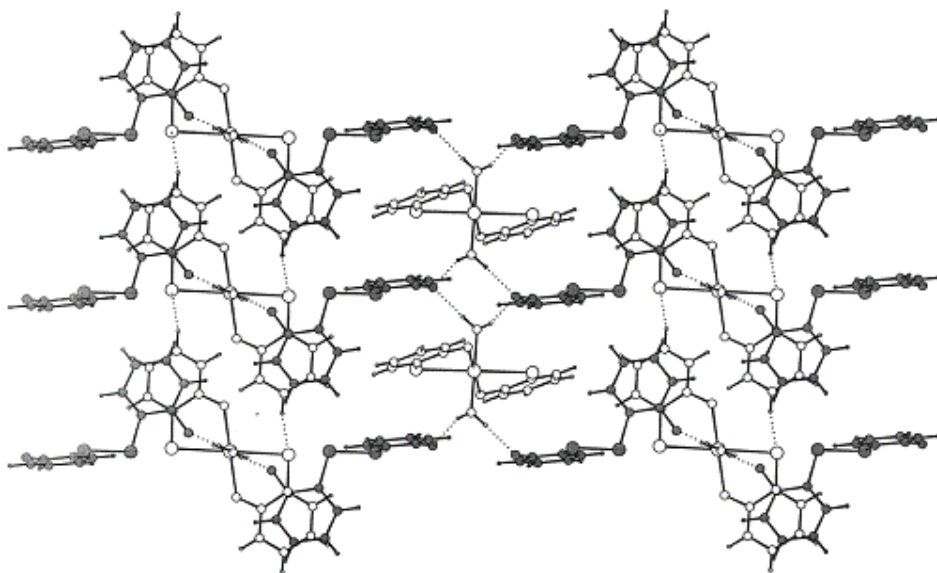
Schemat 5
Scheme 5

Zbadano stabilność fotochemiczną kompleksu Zn(MpO) [92–94]. Badając produkty naświetlania wodnych roztworów Zn(MpO), jako główny produkt rozpadu identyfikowano kwas 2-pirydynosulfonowy, a ponadto: *N*-tlenek pirydyny, *N,N'*-ditlenek 2,2'-ditiobis-pirydyny, *N*-tlenek 2,2'-ditiobis-pirydyny, disiarczek 2,2'-bipirydyny oraz 2-tiopyrydynę.

DTPO, podobnie jak inne disiarczki, został wyizolowany z grzyba *Cortinarius* [95]. Laboratoryjnie można go otrzymać w reakcji wodnej zawiesiny *N*-tlenku

2-tiopirydyny z wodnym 30% roztworem H_2O_2 [96]. DTPO jest związkem, w którym grupa *N*-tlenkowa jest redukowana jedynie za pomocą silnych czynników redukujących [97]. Synteza, charakterystyka spektroskopowa i termiczna stabilność kompleksów mieszanych z udziałem DTPO były przedmiotem kilku prac [98–101]. Azotany lantanowców z DTPO tworzą kompleksy typu $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{DTPO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [98] a pikryniany lantanowców związki addycyjne o ogólnym wzorze $\text{Ln}(\text{pik})_3 \cdot 1.5\text{DTPO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [99, 100]. W kompleksach pikrynianowych, metodami spektroskopowymi, potwierdzono obecność cząsteczek wody w strukturze kompleksów, bidentność jonów pikrynianowych i wiązanie się DTPO z jonami pierwiastków ziem rzadkich poprzez grupę $\text{N} \rightarrow \text{O}$. Anion metanosulfonowy, (MS), z jonami cynku i DTPO tworzy kompleks $\text{Zn}(\text{MS})_2(\text{DTPO})_4$ [101]. Jest ligandem silniejszym niż aniony ClO_4^- i BF_4^- , ale słabszym niż Cl^- i Br^- , często wykorzystywanym do mostkowania dwóch jonów metali [102].

Ligand DTPO tworzy również kompleksy typu gość–gospodarz [103]. W kompleksie gość–gospodarz $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOS})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (Rys. 7) [104] kompleks magnezowy jest osadzony w sieci DTPO.

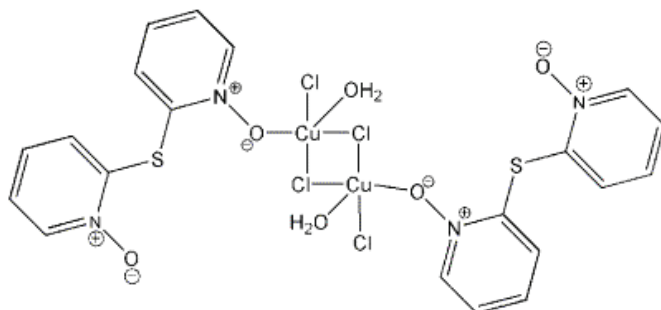


Rysunek 7. Struktura krystalograficzna kompleksu gość–gospodarz $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOS})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ [by 104]

Figure 7. The crystal structure of host–guest $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOS})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ complex [by 104]

W roku 2009 otrzymano i rozwiązano strukturę kompleksu miedzi z *N*-tlenkiem 2,2'-tiobis-pirydyny (TPO) $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{TPO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Rys. 8) [105]. W otrzymanym kompleksie atomy miedzi przyjmują liczbę koordynacyjną równą 5, wynikającą z koordynacji trzech atomów Cl, atomu O z *N*-tlenku pirydyny i cząsteczki wody. W kompleksie obserwowano ponadto wewnątrz- i międzycząsteczkowe wiązania

wodorowe O-H...O, występujące pomiędzy skoordynowanymi cząsteczkami H₂O oraz nieskoordynowanymi i skoordynowanymi grupami *N*-tlenkowymi liganda TPO.



Rysunek 8. Struktura krystalograficzna kompleksu $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [wg 105]
Figure 8. The crystal structure of $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ complex [by 105]

W ostatnim czasie podjęto badania nad kompleksami *N*-tlenku 2-selenopirydyny, będącego analogiem *N*-tlenku 2-tiopirydyny [106–108]. Wcześniejsze badania pokazały, że ligand ten, jak i jego pochodne, mogą być również stosowane jako czynniki przeciwwgrzybiczne i bakteriobójcze [109]. W kompleksie tri(2-selenopirydyno-*N*-tlenku) kobaltu(III) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOSe})_3$, jony kobaltu(II), pełniącego rolę prekursora, zostają utlenione do Co(III). Struktura krystalograficzna tego kompleksu jest podobna do struktury $\text{Co}(\text{MPO})_3$, przy czym długości wiązań Co-Se i Co-O są większe niż długości Co-S i Co-O w kompleksie MPO [54, 76]. W odróżnieniu od kompleksu kobaltu i niklu, które są monomerami, kompleks cynku $\text{Zn}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOSe})_4$ ma budowę dimeryczną.

1.1.2. Kompleksy *N*-tlenków kwasów pirydynokarboksyłowych

N-tlenki kwasów pirydynokarboksyłowych tj. *N*-tlenek kwasu pikolinowego (PNO), nikotynowego (NNO) i izonikotynowego (INO), jako ligandy, są szczególnie interesujące ponieważ stwarzają możliwości otrzymywania różnych struktur kompleksów (Rys. 9). Te trzy ligandy mają takie same grupy koordynacyjne (grupa COO^- i $\text{N}\rightarrow\text{O}$) lecz różne ich wzajemne rozmieszczenie w pierścieniu, co czyni je ligandami o różnych właściwościach koordynacyjnych. Wprowadzenie atomów tlenu do struktur zwiększa elastyczność takich ligandów a przez to poprawia ich zdolności koordynacyjne oraz ułatwia tworzenie wiązań wodorowych.

Już w latach 70. Lever otrzymał kompleksy Ca, Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu i Zn z PNO i scharakteryzował je metodami spektroskopowymi [110]. Wyróżniono spośród otrzymanych związków dwie grupy kompleksów; uwodnione typu $\text{Me}(\text{PNO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i bezwodne np.: $\text{Cu}(\text{PNO})_2$, $\text{Fe}(\text{PNO})_3$. W kompleksach bezwodnych obserwowano wiązania kowalencyjne między atomami metalu i tlenu, podczas

gdy w grupie kompleksów uwodnionych, w zasadzie obserwowano wiązania jonowe między metalem a tlenem.

Ligand PNO w kompleksach pełni rolę, w większości przypadków, czynnika dwufunkcyjnego *O,O*-chelatującego, koordynującego zarówno przez tlen z grupy $N \rightarrow O$ jak i przez jeden z tlenów grupy karboksylowej. Takie chelaty zostały otrzymane z metalami bloku 3d, ziem alkalicznych i aktywnowców [110–114]. Kompleksy z udziałem zarówno anionowych mono- i bidentnych jak i anionowych bidentnych oraz obojętnych monodentnych ligandów PNO również obserwowano [112]. W przypadku jonów Ln^{3+} stwierdzono mono- lub bidentny udział PNO w tworzeniu kompleksów [115–117]. W rozwiązanych strukturach krystalograficznych, w większości związków kompleksowych, obserwowano dwukleszczowy sposób koordynacji PNO i tworzenie sześciocłonowych pierścieni chelatowych [118–121]. Odnotowano, dla tego liganda, również inne sposoby koordynacji. W kompleksie z jonami Sn^{2+} , $[Sn_4(O)_2(C_4H_9)_8(PNO)_4] \cdot H_2O$, PNO jest ligandem mostkującym [122], w którym atomy cyny przyjmują różne liczby koordynacyjne (l.k. = 6 i 7). W kompleksach Ag^+ i Cd^{2+} grupa karboksylowa liganda PNO jest grupą chelatująco-mostkującą [123–125]. Tetrabidentnym ligandem jest PNO w kompleksie miedzi(II) $[Cu(PNO)Cl(H_2O)]_2$ poprzez tworzenie jednocześnie sześciocłonowego pierścienia z atomem Cu^{2+} i mostków z dwoma innymi atomami miedzi [126].

N-tlenki kwasów pirydynokarboksylowych, w porównaniu z kwasami pirydynokarboksylowymi, są efektywniejszymi ligandami w kompleksowaniu jonów lantanowców – twardych kwasów. Wynika to z faktu obecności w ich strukturach polarnej grupy $N \rightarrow O$, która zwiększa zdolności koordynujące kwasów w wyniku obecności atomu tlenu (twardej zasady) i elastyczność ligandów. W kompleksie Er^{3+} , $Na[Er_2(PNO)_5(H_2O)_6(NO_3)]NO_3$, z dwoma niezależnymi ośmio skoordynowanymi jonami erbu, obserwowano dwa sposoby koordynacji liganda PNO – sposób dwu- i trójfunkcyjny [127].

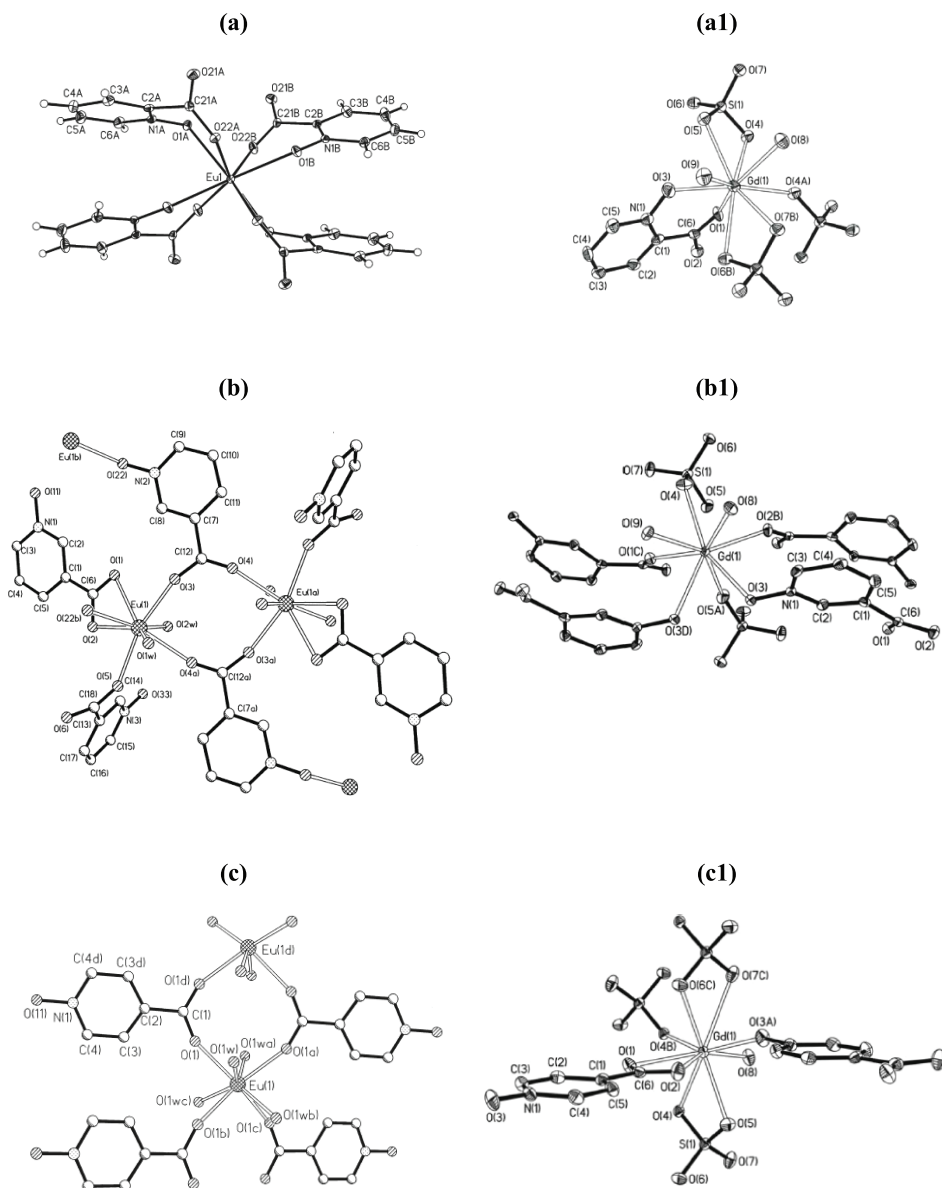
Tylko dwufunkcyjny sposób koordynacji obserwowano w kompleksie La^{3+} $[La_2(6-MPNO)_6 \cdot 6H_2O]$ [128]. Spośród innych podwójnych i potrójnych kompleksów *N*-tlenku kwasu 6-metylopikolinowego (6-MPNO) najlepsze właściwości emisyjne osiągnięto dla kompleksów europu [129–131]. Równie dobrymi właściwościami emisyjnymi charakteryzowały się kompleksy PNO i Eu^{3+} lub Tb^{3+} z poli-(pirazol-1-ylo) boranami typu LnL_2PNO w warunkach wzbudzenia układów długościami fal odpowiednimi dla wzbudzenia liganda PNO [119]. Inny ligand, *N*-tlenek 3-amino-2-karboksypirydyny, można zastosować jako prekursor wysoce wydajnych urządzeń molekularnych do konwersji światła (ang. *highly efficient light conversion molecular devices*). Do takiego wniosku doszedł Mesquita obserwując w kompleksie $Eu(3-NH_2PNO)_3 \cdot 2H_2O$ przesunięcie o 20 nm maksimum pasma absorpcji i 20% wzrost wartości ϵ w porównaniu z kompleksem $Eu(3-NH_2HPN)_3 \cdot 2H_2O$, w połączeniu ze zwiększoną jego rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach polarnych [132].

Syntezę kompleksów *N*-tlenku kwasu nikotynowego NNO i izonikotynowego INO można prowadzić w warunkach wodnych [133, 134] lub bezwodnych takich

jak DMF [135] czy w mieszaninie etanol–ortomrówczantrietylu [136–138]. Karayannis w warunkach takich otrzymał między innymi kompleksy z metalami 3d (Mn, Zn, Cu, Co, Ni) typu $M(\text{NNO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [133] i $M(\text{HNNO})(\text{NNO})(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ oraz $M_2(\text{HINO})(\text{INO})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [138]. W przeciwieństwie do kompleksów PNO, które dobrze rozpuszczają się w wodzie i w metanolu [110], kompleksy NNO są generalnie nierozpuszczalne w wodzie i w większości rozpuszczalników organicznych. Przyczynę tego upatruje się w tworzeniu di- lub polimerycznych struktur kompleksów NNO. Ponieważ, zarówno grupy $\text{N} \rightarrow \text{O}$ jak i COO^- są zaangażowane w koordynację jonów metali, NNO częściej uczestniczy w reakcji z jonami metali jako ligand mostkujący niż chelatujący. Struktur krystalograficznych kompleksów metali s i d elektronowych z *N*-tlenkami kwasów monopirydynokarboksylowych dotyczą prace Pekki i Hilkki Knuuttila [125, 139–146] a w szczególności mono- i polijądrowych oraz polimerycznych kompleksów miedzi [139, 144], kobaltu, manganu, żelaza, cynku i kadmu [145, 146]. W kompleksach z metalami INO zachowuje się jako czynnik monodentny koordynując metale atomem tlenu z grupy $\text{N} \rightarrow \text{O}$ lub z grupy karboksylowej [138, 141–144, 146]. Zdeprotonowany *N*-tlenek kwasu oddziałuje jako ligand chelatujący [137, 141] lub mostkujący [139] poprzez atomy tlenu z obu grup funkcyjnych. Wewnątrz- i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, tworzone przy współdziałaniu wszystkich atomów tlenu (3 atomów) sprzyjają tworzeniu się 1D, 2D i 3D wymiarowych sieci [137, 144, 145, 147].

Nowe dijądrowe kompleksy miedzi z INO i 1,10-fenantroliną (phen) w obecności anionów NO_3^- , ClO_4^- i Br^- , $[\text{Cu}(\text{INO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{INO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Cu}(\text{INO})(\text{phen})\text{Br}]_2[\text{Cu}(\text{INO})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2\text{Br}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ otrzymał Mao [148]. W otrzymanych kompleksach ligandy spełniały różną rolę. Anion *N*-tlenku kwasu izonikotynowego rolę łącznika atomów miedzi a 1,10-phen – liganda terminalnego.

Kompleksy *N*-tlenków kwasów pirydynokarboksylowych z jonami lantanowców i uranylu w roztworach badał Lis i współpracownicy [149–159]. W opublikowanych pracach przedstawiono między innymi wartości $\log\beta$ kompleksów Nd^{3+} i UO_2^{2+} , wyznaczonych przy udziale analizy czynnikowej wspomaganą komputerowo TB CAT [149–154], właściwości emisyjne podwójnych i potrójnych kompleksów Eu^{3+} [155–159] oraz struktury krystalograficzne [153, 159].



Rysunek 9. Lokalne otoczenia koordynacyjne jonów Ln^{3+} w układach z PNO (a), NNO (b) i INO (c) otrzymanych w warunkach normalnych (a, b, c) [wg 159, 175] i hydrotermalnych (a1, b1, c1) [wg 168]

Figure 9. Local coordination environments of Ln^{3+} ions in systems with PNO (a), NNO (b) and NOS (c), obtained in normal (a, b, c) [by 159, 175] and hydrothermal conditions (a1, b1, c1) [by 168]

Wiadomym jest, że na powstawanie sieci koordynacyjnych wpływ wywierają takie czynniki jak: wybór metalu, liganda, rodzaj obecnych przeciwjonów, współistniejące w układach neutralne ligandy, stosunek molowy reagentów, temperatura,

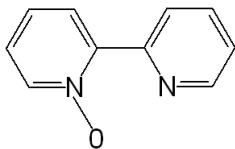
pH i rodzaj użytych do krystalizacji rozpuszczalników [160–167]. Trzy różne struktury polimerów koordynacyjnych Gd^{3+} otrzymane z PNO, NNO i INO w obecności anionów siarczanowych(VI), wskazują na istotną rolę ligandów w kontrolowaniu wymiaru sieci [168]. Obserwowana systematyczna zmiana struktur od 1D poprzez 2D do 3D jest wynikiem udziału i położenia w pierścieniu obu grup koordynujących. Wiele uwagi poświęcono roli anionów i ich wpływu na tworzące się struktury. Oczywiście jest, że aniony przyczyniają się do wzrostu liczby tworzących się struktur. Znanymi i często stosowanymi nieorganicznymi anionami są fosforany(V) [169, 170] i siarczany (VI) [171] zaś organicznymi policyjanki (dca) [172] i szczawiany [173]. Również warunki zewnętrzne, w jakich przebiega reakcja, wpływają na struktury końcowych produktów. W warunkach syntezy hydrotermalnej, z udziałem wszystkich jonów lantanowców, otrzymano kompleksy typu $[Ln(INO)(H_2O)(SO_4)]_n$ [174]. W reakcjach prowadzonych w warunkach normalnych jako produkty otrzymano $\{[Ln(NNO)_3(H_2O)_2]_n\} \cdot nH_2O$, $[Ln(INO)_2(H_2O)_4]_n \cdot nH_2O$ i $[Ln_2(INO)_4(H_2O)_{10}]_n(NO_3)_2 \cdot H_2O$ [175]. We wszystkich otrzymanych kompleksach europu i terbu obserwowano charakterystyczną emisję tych jonów. Widma fotoluminescencji kompleksów cynku i ołowiu oraz katodoluminescencji kompleksu manganu z INO zostały również zarejestrowane [176–178].

Pierwszą sieć koordynacyjną złożoną z dwóch różnych *N*-tlenków przedstawił Mak [179]. W kompleksach $\{[La(\mu-INO)(CF_3SO_3)(H_2O)_2(\mu-L)_{0,5}L](H_2O)_3(CF_3SO_3)]_n$ i $\{[La(\mu-INO)_2(\mu-L)](H_2O)_{1,5}(CF_3SO_3)]_n$ ligandy INO i 1,2-bis(4-pirydylo)etyleno-*N,N'*-ditlenek (L) odgrywają rolę ligandów mostkujących.

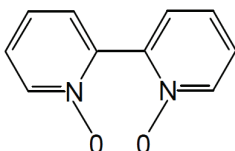
2. KOMPLEKSY *N*-TLENKU I *N,N'*-DITLENKU 2,2'-BIPIRYDINY I JEJ ANALOGÓW

2.1. KOMPLEKSY METALI *d-1f*-ELEKTRONOWYCH Z *N*-TLENKIEM I *N,N'*-DITLENKIEM 2,2'-BIPIRYDINY

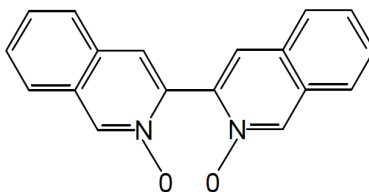
2,2'-bipirydyna, jako ligand, jest znanym czynnikiem kompleksującym. Wyposażona w grupy *N*-tlenkowe tworzy kompleksy bardziej stabilne i charakteryzujące się lepszymi właściwościami emisyjnymi w porównaniu z heterocyklicznymi odpowiednikami [180]. Takie właśnie cechy przedstawiają sobą ligandy **L1-3** tj. *N*-tlenek 2,2'-bipirydiny (bypO, **L1**), *N,N'*-ditlenek 2,2'-bipirydiny (bypO₂, **L2**) i *N,N'*-ditlenek 2,2'-biizochinoliny (biqO₂, **L3**), które łatwo tworzą kompleksy z jonami metali.



L1



L2

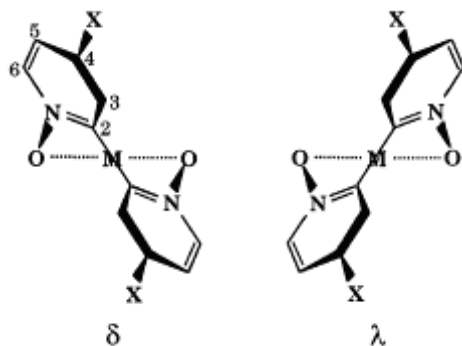


L3

N-tlenek 2,2'-bipirydyny (bypO) i *N,N'*-ditlenek 2,2'-bipirydyny (bypO₂) otrzymuje się w wyniku kontrolowanego utleniania 2,2'-bipirydyny [181, 182]. Pierwsze doniesienia na temat kompleksów jonów metali z *N*-tlenkami 2,2'-bipirydyny pojawiły się w latach 60. ubiegłego stulecia [182–190] i dotyczyły kompleksów *N,N'*-ditlenku 2,2'-bipirydyny. Otrzymano i scharakteryzowano metodami spektroskopowymi i elektrochemicznymi między innymi kompleksy [Mn(bypO₂)₃] (S₂O₃)_{1.5}(H₂O)₄ i [Mn(bypO₂)₃](ClO₄)₃(H₂O) [183], [M(bypO₂)₃]³⁺ (M = Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺) i [Cr(bypO₂)₂Cl₂]⁺ [182] oraz kompleksy oksokationów [ZrO(bypO₂)₃](ClO₄)₂(H₂O)₂, [VO(bypO₂)₂](ClO₄)₂, [Mo₂O₄Cl₂(bypO₂)₂](H₂O)₂ i [Mo₂O₃Cl₄(bypO₂)(H₂O)₂] [187]. Na temat kompleksów Cu²⁺ z bypO₂, w tym ich otrzymywania i charakterystyki metodami spektroskopowymi donoszono w pracach [182, 184, 191–193]. Baran [193], za pomocą badań krystalograficznych, wskazał na tworzenie się dwóch dimerycznych struktur [Cu(bypO₂)Cl₄], różniących się sposobem mostkowania atomów miedzi. W jednym z izomerów autorzy obserwowali mostkujące działanie atomów chloru i słabe oddziaływania antyferromagnetyczne, podczas gdy w drugim, mostkujące działanie atomów tlenu i silne antyferromagnetyczne sprzężenia magnetycznych centrów kompleksu. Struktur krystalograficznych z udziałem tego liganda dotyczą prace [194, 195].

Mimo, że duża liczba kompleksów z udziałem *N,N'*-ditlenku 2,2'-bipirydyny została otrzymana [196, 197], to odnotowano niewiele badań ich stereochemicz-

nych właściwości. Obojętny, bidentny N,N' -ditenek 2,2'-bipirydyny, tworzy parę enancjomerów δ i λ (Rys. 10).

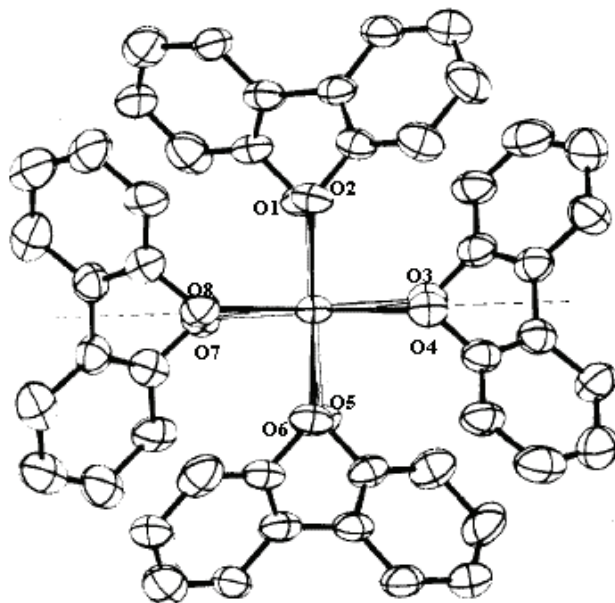


Rysunek 10. Para enancjomerów δ i λ N,N' -ditenku 2,2'-bipirydyny [wg 207]

Figure 10. A pair of enantiomers δ and λ of 2,2'-bipyridine N,N' -dioxide [by 207]

O izomeryzacji i racemizacji kompleksów chromu i kobaltu donosił Kanno [198–207]. Prace te dotyczyły kompleksów typu: $[\text{Cr}(\text{byp})_2(\text{bypO}_2)]^{3+}$ [198], $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bypO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$ [199, 200], $[\text{Cr}(4,4'\text{-X}_2\text{bypO}_2)_3]^{3+}$ [201–203], $[\text{Cr}(\text{bypO}_2)_3]\text{Y}$ [201, 204], $[\text{CrL}(\text{bypO}_2)_2]\text{ClO}_4$ [198, 205], $[\text{Co}(\text{N}_4)(\text{bypO}_2)]^{3+}$ i $[\text{Co}(\text{tren})(4,4'\text{-X}_2\text{bypO}_2)]^{3+}$ [206, 207] (gdzie: L = szczawian, malonian; $\text{N}_4 = (\text{en})_2, (\text{tn})_2, (\text{NH}_3)_4$ i tren; X = Me, MeO, EtO; Y = ClO_4^- , NO_3^-). Mechanizm izomeryzacji jest wszędzie podobny a szybkości izomeryzacji, jak i racemizacji, zależą od efektów elektronowych, wywoływanych przez podstawniki znajdujące się w pozycjach 4,4' [203, 207]. Prawie wszystkie znane kompleksy chromu z bypO_2 są paramagnetyczne, podobnie jak kompleksy jonów Co^{2+} i Ni^{2+} typu $[\text{M}(\text{bypO}_2)_3](\text{PF}_6)_2$ [185]. Właściwości diamagnetyczne obserwuje się natomiast w kompleksach Co^{3+} , $[\text{Co}(\text{bypO}_2)_3](\text{ClO}_4)_3$ [208].

Doniesienia opisujące kompleksy jonów lantanowców z N,N' -ditenkiem 2,2'-bipirydyny w znacznym stopniu dotyczą właściwości spektroskopowych, w tym właściwości luminescencyjnych kompleksów o l.k. = 8, typu $[\text{Ln}(\text{bypO}_2)_4]^{3+}$. Jony Ln^{3+} najczęściej w tych kompleksach znajdują się wewnątrz struktury o idealnej symetrii D_4 (Rys. 11) [209–211] a symetrię C_{v4} , dla tych kompleksów, proponowali Seminara i Rizarelli [212]. Również prace Huskowskiej i innych [213–216] dotyczą symetrii kompleksu $[\text{Eu}(\text{bypO}_2)_4]^{3+}$ oraz zagadnień spektroskopowych.

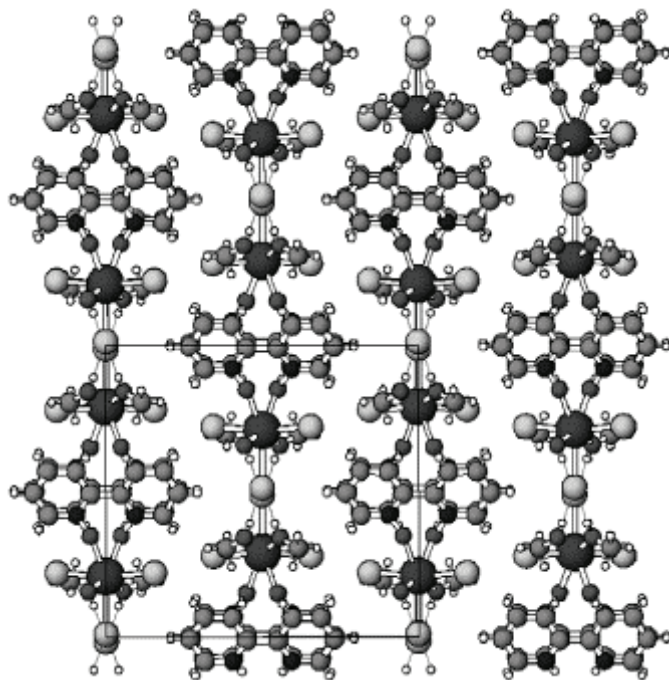


Rysunek 11. Struktura krystalograficzna kompleksu $[\text{Nd}(\text{bypO}_2)_4]^{3+}$ [wg 209]

Figure 11. The crystal structure of $[\text{Nd}(\text{bypO}_2)_4]^{3+}$ complex [by 209]

Autorka przedstawiła i dyskutowała w nich wysoko-rozdzielcze widma absorpcyjne i emisyjne kompleksów uzyskane dla roztworów (CH_3CN , CH_3NO_2) i ciała stałego, w temp. 4, 77 i 295 K. Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej kompleksów Nd^{3+} i Lu^{3+} [216] wskazały na zmniejszenie wartości promienia jonowego lantanowca (kontrakcja) i wzrost siły oddziaływań pomiędzy atomami tlenu liganda, jako przyczynę różnic w strukturach krystalograficznych kompleksów. W badaniach kompleksu $[\text{Eu}(\text{bypO}_2)_4]^{3+}$, w roztworze CH_3CN i CH_3NO_2 [213, 216] odnotowano stosowanie spektroskopii CPL, kołowo spolaryzowanej luminescencji (ang. *circularly polarized luminescence*). Procesy wygaszania emisji jonów Tb^{3+} , w wyniku procesu odwrotnego przeniesienia energii (ang. *back energy transfer*), i jonów Pr^{3+} , przez poziomy trypletowe liganda – *N,N'*-ditlenku 2,2'-bipirydyny, są dyskutowane w pracach [214, 216].

W odróżnieniu od wyżej wymienionych ośmiokoordynacyjnych struktur, siedmiokoordynacyjny kompleks europu, $\text{EuCl}_3(\text{bypO}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (Rys. 12), został zaprezentowany przez Tedmanna [217]. Niebieska luminescencja acetonitrylowego roztworu kompleksu obserwowana przy $\lambda_{\text{wzb}} = 285 \text{ nm}$ jest wynikiem procesu LMCT, tj. przeniesienia ładunku z liganda do metalu (ang. *ligand-to-metal charge transfer*).



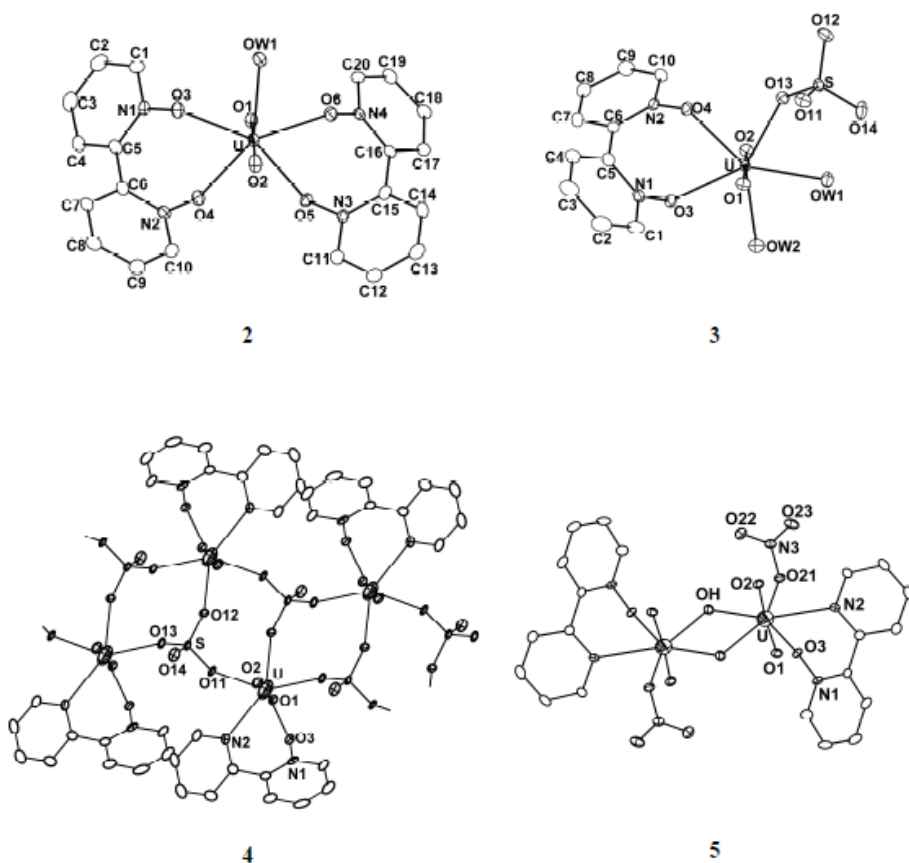
Rysunek 12. Struktura krystalograficzna kompleksu $\text{EuCl}_3(\text{bypO}_2) \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ [wg 217]
 Figure 12. The crystal structure of $\text{EuCl}_3(\text{bypO}_2) \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ complex [by 217]

Kompleksy $\text{Ln}(\text{bypO}_2)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pięciu podstawowych emisyjnych jonów Ln^{3+} tj. Eu^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} i Dy^{3+} [218], z NO_3^- jako przeciwjonami, otrzymał Yan [219]. Wyznaczone w kompleksie gadolinu położenie poziomego trypletowego bypO_2 , przy 22275 cm^{-1} , jest odmienne od położenia wyznaczonego w kompleksie $[\text{Ln}(\text{bypO}_2)_4]^{3+}$ przez Maltę (18349 cm^{-1}) [215]. Takie położenie poziomego trypletowego liganda jest odpowiednie do sensybilizowania luminescencji wszystkich jonów Ln^{3+} a w szczególności Tb^{3+} .

Jon uranylu, UO_2^{2+} , podobnie jak trójładunkowe jony lantanowców, stanowi centrum luminescencji [220]. Jako twardy kwas wykazuje duże powinowactwo do twardych grup donorowych, takich jak atomy tlenu [221]. Dwufunkcyjny N,N' -ditiolenek 2,2'-bipirydyny tworzy z UO_2^{2+} kompleksy o stosunku molowym reagentów $\text{UO}_2^{2+}:\text{L}$ równym 1:1 i 1:2 [187, 222–227]. Zgodnie z sugestiami zawartymi w pracach [222] i [223] kompleksowi $\text{UO}_2(\text{bypO}_2)_2\text{SO}_4$ przypisano strukturę monomeryczną, zawierającą sześciokoordynacyjny atom U^{6+} . Kompleksy z udziałem NO_3^- typu $\text{UO}_2(\text{bypO}_2)_2(\text{NO}_3)_2$ i $[\text{UO}_2(\text{bypO}_2)_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zostały otrzymane przez Alcocka i Madana [224, 225].

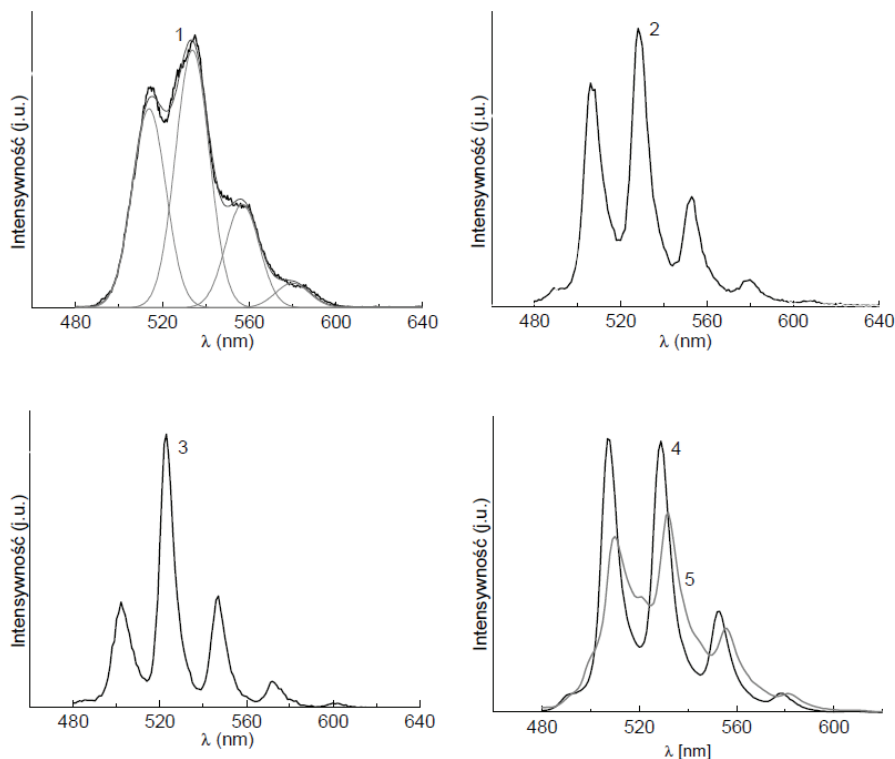
W badaniach własnych [226, 227] otrzymano pięć kompleksów jonów uranylu z mono- i N,N' -ditiolenkiem 2,2'-bipirydyny w obecności anionów azotanowych(V), chloranowych(VII) i siarczanowych(VI) tj. $[\text{UO}_2(\text{bypO}_2)_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(1), $[\text{UO}_2(\text{bypO}_2)_2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2$ (2), $[\text{UO}_2(\text{bypO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4]$ (3), $[\text{UO}_2(\text{bypO})\text{SO}_4]$ (4) i $[\text{UO}_2(\text{bypO})(\text{OH})(\text{NO}_3)]_2$ (5). Dla czterech z nich rozwiązano struktury krystalograficzne. Kompleksy 2 i 3 są monomerami, 4 jest polimerem a 5 dimerem (Rys. 13).



Rysunek 13. Struktury krystalograficzne kompleksów uranylu z bypO i bypO_2
 Figure 13. The crystal structures of uranyl complexes with bypO and bypO_2 ligands

Wszystkie kompleksy charakteryzują się żółto-zieloną luminescencją, w których wydajność kwantowa luminescencji jonu uranylu ϕ , przyjmuje wartości od 0,19 do 0,75. Różne położenia pasm emisyjnych uranylu w widmach luminescencyjnych (Rys. 14) odzwierciedlają różnice w budowie bezpośredniego otoczenia koordynacyjnego tego jonu w każdym kompleksie [227].



Rysunek 14. Widma emisyjne jonów uranylu w kompleksach z bypO i bypO₂
 Figure 14. The emission spectra of uranyl complexes with bypO and bypO₂ ligands

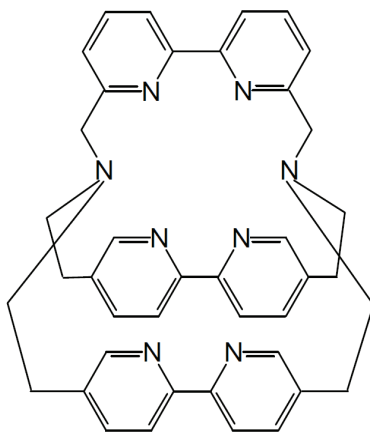
Wspomniany wyżej *N*-tlenek 2,2'-bipirydyny (bypO), jako *N,O* chelatujący ligand, podczas kompleksowania jonów metali tworzy sześciocząonowe pierścienie chelatowe [Cu(bypO)₂](ClO₄)₂ i [M(bypO)₃](ClO₄)₂ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) [228]. Przyjmując za kryterium wartości wyznaczonych parametrów spektrochemicznych (*Dq*, *B* i *β* [110]) w kompleksach bypO i bypO₂ [184] stwierdzono, że spośród wymienionych ligandów silniejszym ligandem jest bypO [228]. W roztworach wodnych powstawanie kompleksu Fe³⁺-bypO obserwował Murase [229] a soli bypO z kwasami mineralnymi Dega-Szafran [230]. Różne struktury krystalograficzne jonu Cu²⁺ z *N*-tlenkiem 2,2'-bipirydyny zostały wyznaczone [231, 232]. W strukturze [Cu(bypO)₂(NO₃)]NO₃ [231] atom miedzi jest koordynowany przez dwie *cis* cząsteczki bypO i jedną chelatującą NO₃. W strukturze [Cu(bypO)₂(NO₃)₂] dwie *trans* cząsteczki bypO i dwie bidentne grupy azotanowe(V) koordynują z centralnym atomem metalu.

Kompleksy jonów metali *d* i *f* elektronowych z *N,N'*-ditlenkiem 2,2'-biizochinoliny (biqO₂) badali Seminara i współpracownicy [233–236]. Otrzymano oktaedryczne kompleksy [ML₃]X₂ kobaltu i niklu, pseudotetraedryczny [ML₂]X₂·*n*H₂O kompleks miedzi [234, 236], kompleksy [LnL₄]X₃ i [LnL₂]Y₃ oraz [UO₂L₃]

X_2 ($X = ClO_4, CF_3SO_3; Y = NO_3$) [235, 236]. W widmach kompleksów z udziałem jonów europu obserwowano wysokie wartości parametrów η , tj. stosunku natężenia pasma ${}^5D_0-{}^7F_2/{}^5D_0-{}^7F_1$. Kompleksy metali szlachetnych $Au(biqO_2)Cl_4$, $Au(biqO_2)Cl_3$, $Pt(biqO_2)_2Cl_6$, $Pd_2(biqO_2)_2Cl_6$ i $Pd(biqO_2)Cl_2$ opisał Yuqiu [237]. Wszystkie wykazują fluorescencję z głównymi cechami podobnymi do fluorescencji samego liganda. Kryptandy z udziałem tego liganda są szeroko stosowane do kompleksowania jonów Ln^{3+} . Zagadnienie to zostanie szerzej omówione w następnym rozdziale.

2.2. KRYPTATY EUROPU Z N,N' -DITLENKIEM 2,2'-BIPYRIDYNY I 2,2'-DITLENKIEM 3,3'-BIIZOCHINOLINY

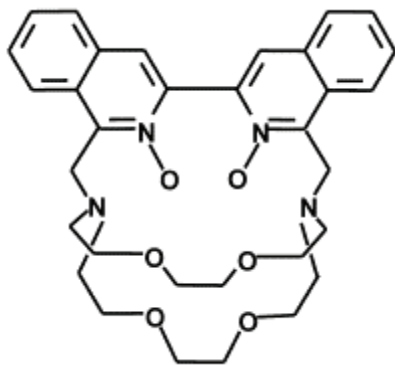
Zainteresowanie sensybilizowaną emisją jonów lantanowców trwa już od kilku dziesięcioleci. Fakt modyfikowania środowiska koordynacji jonów Ln^{3+} wynika z chęci poprawy właściwości absorpcyjnych i emisyjnych układów, poprzez ograniczenie bezpromienistej dezaktywacji stanów wzbudzonych jonów lantanowców w tych układach, a przez to wzrostu wydajności kwantowej emisji [238]. Wysoką wydajność kwantową emisji można osiągnąć poprzez: (i) odpowiedni dobór liganda (efekt antenowy), (ii) odpowiednie ułożenie ligandów wokół centralnego jonu (efekt kryptatowy), (iii) odpowiedni dobór dwóch jonów lantanowców (efekt koluminescencji), (iv) wprowadzenie koligandów w miejsce cząsteczek wody lub przeciwjonów (efekt synergetyczny). Wiele układów heterocyklicznych zostało przebadanych pod kątem ich użycia jako ligandów sensybilizujących emisję jonów Eu^{3+} i Tb^{3+} podczas wzbudzania promieniowaniem elektromagnetycznym z zakresu UV. Kompleks europu z makrobicyklicznym ligandem tri-bipirydynowym **L4** [byp-byp-byp] działa jako efektywne urządzenie molekularne, konwertujące promieniowanie UV pochłonięte przez ligand, na emitowane w postaci czerwonej luminescencji przez jony europu, nawet z rozcieńczonych roztworów wodnych [239–244].



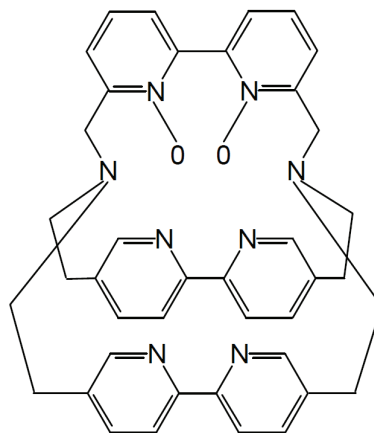
L4

Występujące w takich układach efekty makrocykliczne lub makrobicykliczne przyczyniają się do wzrostu trwałości kompleksów i wydajniejszego przenoszenia energii z poziomów wzbudzonych liganda do poziomów rezonansowych jonów lantanowców.

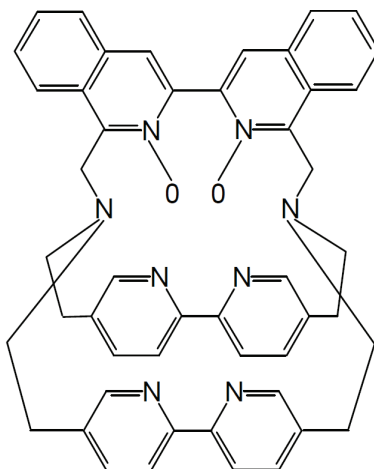
Szczególną rolę – sensybilizatorów emisji jonów Ln^{3+} – odgrywają kryptandy, które mogą kapsułkować centralny jon metalu. Proces ten chroni jon metalu przed penetrowaniem jego pierwszej sfery koordynacyjnej przez cząsteczki rozpuszczalnika lub przeciwjonu [245, 246]. Ponadto, proces fotoprzetwarzania realizowany w kryptacie, w sekwencji absorpcja-przeniesienie energii-emisja (ang. *absorption-energy transfer-emission*, A-ET-E), ma bardzo szczególne znaczenie. Absorbowane przez fotoaktywne grupy kryptanda promieniowanie UV jest przenoszone do centralnego kationu, który ściśle upakowany we wnęce molekularnej kryptanda bardzo wydajnie emituje promieniowanie przeniesione tam z liganda. Ten typ ligandów działa zatem jak antena. Realizowany w taki sposób proces przenoszenia energii nosi nazwę efektu antenowego (ang. *antenna effect*) [246]. Jednymi z najbardziej efektywnych ligandów są kryptandy **L5-7**. Lehn zauważył, że zastąpienie w makrobicyklicznym ligandzie **L4**, jednej jednostki bipy przez ligand bypO_2 lub biqO_2 (ligandy **6** i **7**) znacznie poprawia właściwości emisyjne jonów europu w kryptatach $[\text{Eu}^{3+}\text{c6}]\text{3Cl}^-$ i $[\text{Eu}^{3+}\text{c7}]\text{3Cl}^-$ w porównaniu do $[\text{Eu}^{3+}\text{c1}]\text{3Cl}^-$ [247].



L5

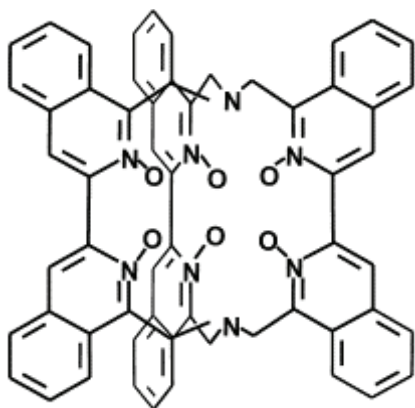


L6

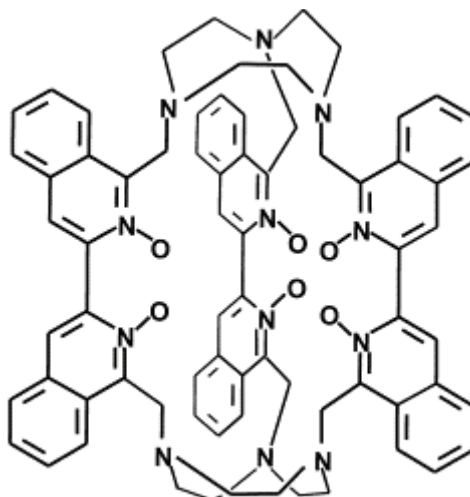


L7

Widma absorpcji, wzbudzenia i emisji zarejestrowane w temperaturze 77 i 300K, jak również zmierzone emisyjne czasy życia kryptatów $[\text{Eu}^{3+}\text{L}5]3\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ i $[\text{Eu}^{3+}\text{L}7]3\text{Cl}^-$ zostały wykorzystane do charakterystyki fotochemicznej tych układów [187, 248, 249]. W przedstawionych pracach dyskutowano rolę różnych procesów promienistych i bezpromienistych, występujących w wymienionych kryptatach oraz przeprowadzono analizę mechanizmów przenoszenia energii od liganda do metalu, a także procesu odwrotnego tj. z metalu do liganda (ang. *back energy transfer*) [248]. Kompleksom europu, z ligandami makromonocyklicznymi, makrobicyklicznymi i acyklicznymi, wyposażonymi w fotoaktywne jednostki, takie jak *N*-tlenek pirydyny, 2,2'-ditlenek 3,3'-biizochinoliny czy dibenzoilometan, poświęcone są prace Pietraszkiewicza i współpracowników [250–258]. Podjęto w nich próbę odpowiedzi na pytanie: czy wprowadzenie większej liczby fotoaktywnych jednostek do liganda przyczyni się do poprawienia właściwości emisyjnych odpowiednich kryptatów europu. Struktury bicykliczne, wyposażone między innymi w trzy fotoaktywne jednostki biqO_2 [L8, 9], okazały się znacznie mniej skuteczne od kryptatu $[\text{Eu}^{3+}\text{L}5]3\text{CF}_3\text{SO}_3^-$, wyposażonego tylko w jedną taką jednostkę (φ_{em} równe odpowiednio 0,0022, 0,001 i 0,17) [251, 254].



L8



L9

Fakt występowania tak niskich wartości wydajności kwantowej emisji jonów europu φ_{em} , autorzy wyjaśniają nieodpowiednim dopasowaniem jonu europu do rozmiaru wnęki molekularnej kryptanda. Zbyt mała lub zbyt duża wnęka molekularna jest przyczyną mało skutecznego transferu energii do jonu europu. Transfer energii dodatkowo może być ograniczany przez cząsteczki rozpuszczalnika, które mogą wnikać do wnęki molekularnej i w konsekwencji wygaszać emisję jonów Eu^{3+} . Spośród zbadanych układów najwyższą wartość wydajności kwantowej emisji stwierdzono w przypadku acyklicznego kompleksu europu z biqO_2 [250]. Ponadto udowodniono, że wartości wydajności kwantowej emisji zależą również od obecności innych jonów metali i rodzaju przeciwjonów w kryptacie. Zastąpienie jonów Cl^- jonami CF_3SO_3^- skutkowało wzrostem wartości φ_{em} (od 0,057 do wartości 0,17) w kryptacie z ligandem L5. Podobny wzrost wartości wydajności kwantowej emisji obserwowano również wprowadzając do wodnego roztworu kryptatu $\text{EuL5}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$ jony Ca^{2+} lub PO_4^{3-} [251, 256, 257].

Metoda zol-żel jest bardzo prostą i skuteczną metodą otrzymywania matryc krzemianowych, złożonych z polimerycznej sieci nieorganicznej i materiałów hybrydowych, w których oprócz części nieorganicznej znajduje się część organiczna (najczęściej grupy CH_3- i C_2H_5-). W procesie tym alkoksydy, tj. związki o wzorze $\text{M}(\text{OR})_n$ lub $\text{MR}_m(\text{OR})_{n-m}$ (R jest grupą organiczną a M atomem najczęściej Si, Ti lub Zr), ulegają reakcjom hydrolizy i kondensacji. Na przebieg procesu zol-żel i właściwości otrzymanych matryc ma wpływ szereg czynników, takich jak: rodzaj użytych reagentów, katalizatorów, rozpuszczalników i ich stężenia [259–262]. Proces zol-żel jest również atrakcyjną metodą otrzymywania nowych materiałów luminescencyjnych, które mogą znaleźć wiele interesujących zastosowań [263]. Zaletą omawianej metody jest możliwość uzyskania w niskiej temperaturze stałego materiału luminescencyjnego,

jakim jest kserożel, ze spułapkowanymi kompleksami jonów lantanowców, wprowadzonymi do mieszaniny reakcyjnej, przed rozpoczęciem procesu żelowania. Właściwości matryc z osadzonymi *N*-tlenkowymi kompleksami jonów lantanowców były szczegółowo badane w pracach [249, 264–274]. Jak wykazały prace Legendziewicz i współpracowników [249] oraz Kłonkowskiego i współpracowników [267, 268], rodzaj stosowanego rozpuszczalnika w procesie zol-żel wpływa na obserwowane natężenia emisji kryptatu europu [EubiqO₂2.2]³⁺, osadzonego w matrycach krzemianowych. Związane jest to w głównej mierze z obecnością wygaszających emisję jonów Eu³⁺, oscylatorów OH [275, 276]. Zatem, aby ograniczyć bezpromienistą dezaktywację stanów wzbudzonych Eu³⁺, należy wyeliminować oscylatory OH z najbliższego otoczenia jonu Eu³⁺ tj. z otoczenia koordynacyjnego i z otoczenia dalszego tj. z matrycy krzemianowej. Usunięcie tych wygaszaczy z kserożelu może być wydajnie prowadzone poprzez: (i) wprowadzenie koligandów (eliminacja wody z pierwszej sfery koordynacyjnej), (ii) modyfikację matrycy – wprowadzenie grup organicznych (CH₃-, C₂H₅- itd.), (iii) suszenie matryc w temp. 80–110°C [266–271]. Dobre materiały luminescencyjne, podczas naświetlania promieniowaniem ultrafioletowym, nie zmieniają swojej charakterystyki fotochemicznej. Warunek ten w praktyce spełnia kompleks [EubiqO₂2.2](CF₃SO₃)₂Br spułapkowany w matrycy SiO₂-PDMS [268]. Dodatkowy koligand w składzie matrycy destabilizuje fotochemicznie materiał luminescencyjny [270]. Reisfeld i inni [263, 272–274] badała kryptaty europu i terbu unieruchomione w cyrkonowych i organicznie modyfikowanych cyrkonowych matrycach tlenkowych. Nie tylko intensywności emisji, ale także czasy życia obu jonów wzrastały w wymienionych matrycach. Mechanizm wzbudzenia i bezpromienistej relaksacji dyskutowano szczegółowo w pracy [263].

3. PRAKTYCZNE ZASTOSOWANIA *N*-TLENKÓW I ICH KOMPLEKSÓW

Związki mające w swojej budowie cząsteczkę *N*-tlenku 2-tiopyridyny wykazują działanie przeciwnowotworowe i są stosowane w środkach do zwalczania drobnoustrojów [277, 278]. Od ponad 50-ciu lat znane jest działanie bakteriobójcze i grzybobójcze MpO [279–282]. Metalizacja tego liganda bardzo często prowadzi do rozszerzenia zastosowania biobójczego działania MpO, jak w przypadku kompleksu cynku [Zn(MpO)₂] [279], który jest najpowszechniej produkowaną pochodną MpO i jednym z bardziej znanych przemysłowych środków chemicznych. Stosowany jest MpO jako środek konserwujący w szerokim spektrum produktów komercyjnych, od gumy i płynów przemysłowych po kosmetyki. Kompleks cynku jest skutecznym środkiem przeciwłupieżowym, od ponad 30 lat stosowanym w licznych środkach do pielęgnacji włosów [283]. Kompleksy miedzi mają właściwości antybakteryjne [284] i zwalczają m.in. organizmy morskie, a więc znajdują zastosowanie jako czynnik wspomagający biocydy w farbach zabezpieczających kadłuby statków przed porostami [285, 286]. Farby te zachowują swoje właściwości nawet w ekstremalnych warunkach.

Ze względu na zakaz, wydany przez Międzynarodową Organizację Morską (ang. *International Maritime Organization*, IMO), dotyczący stosowania w farbach przeciwporostowych organicznych związków cyny, coraz większego znaczenia nabiera stosowanie zastępczych biocydów. Zwiększa to również konieczność oceny ryzyka związanego z wprowadzaniem na dużą skalę do naturalnego środowiska biocydów pochodnych MpO, a to pociąga za sobą potrzebę stosowania nowych metod analitycznych. Są one niezbędne do monitorowania obecności $Zn(MpO)_2$ i produktów jego przemian w środowisku naturalnym. Jedną z takich metod jest metoda chromatograficzna [287, 288].

Również DTPO ma ogromne znaczenie handlowe. Jest środkiem przeciwgrzybicznym, cytotoksycznym, konserwującym, dodatkiem w produktach kosmetycznych i materiałach światłoczułych [289, 290].

Siarkowe kompleksy jonów metali przejściowych są ważnymi analogami metaloenzymów. Z wykorzystaniem tych układów, można symulować oddziaływania w metaloenzymach dokonujące się między jonami metali a cysteinowymi fragmentami białek [291, 292]. Ponadto układy takie są stosowane jako źródło rodników $\cdot OH$ [84–87, 292], jako biologiczne czynniki pośredniczące przenoszeniu elektronu [293, 294] czy inhibitory ureazy [291].

Podstawione *N*-tlenki pirydyny tworzą interesującą grupę związków, które znalazły zastosowanie w katalizie [282, 296–299], jako leki i składniki w chemii farmaceutycznej [300–309], a niektóre kompleksy okazały się przydatne w urządzeniach optyki nieliniowej [310, 311]. Wśród zastosowań farmaceutycznych, należy zwrócić szczególną uwagę na te pochodne *N*-tlenkowe, które reprezentują nową klasę związków przydatnych do zwalczania wirusa HIV, wywołującego chorobę AIDS [303–307], jak również pełniących rolę środków cytotoksycznych. Ponadto, kompleks $^{68}Ga-MpO$ stosowano jako znacznik płytek krwi w metodzie PET (ang. *positron emission tomography*) [312], a kompleks Gd^{3+} może być stosowany jako czynnik kontrastujący w spektroskopii MRI (ang. *magnetic resonance imaging*) [313].

N-tlenki pirydyny są również ważnymi składnikami w procesach termicznego i fotochemicznego utleniania [91, 314–317]. W ostatnim czasie ligandy oparte o *N*-tlenki pirydyny stają się ważnymi składnikami w inżynierii kryształów i syntezie polimerów koordynacyjnych [318].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J.D. Roberts, M.C. Caserio, *Chemia Organiczna*, PWN, W-wa 1969.
- [2] E. Ochiai, *Aromatic Amine Oxides*, Elsevier, 1967.
- [3] F.E. Cislak, *Indust. Eng. Chem.*, 1955, **47**, 800.
- [4] S.Youssif, *ARKIVOC*, 2001, 242.
- [5] G. Sivasubramanian, V.R. Parameswaran, *J. Heterocyclic Chem.*, 2007, **44**, 1223.
- [6] E.P. Linton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1945.
- [7] D. Hadzi, *Pure Appl. Chem.*, 1965, **11**, 435.
- [8] R. Moreno-Fuquen, R.H. De Almeida Santos, R.G. Porto Francisco, *Acta Cyst.*, 1998, **C54**, 513.

- [9] T. Dziembowska, M. Szafran, E. Jagodzińska, I. Natkaniec, A. Pawlukojć, J.S. Kwiatkowski, J. Baran, *Spectrochim. Acta*, 2003, **A59**, 2175
- [10] B. Brycki, B. Brzeziński, J. Olejnik, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1989, 2109.
- [11] P. Rama Murthy, C.C. Patel, *Canad. J. Chem.*, 1964, **42**, 856.
- [12] H. Shindo, *Pharm. Bull.*, 1960, **4**, 460.
- [13] G.V. Kireev, V.B. Leontev, Y.V. Kurbatov, O.S. Otroshchenko, A.S. Sadykov, *Russ. Chem. Bull.*, 1980, **29**, 740.
- [14] Y. Kakiuti, S. Kida, J.V. Quagliano, *Spectrochim. Acta*, 1963, **19**, 201.
- [15] L. Carlin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 3773.
- [16] R.G. Garvey, J.H. Nelson, R.O. Ragsdale, *Coord. Chem. Rev.*, 1968, **3**, 375.
- [17] Y. Maeda, Y. Sasaki, Y. Takashima, *Inorg. Chim. Acta*, 1975, **13**, 141.
- [18] A.T. Hutton, D.A. Thornton, *J. Mol. Struct.*, 1977, **39**, 33.
- [19] A. Razzak Al-Karaghoul, J.S. Wood, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 1177.
- [20] D. Taylor, *Aust. J. Chem.*, 1978, **31**, 713.
- [21] J.S. Wood, C.P. Keijzers, R.O. Day, *Acta Cryst.*, 1984, **C40**, 404.
- [22] V.N. Krishnamurthy, S. Soundararajan, *Can. J. Chem.*, 1967, **47**, 189.
- [23] C.H. Harrison, W.H. Watson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, **32**, 2255.
- [24] D.K. Koppikar, S. Soundararajan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1976, **38**, 1875.
- [25] N.S. Navaneetham, S. Soundararajan, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1979, **88**, 413.
- [26] N.S. Navaneetham, S. Soundararajan, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1981, **90**, 439.
- [27] N.M. Karayannis, S.D. Sonsino, C.M. Mikulski, M.J. Strocko, L.L. Pytlewski, M.M. Labes, *Inorg. Chim. Acta*, 1970, **4**, 141.
- [28] G.B. Aitken, G.P. McQuillan, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1973, 2637.
- [29] Y. Muto, H.B. Jonassen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1966, **39**, 58.
- [30] T.P.E. Auf Der Heyde, C.S. Green, D.E. Needham, D.A. Thornton, G.M. Watkins, *J. Mol. Struct.*, 1981, **70**, 121.
- [31] M.G. Alvarenga, L.B. Zinner, C.A. Fantin, J.R. Matos, G. Vicentini, *J. Alloys. Comp.*, 2004, **374**, 258.
- [32] J.V. Quagliano, J. Fujita, G. Franz, D.H. Philips, J.A. Walmsley, S.Y. Tyree, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 3770.
- [33] M. Kubo, Y. Kuroda, M. Kishita, Y. Muto, *Aust. J. Chem.*, 1963, **16**, 7.
- [34] H.L. Schäfer, J.C. Morrow, H.M. Smith, *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 504.
- [35] W.E. Hatfield, J.C. Morrison, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 1390.
- [36] H. Ban-Oganowska, P. Godlewska, L. Macalik, J. Hanuza, W. Oganowski, K. Hermanowicz, *J. Mol. Struct.*, 2002, **614**, 243.
- [37] P. Godlewska, H. Ban-Oganowska, L. Macalik, J. Hanuza, W. Oganowski, J. Legendziewicz, *J. Alloys Comp.*, 2004, **380**, 337.
- [38] L. Macalik, J. Hanuza, K. Hermanowicz, W. Oganowski, H. Ban-Oganowska, *J. Alloys Comp.*, 2000, **300–301**, 377.
- [39] H. Ban-Oganowska, P. Godlewska, L. Macalik, J. Hanuza, W. Oganowski, J.H. van der Maas, *J. Mol. Struct.*, 2002, **605**, 291.
- [40] L. Macalik, J. Hanuza, K. Hermanowicz, W. Oganowski, H. Ban-Oganowska, *J. Alloys Comp.*, 2000, **300–301**, 383.
- [41] H. Ban-Oganowska, P. Godlewska, L. Macalik, A. Waškowska, J. Hanuza, W. Oganowski, J. Legendziewicz, *J. Alloys Comp.*, 2002, **341**, 87.
- [42] P. Godlewska, H. Ban-Oganowska, L. Macalik, J. Hanuza, W. Oganowski, S. Roszak, P. Lipkowski, *J. Mol. Struct.*, 2006, **782**, 1.

- [43] N.M. Karayannis, C.M. Mikulski, L.L. Pytlewski, M.M. Labes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1972, **34**, 3139.
- [44] M. Gembicky, P. Baran, R. Boca, H. Fuess, I. Svoboda, M. Valko, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **303**, 75.
- [45] R. Boca, M. Nemeckova, M. Vebova, P. Baram, I. Svoboda, H. Fuess, *Polyhedron*, 2000, **19**, 835.
- [46] M. Vrbova, P. Baran, R. Boca, H. Fuess, I. Svoboda, W. Linert, U. Schubert, P. Wiede, *Polyhedron*, 2000, **19**, 2195.
- [47] M. Boca, P. Baran, R. Boca, G. Kickelbick, F. Renz, W. Linert, *Inorg. Chem. Commun.*, 1999, **2**, 188.
- [48] T.S. Lobana, R. Singh, *Polyhedron*, 1995, **14**, 907.
- [49] X.T. Chen, Y.H. Hu, D.X. Wu, L.H. Weng, B.S. Kang, *Polyhedron*, 1991, **10**, 2651.
- [50] R.A. Jones, A.R. Katritzky, *J. Chem. Soc.*, 1958, 3610.
- [51] R.A. Jones, A.R. Katritzky, *J. Chem. Soc.*, 1960, 2937.
- [52] V. Manivannan, S. Dutta, P. Basu, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 769.
- [53] F.J. Highes-Rolando, A. Perez-Florido, C. Valenzuela-Calahorro, J.D. Martin-Ramos, J. Romero-Garzon, *Acta Cryst.*, 1994, **C50**, 1049.
- [54] Y.H. Hu, L.H. Weng, L.R. Huang, X.T. Chen, D.X. Wu, B.S. Kang, *Acta Cryst.*, 1991, **C47**, 2655–2656.
- [55] B.R.D. Nayagam, S.R. Jebas, D. Schollmeyer, *Acta Cryst.*, 2008, **E64**, m425.
- [56] D.Z. Niu, L.L. Mu, S.Z. Yu, J.T. Chen, *J. Chem. Crystallog.*, 2003, **33**, 27.
- [57] T.B. Wen, J.C. Shi, Q.T. Liu, B.S. Kang, B.M. Wu, T.C.W. Mak, *Acta Cryst.*, 1996, **C52**, 1204.
- [58] B.L. Barnett, H.C. Kretschmar, F.A. Hartman, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 1834
- [59] T.S. Lobana, S. Paul, G. Hundal, S. Obrai, *Transition Met. Chem.*, 1999, **24**, 202.
- [60] X.J. Wang, L.C. Gui, Z.S. Shen, Q.L. Ni, J.Q. Zeng, *Acta Cryst.*, 2006, **E62**, m931.
- [61] H. Liang, Z.F. Chen, R.X. Hu, Q. Yu, Z.Y. Zhou, X.G. Zhou, *Transition Met. Chem.*, 2002, **27**, 102.
- [62] X. Xie, F. Jiang, R. Cao, B. Kang, M. Hong, H. Liu, *Polyhedron*, 1995, **14**, 2205.
- [63] M.A. Robinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, **26**, 1277.
- [64] A.K. Sijpesteijn, M.J. Janssen, H.M. Dekhuijzen, *Nature*, 1957, **180**, 505.
- [65] A.D. Bond, N. Feeder, S.J. Teat, W. Jones, *Acta Cryst.*, 2001, **C57**, 1157.
- [66] T.S. Lobana, S. Paul, *Transition Met. Chem.*, 1996, **21**, 300.
- [67] R.G. Xiong, B.L. Song, X.Z. You, T.C.W. Mak, Z.Y. Zhou, *Polyhedron*, 1996, **15**, 991.
- [68] J.L. Davidson, P.N. Preston, M.V. Russo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1983, 783.
- [69] T.S. Lobana, R. Verma, *Indian J. Chem. Sect. A*, 1999, **38**, 592.
- [70] T.S. Lobana, R. Verma, A. Castinciras, *J. Coord. Chem.*, 2003, **56**, 1489.
- [71] J.H. Zhou, Y.Z. Li, Z. Lui, X.T. Chen, *Acta Cryst.*, 2005, **E61**, m195.
- [72] B.S. Kang, Z.N. Chen, Z.Y. Zhou, H.Q. Liu, H.R. Gao, B.M. Wu, T.C.W. Mak, B.Y. Cai, J.Y. Yu, Z.T. Xu, *J. Cluster Sci.*, 1996, **7**, 317.
- [73] Z.N. Chen, H.X. Zhang, B.S. Kang, J. Sun, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 1998, **28**, 245.
- [74] F. Jiang, M. Hong, X. Xie, R. Cao, B. Kang, D. Wu, H. Liu, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, **231**, 153.
- [75] Y.X. Tong, Y.P. Cai, H.X. Zhang, L.R. Deng, X.L. Yu, X.M. Chen, B.S. Kang, *Polish J. Chem.*, 2001, **75**, 1219.
- [76] Y.P. Fang, C.L. Chen, X.J. Wang, B.S. Kang, K. Yu, C.Y. Su, *Acta Cryst.*, 2002, **E58**, m480.
- [77] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2003, 2781.
- [78] S. Kumaresan, P. Ramadevi, R.D. Walsh, A. McAneny, C.H. Lake, *J. Chem. Sci.*, 2006, **118**, 243.
- [79] M. Indrani, S. Kumaresan, R. Ramasubramanian, M. Soriano-Garcia, *Analyt. Sci.*, 2007, **23**, 127.
- [80] D.Z. Niu, H.J. Ma, L.L. Mu, B.L. Song, J.T. Chen, *Chinese J. Struct. Chem.*, 2002, **21**, 520.
- [81] R.G. Xiong, J.L. Zuo, X.Z. You, *Polyhedron*, 1996, **15**, 3321.

- [82] D.Z. Niu, L.L. Mu, Z.S. Lu, B.L. Song, B.W. Sun, *J. Chem. Cryst.*, 2004, **34**, 195.
- [83] W. Liu, X. Tan, X. Wang, S. Zhang, *Huaxue Xuebao*, 1990, **48**, 1090.
- [84] D.H.R. Barton, J.C. Jaszberenyi, A.I. Morrell, *Tetrahedron Lett.*, 1991, **32**, 311.
- [85] D.H.R. Barton, P. Blundell, J.C. Jaszberenyi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 6937.
- [86] J. Boivin, E. Crepon, S.Z. Zard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1992, **129**, 145.
- [87] K.M. Hess, T. Dix, *Anal. Biochem.*, 1992, **206**, 309.
- [88] K.J. Reszka, C.F. Chignell, *Photochem. Photobiol.*, 1994, **60**, 442.
- [89] K.J. Reszka, C.F. Chignell, *Photochem. Photobiol.*, 1994, **60**, 450.
- [90] K.J. Reszka, C.F. Chignell, *Photochem. Photobiol.*, 1994, **61**, 269.
- [91] M.M. Alam, A. Watanabe, O. Ito, *Photochem. Photobiol.*, 1996, **63**, 53.
- [92] Y. Yamaguchi, A. Kumakura, M. Ishigami, K. Shibata, T. Senda, Y. Yamada, [w:] K. Shibata, T. Senda (Eds), *Proceedings of International Symposium of Antifouling Paint and Marine Environmental*, National Maritime Research Institute, Tokyo, 2004, 228.
- [93] V.A. Sakkas, K. Shibata, Y. Yamaguchi, S. Sugawara, T. Albanis, *J. Chromatogr. A*, 2007, **1144**, 175.
- [94] W. Paulus, *Microbicides for the Protection of Materials: A Handbook*, London, Chapman and Hall, 1993.
- [95] G.M. Nicholas, J.W. Blunt, M.H.G. Munro, *J. Nat. Prod.*, 2001, **64**, 341.
- [96] J. Bernstein, K.A. Lose, US patent 2 742 476, *Apad. Chem. Abstr.*, 1956, **50**, 16877c.
- [97] R.T. Brooks, P.D. Sternglanz, *Anal. Chem.*, 1959, **31**, 561.
- [98] D.M.A. Melo, G. Vicentini, L.B. Zinner, K. Zinner, H.K.S. de Souza, M.K.S. Batista, A.M. Garrido Pedrosa, R.F. Bezerra, *J. Therm. Anal. Cal.*, 2004, **75**, 623.
- [99] E.P. Marinho, W.S.C. de Sousa, D.M.A. Melo, L.B. Zinner, K. Zinner, L.P. Mercuri, G. Vicentini, *Thermochim. Acta*, 2000, **344**, 67.
- [100] E.P. Marinho, F.M.M. Borges, D.M.A. Melo, H. Scatena Jr., L.B. Zinner, K. Zinner, *Thermochim. Acta*, 2000, **344**, 81.
- [101] V.R. da Silveira, A.M. Garrido Pedrosa, H.K.S. de Souza, M.K.S. Batista, A.O. da Silva, D.M.A. Melo, *Thermochim. Acta*, 2004, **414**, 91.
- [102] L.B. Zinner, J.R. Matos, A.B. Nascimento, *Inorg. Chim. Acta*, 1988, **145**, 305.
- [103] S.G. Bodgie, R.D. Rogers, S.C. Blackstock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1997, 1669.
- [104] A. Bond, W. Jones, *Acta Cryst.*, 2000, **C56**, 436.
- [105] R.W. Seidel, I.M. Oppel, *Acta Cryst.*, 2009, **E65**, m460.
- [106] D.L. Ma, H.J. Zhang, Z. Shen, D.Z. Niu, *Z. Kristallogr. NCS*, 2009, **224**, 283.
- [107] D.Z. Niu, D.L. Ma, F. Gao, L.Y. Xie, *Z. Kristallogr. NCS*, 2009, **224**, 327-328.
- [108] D.Z. Niu, D.L. Ma, F. Gao, Z.S. Lu, *Z. Kristallogr. NCS*, 2010, **225**, 63
- [109] R. Henderson, E.F. Rothgery, H.A. Schroeder, U.S. Patent, 4496559, 1895-01-29.
- [110] A.P.B. Lever, J. Lewis, R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 1962, 5262.
- [111] N.M. Karayannis, L.L. Pytlewski, C.M. Mikulski, *Coord. Chem. Rev.*, 1973, **11**, 93.
- [112] W. Byers, B.F.-C. Chou, A.B.P. Lever, R.V. Parish, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 1329.
- [113] B.N. Figgis, J. Lewis, F.E. Mabbs, G.A. Webb, *J. Chem. Soc. A*, 1967, 442.
- [114] T.J. Delia, M.A. Little, D.X. West, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, **35**, 1400.
- [115] H. Yoneda, G.R. Choppin, J.L. Bear, A.J. Graffeo, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 244.
- [116] P.G. Manning, *Can. J. Chem.*, 1966, **44**, 1471.
- [117] S.A. Boyd, R.E. Korhman, D.X. West, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1977, **13**, 129.
- [118] O. Bortolini, S. Campestrini, F. Di Furia, G. Modena, G. Valle, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 5467.
- [119] R.G. Lawrance, C.J. Jones, R.A. Kresinski, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **285**, 283.
- [120] S.W. Ng, *Acta Cryst.*, 1998, **C54**, 752.
- [121] P. Knuutila, *Acta Chem. Scand.*, 1982, **A36**, 767.

- [122] S.W. Ng, V.G.K. Das, *Main Group Met. Chemistry*, 1995, **18**, 315.
- [123] F. Jaber, F. Charbonnier, M. Petit-Ramel, R. Faure, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1996, **33**, 429.
- [124] E. Bermejo, A. Castineiras, R. Dominguez, J. Strahle, C. Maichle-Mossmeyer, *Polyhedron*, 1996, **15**, 1923.
- [125] P. Knuuttila, H. Knuuttila, *Acta Chem. Scand.*, 1985, **A39**, 307.
- [126] B.-P. Yang, J.-G. Mao, Z.-C. Dong, *Inorg. Chem. Commun.*, 2004, **7**, 104.
- [127] J.-G. Mao, H.-J. Zhang, J.-Z. Ni, T.C.W. Mak, *J. Chem. Cryst.*, 1998, **28**, 413.
- [128] L. Yan, J.-M. Liu, X. Wang, R.-D. Yang, F.-L. Song, *Polyhedron*, 1995, **14**, 3545.
- [129] L. Ma, R.D. Yang, L. Yan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chemistry*, 1998, **28**, 1343.
- [130] L. Yan, R.D. Yang, F.L. Song, *Chinese J. Applied Chem.*, 1999, **16**, 59.
- [131] S.F. Liu, L. Yan, R.D. Yang, *J. Rare Earths*, 2000, **18**, 9.
- [132] M.E. Mesquita, G.F. de Sa, F.W.J. Demnitz, *J. Alloys Comp.*, 1998, **275-277**, 844.
- [133] A.N. Specca, L.S. Gelfand, L.L. Pytlewski, C. Owens, N.M. Karayannis, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 1493.
- [134] A.N. Specca, L.S. Gelfand, L.L. Pytlewski, C. Owens, N.M. Karayannis, *Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, **30**, 537.
- [135] L.S. Gelfand, L.L. Pytlewski, D.L. Cosgrove, C.M. Mikulski, A.N. Specca, N.M. Karayannis, *Inorg. Chem. Acta*, 1978, **27**, L97.
- [136] L.S. Gelfand, F.J. Iaconianni, L.L. Pytlewski, A.N. Specca, C.M. Mikulski, N.M. Karayannis, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1980, **42**, 377.
- [137] L.S. Gelfand, L.L. Pytlewski, C.M. Mikulski, A.N. Specca, N.M. Karayannis, *Inorg. Chim. Acta*, 1979, **33**, 265.
- [138] L.S. Gelfand, L.L. Pytlewski, A.N. Specca, C.M. Mikulski, N.M. Karayannis, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1980, **42**, 209.
- [139] H. Knuuttila, *Inorg. Chim. Acta*, 1983, **69**, 173.
- [140] H. Knuuttila, *Inorg. Chim. Acta*, 1981, **50**, 221.
- [141] P. Knuuttila, H. Knuuttila, *Acta Chem. Scand.*, 1983, **A37**, 227.
- [142] H. Knuuttila, *Acta Chem. Scand.*, 1983, **A37**, 765.
- [143] H. Knuuttila, *Inorg. Chim. Acta*, 1983, **72**, 11.
- [144] P. Knuuttila, *Inorg. Chim. Acta*, 1982, **58**, 201.
- [145] P. Knuuttila, *Inorg. Chim. Acta*, 1981, **52**, 141.
- [146] P. Knuuttila, *Polyhedron*, 1984, **3**, 303.
- [147] X.-L. Li, J.-T. Chen, D.-Z. Niu, J.-T. Sheng, D.-P. Zhang, *Chinese J. Struct. Chem.*, 2003, **22**, 415.
- [148] B.-P. Yang, H.-y. Zeng, Z.-C. Dong, J.-G. Mao, *J. Coord. Chem.*, 2003, **56**, 1513.
- [149] G. Meinrath, S. Lis, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **372**, 333.
- [150] G. Meinrath, Z. Hnatejko, S. Lis, *Talanta*, 2004, **63**, 287.
- [151] G. Meinrath, S. Lis, M. Elbanowski, *J. Alloys Comp.*, 2004, **380**, 413.
- [152] G. Meinrath, S. Lis, U. Böhme, *J. Alloys Comp.*, 2006, **408-412**, 962.
- [153] S. Lis, Z. Glaty, G. Meinrath, M. Kubicki, *J. Chem. Crystallogr.*, 2010, **40**, 646.
- [154] S. Lis, G. Meinrath, Z. Glaty, M. Kubicki, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**, 3847.
- [155] S. Lis, Z. Hnatejko, P. Barczyński, M. Elbanowski, *J. Alloys Comp.*, 2002, **344**, 70.
- [156] S. Lis, Z. Hnatejko, S. But, A. Szyzewski, M. Elbanowski, *Mol. Phys.*, 2003, **101**, 977.
- [157] S. Lis, Z. Piskula, M. Puchalska, J. Legendziewicz, *J. Lumin.*, 2007, **122-123**, 221.
- [158] A.M. Klonkowski, I. Szałkowska, S. Lis, Z. Hnatejko, *Optical Materials*, 2008, **30**, 1225.
- [159] S. Lis, Z. Piskula, M. Kubicki, *Mat. Chem. Phys.*, 2009, **114**, 134.
- [160] S. Hiraoka, T. Yi, M. Shiro, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 14510.
- [161] S. Aoki, M. Shiro, T. Koike, E. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 576.
- [162] D. Braga, F. Grepioni, G.R. Desiraju, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 1375.

- [163] A. Kamiyama, T. Noguchi, T. Kajiwara, T. Ito, *Cryst. Eng. Commun.*, 2003, **5**, 231.
- [164] J.F. Ma, J.F. Liu, X. Yan, H.Q. Jia, Y.H. Lin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 2403.
- [165] L. Pan, X.Y. Huang, J. Li, Y.G. Wu, N.W. Zheng, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 527.
- [166] M. Du, S.T. Chen, X.H. Bu, *Crystal. Growth Des.*, 2002, **2**, 625.
- [167] R.W. Saalfrank, I. Bernt, M.M. Chowdhry, F. Hampel, G.B.M. Vaughan, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 2765.
- [168] Z.He, Z.-M. Wang, C.-H. Yan, *Cryst. Eng. Commun.*, 2005, **7**, 143.
- [169] A.K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1999, **38**, 3268.
- [170] C.N.R. Rao, S. Natarajan, A. Choudhury, S. Neeraj, A.A. Ayi, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 80.
- [171] J.N. Behera, G. Paul, A. Choudhury, C.N.R. Rao, *Chem. Commun.*, 2004, 456.
- [172] S.R. Batten, K.S. Murray, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **246**, 103.
- [173] C.N.R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidyanathan, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 1466.
- [174] Z.He, E.-Q. Gao, Z.-M. Wang, C.-H. Yan, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 862.
- [175] J.-G. Mao, H.-J. Zhang, J.-Z. Ni, S.-B. Wang, T.C.W. Mak, *Polyhedron*, 1998, **17**, 3999.
- [176] J.Hong, *J. Mol. Struct.*, 2006, **783**, 9.
- [177] Y.-H. Zhao, H.-B. Xu, K.-Z. Shao, Y.Xing, Z.-M. Su, J.-F. Ma, *Crystal. Growth Des.*, 2007, **7**, 513.
- [178] N. Can, S.E. Sözerli Can, A. Atac, F. Bardak, *Polyhedron*, 2004, **23**, 1109.
- [179] L.-P. Zhang, M. Du, W.-J. Lu, T.C.W. Mak, *Polyhedron*, 2004, **23**, 857.
- [180] L.Prodi, M. Maestri, V. Balzani, J.-M. Lehn, C. Roth, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **180**, 45.
- [181] D.B. Moran, G.O. Morton, J.D. Albright, *J. Heterocycl. Chem.*, 1986, **23**, 1071.
- [182] P.G. Simpson, A. Vinciguerra, J.V. Quagliano, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 282.
- [183] R.S. Wyholm, A. Turco, *J. Chem. Soc.*, 1962, 121.
- [184] S.K.Madan, W.E. Bull, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, **36**, 2211.
- [185] L. Bertini, D. Gatteschi, L.J. Wilson, *Inorg. Chim. Acta*, 1970, **4**, 629.
- [186] P.V. Balakrishnan, S.K. Patil, H.D. Sharma, H.V. Venkatesetty, *Can. J. Chem.*, 1965, **43**, 2052.
- [187] S.K.Madan, A.M. Donohue, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1966, **28**, 1303.
- [188] D.M. Mehs, S.K. Madan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, **30**, 3017.
- [189] W.V. Miller, S.K. Madan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, **31**, 1427.
- [190] W.V. Miller, S.K. Madan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, **32**, 3710.
- [191] A. Vinciguerra, P.G. Simpson, Y. Kakiuti, J.V. Quagliano, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 286.
- [192] E.J. Halbert, C.M. Harris, E. Sinn, G.J. Sutton, *Aust J. Chem.*, 1973, **26**, 951.
- [193] P. Baran, M. Koman, D. Valigura, J. Mroziński, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1991, 1385.
- [194] O.M. Tedmann, P.Y. Zavalij, S.K. Madan, S.R.J. Oliver, *Acta Cryst.*, 2005, **E61**, m212.
- [195] T. Su, Y.-Q. Lan, *Acta Cryst.*, 2007, **C63**, m522.
- [196] N.M. Karayannis, A.N. Specia, D.E. Charan, L.L. Pytlewski, *Chord. Chem. Rev.*, 1976, **20**, 37.
- [197] D.A. Thornton, G.M. Watkins, *J. Coord. Chem.*, 1992, **25**, 317.
- [198] H. Kanno, S.Utsuno, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, **59**, 1293.
- [199] H. Kanno, T. Shimotori, S.Utsuno, J. Fujita, *Chem. Lett.*, 1983, 939.
- [200] H. Kanno, S.Utsuno, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1984, **57**, 3443.
- [201] H. Kanno, J. Yamamoto, S. Murahaski, S. Utsuno, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1991, **64**, 2936.
- [202] H. Kanno, J. Yamamoto, S. Utsuno, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1996, **69**, 665.
- [203] H. Kanno, M. Yagi, S. Utsuno, J. Fujita, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **281**, 221.
- [204] H. Kanno, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1987, **60**, 589.
- [205] H. Kanno, M. Tomita, S. Utsuno, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992, **65**, 1233.
- [206] H. Kanno, T. Yano, K. Sata, S. Utsuno, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, **70**, 1085.
- [207] H. Kanno, M. Yamada, K. Nakata, M. Nishimura, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **318**, 181.
- [208] L.C. Natan, J.E. Armstrong, R.O. Ragsdale, *Inorg. Chim. Acta*, 1979, **35**, 293.
- [209] A.R. Al-Karaghoul, R.O. Day, J.S. Wood, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 3702.

- [210] S.F. Mason, B. Stewart, *Mol. Phys.*, 1985, **385**, 611.
- [211] A. Musumeci, R.P. Bonono, V. Cucinotta, A. Seminara, *Inorg. Chim. Acta*, 1982, **59**, 133.
- [212] A. Seminara, E. Rizarelli, *Inorg. Chim. Acta*, 1980, **40**, 249.
- [213] E. Huskowska, J.P. Riehl, *J.Lumin.*, 2000, **86**, 137.
- [214] E. Huskowska, P. Porcher, J. Legendziewicz, *J. Alloys Comp.*, 2002, **341**, 187.
- [215] O.L. Malta, J. Legendziewicz, E. Huskowska, I. Turowska-Tyrk, R.Q. Albuquerque, C. de Mello Donega, R.R.G. de Silva, *J. Alloys Comp.*, 2001, **323–324**, 654.
- [216] E. Huskowska, I. Turowska-Tyrk, J. Legendziewicz, J.P. Diehl, *New J. Chem.*, 2002, **26**, 1461.
- [217] O.M. Tedmann, S.K. Madan, P.Y. Zavalij, S.R.J. Oliver, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360**, 3408.
- [218] S. Tobita, M. Arakawa, I. Tanaka, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 5649.
- [219] B. Yan, Y.S. Song, *J. Fluor.*, 2004, **14**, 289.
- [220] E. Rabinowitch, R.L. Belford, *Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds*, Pergamon Press, Oxford/UK 1964.
- [221] G.R. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3533.
- [222] I.S. Ahuja, *J. Chem. Eng. Data*, 1985, **30**, 495.
- [223] I.S. Ahuja, Raghuvir Singh, *Spectrochim. Acta Part A*, 1973, **29**, 1879.
- [224] N.W. Alcock, M.M. Roberts, *Acta Cryst.*, 1987, **C43**, 476.
- [225] S.K. Madan, K.S. Chan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, **39**, 1007.
- [226] Z. Hnatejko, S. Lis, Z. Stryła, P. Starynowicz, *Polyhedron*, 2010, **29**, 2081.
- [227] Z. Hnatejko, S. Lis, P. Starynowicz, Z. Stryła, *Polyhedron*, 2011, **30**, 880.
- [228] A.N. Specca, N.M. Karayannis, L.L. Rytlewski, L.J. Winters, D. Kandasamy, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 1221.
- [229] I. Murase, *Ippon Kagaku Zasshi*, 1956, **77**, 682.
- [230] Z. Dega-Szafran, *Rocz.Chem.*, 1970, **44**, 2371.
- [231] A.N. Specca, L.L. Rytlewski, N.M. Karayannis, C. Owens, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1974, **36**, 3751.
- [232] R.J. Anderson, P.H. Hagback, P.J. Steel, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **284**, 273.
- [233] A. Seminara, A. Musumeci, *Inorg. Chim. Acta*, 1984, **94**, 98.
- [234] A. Seminara, A. Musumeci, R.P. Bonono, *Inorg. Chim. Acta*, 1984, **90**, 9.
- [235] A. Seminara, A. Mesumeci, A. Chisari, *Inorg. Chim. Acta*, 1984, **82**, 173.
- [236] A. Seminara, A. Musumeci, A. Chisari, 15th Contr. Naz. Chim. Inorg., 1982, 129.
- [237] H. Yoqiu, J. Meichum, *Synth. React. Inorg. Met.-Org.*, 1990, 1115.
- [238] B. Yan, H. Zhang, S. Wang, J. Ni, *Photochem. Photobiol. A*, 1998, **112**, 231.
- [239] B. Alpha, J.-M. Lehn, G. Mathis, *Angew. Chem.*, 1987, **99**, 259.
- [240] B. Alpha, V. Balzani, J.-M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini, *Angew. Chem.*, 1987, **99**, 1310.
- [241] N. Sabbatini, S. Perathoner, V. Balzani, B. Alpha, J.-M. Lehn, *Supramolecular Photochemistry*, Ed. V. Balzani, Reidel, Dordrecht, 1987, 29.
- [242] N. Sabbatini, S. Perathoner, V. Balzani, B. Alpha, J.-M. Lehn, *Supramolecular Photochemistry*, Ed. V. Balzani, Reidel, Dordrecht, 1987, 187.
- [243] B. Alpha, R. Ballardini, V. Balzani, J.-M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini, *Photochem. Photobiol.*, 1990, **52**, 299.
- [244] J.C. Rodriguez-Ubis, B. Alpha, D. Plancherel, J.M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, 1984, **67**, 2264.
- [245] N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, **123**, 201.
- [246] W. De W. Horrocks, M. Albin, *Progr. Inorg. Chem.*, Ed. S.J. Lippard, Vol. 31, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1984.
- [247] J.-M. Lehn, C. Roth, *Helv. Chim. Acta*, 1990, **73**, 106.
- [248] P. Gawryszewska, L. Jerzykiewicz, M. Pietraszkiewicz, J. Legendziewicz, J.P. Riehl, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 5365.

- [249] P. Gawryszewska, M. Pietraszkiewicz, J.P. Riehl, J. Legendziewicz, *J. Alloys Comp.*, 2000, **300–301**, 283.
- [250] J.-M. Lehn, M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, *Helv.Chim.Acta*, 1990, **73**, 106.
- [251] M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, A. K. Rout, *Pure & Appl.Chem.*, 1993, **65**, 563.
- [252] M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, R. Gąsiorowski, O. Pietraszkiewicz, A. K. Rout, *Acta Phys.Polonica A*, 1996, **90**, 207.
- [253] M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, O. Pietraszkiewicz, *Anales de Quimica Int.Ed.*, 1997, **93**, 171.
- [254] M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, R. Gąsiorowski, A. K. Rout, *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem.*, 1997, **28**, 325.
- [255] M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, A.K. Rout, *J. Coord. Chem.*, 1997, **42**, 207.
- [256] M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, O. Pietraszkiewicz, *Spectrochim. Acta A*, 1998, **54**, 2229.
- [257] M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, O. Pietraszkiewicz, *J. Alloys. Comp.*, 2000, **300–301**, 141.
- [258] M. Pietraszkiewicz, S. Pappalardo, P. Finochiaro, A. Mamo, J. Karpiuk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1907.
- [259] D. Avnir, V.R. Kaufman, R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids*, 1985, **74**, 385.
- [260] D.Avnir, *Acc. Chem. Res.*, 1995, **28**, 328.
- [261] H.Asmoza, M.P. Dominguez, S. Solis, V.H. Lara, P. Bosch, T. Lopez, *Mater. Lett.*, 1998, **36**, 249.
- [262] N.Y. Turova, *Russ. Chem. Rev.*, 2004, **73**, 1041.
- [263] R. Reisfeld, T. Saraidarov, E. Ziganski, M. Gaft, S. Lis, M. Pietraszkiewicz, *J. Lumin.*, 2003, **102–103**, 243.
- [264] P. Godlewska, L. Macalik, J. Hanuza, *J. Alloys Comp.*, 2008, **451**, 236.
- [265] K. Czarnobaj, M. Elbanowski, Z. Hnatejko, A.M. Klonkowski, S. Lis, M. Pietraszkiewicz, *Spectrochim. Acta Part A*, 1998, **54**, 2183.
- [266] Z. Hnatejko, A. Klonkowski, S. Lis, K. Czarnobaj, M. Pietraszkiewicz, M. Elbanowski, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 2000, **354**, 207.
- [267] A.M. Klonkowski, S. Lis, Z. Hnatejko, K. Czarnobaj, M. Pietraszkiewicz, M. Elbanowski, *J. Alloys Comp.*, 2000, **300–301**, 55.
- [268] A.M. Klonkowski, S. Lis, M. Pietraszkiewicz, Z. Hnatejko, K. Czarnobaj, M. Elbanowski, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 656.
- [269] A.M. Klonkowski, I. Szalkowska, S. Lis, M. Pietraszkiewicz, Z. Hnatejko, *J. Lumin.*, 2005, **115**, 122.
- [270] A.M. Klonkowski, I. Szalkowska, M. Pietraszkiewicz, Z. Hnatejko, S. Lis, A. Klukowska, U. Rosset, *J. Non-Cryst. Solids*, 2005, **351**, 2047.
- [271] A.M. Klonkowski, I. Szalkowska, S. Lis, Z. Hnatejko, *Opt. Mater.*, 2008, **30**, 1225.
- [272] T. Saraidarov, R. Reisfeld, M. Pietraszkiewicz, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **330**, 515.
- [273] R.Reisfeld, T.Saraidarov, M. Gaft, M. Pietraszkiewicz, O. Pietraszkiewicz, S. Bianketti, *Opt. Mater.*, 2003, **24**, 1.
- [274] R. Reisfeld, T. Saraidarov, M. Gaft, M. Pietraszkiewicz, *Opt. Mater.*, 2007, **29**, 521.
- [275] W.DeW. Horrocks Jr, D.R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 334.
- [276] S. Lis, *J. Alloys. Comp.*, 2002, 341, 45.
- [277] D.X. West, A.E. Liberia, K.G. Rajendran, I.H. Hall, *Anti-Cancer Drugs*, 1993, **4**, 241.
- [278] D.F. Eaton, *Science*, 1991, **253**, 251.
- [279] J.G. Black, D. Howes, *Clin. Toxicol.*, 1978, **13**, 1.
- [280] W.T. Gibson, W.S. Hardy, M.H. Groom, *Food Chem.Toxicol.*, 1985, **23**, 103.
- [281] G.A. Hyde, J.D. Nelson Jr., *Cosmetic Drug Preserv.*, 1984, 115.
- [282] F. Leonard, F.A. Barklay, E.V. Brown, F.E. Anderson, D.M. Green, *Antibiot. Chemother.*, 1955, 261.

- [283] Arch Chemicals Inc. (2000). Szczegóły pod adresem <http://www.olinbiocides.com/Products/ZincOmadine.asp>.
- [284] P. Cortes, A.M. Atria, M. Contreras, M.T. Garland, O. Pena, G. Corsini, J.Chil.Chem.Soc., 2006, **51**, 957.
- [285] N.Voulvoulis, M.D.Scrimshaw, J.N.Lester, App.Organomet. Chem., 1999, **13**, 135.
- [286] Arch Chemicals Inc. (2000). Szczegóły pod adresem <http://www.olinbiocides.com/Products/Copper.asp>.
- [287] C.A. Doose, M. Szaleniec, P. Behrendt, A. Müller, B. Jastorff, J.Chromatogr. A, 2004, **1052**, 103.
- [288] K.V. Thomas, J.Chromatogr. A, 1999, **833**, 105.
- [289] E.P. Marinho, D.M.A. Melo, L.B.Zinner, K. Zinner, E.E. Castellano, J. Zukerman-Schpector, P.C. Isolani, G. Vicentini, Polyhedron, 1997, **16**, 3519.
- [290] F. Leonard, F.A. Barkley, E.V. Brown, F.E. Anderson, D.M. Green, Antibiotics and Chemotherapy, 1956, **6**, 261.
- [291] R.J. Radel, M.D. Crenshaw, B.R. Bock, H.M. Williams, Fertilizer Research, 1989, **20**, 123.
- [292] H. Liang, Z.F. Chen, R.X. Hu, Q. Yu, Z.Y. Zhou, X.G. Zhou, Trans. Met. Chem., 2002, **27**, 102.
- [293] V. Crescenzi, M.Belardinelli, C.Rinaldi, J. Carbohydr. Chem., 1997, **16**, 565.
- [294] P.J. Blower, J.R. Dilworth, Coord. Chem. Rev., 1987, **76**, 121.
- [295] I.G. Dance, Polyhedron, 1986, **5**, 1037.
- [296] Y. Sun, N. Tang, X.W. Liu, W.S. Liu, Chinese Chem. Lett., 2004, **15**, 973.
- [297] G. Chelucci, G. Murineddu, G.A. Pinn, Tetrahedron: Asymmetry, 2004, **15**, 1373.
- [298] A.V. Malkov, M. Bell, F. Casteliuzzo, P. Kocovsky, Org. Lett., 2005, **7**, 3219.
- [299] R.I. Kureshy, I. Ahmad, N.H. Khan, S.H.R. Abdi, S. Singh, P.H. Pandia, R.V. Jasra, J. Catal., 2005, **235**, 28.
- [300] A. Albert, *Selective Toxicity: The Physico-Chemical Basis of Therapy*, 1985, Chapman and Hall, 7th Ed.
- [301] N. Haginoya, S. Kobayashi, S. Komoriya, T. Yoshino, T. Nagata, Y. Hirokawa, T. Nagahara, Bioorg. Med. Chem., 2004, **12**, 5579.
- [302] J.A. Pool, B.L. Scott, J.L. Kiplinger, J. Am. Chem. Soc., 2005, **127**, 1338.
- [303] J. Balzarini, M. Stevens, G. Andrei, R. Snoeck, R. Strunk, J.B. Pierce, J.A. Lacadle, E. de Clercq, C. Pannecouque, Helv.Chim.Acta, 2002, **85**, 2961.
- [304] M. Stevens, C. Pannecouque, E. de Clercq, J. Balzarini, Antimicrob. Agents Chemother., 2003, **47**, 2951.
- [305] M. Stevens, C. Pannecouque, E. de Clercq, J. Balzarini, Antimicrob. Agents Chemother., 2003, **47**, 3109.
- [306] J. Balzarini, M. Stevens, E. de Clercq, D. Schols, C. Pannecouque, J. Antimicrob. Chemother., 2005, **55**, 135.
- [307] M. Stevens, C. Pannecouque, E. de Clercq, J. Balzarini, Biochem. Pharmacol., 2006, **71**, 1122.
- [308] M.A. Ortega, M.J. Morancho, F.J. Martinez-Crespo, Y. Sainz, M.E. Montoya, A.L. de Cerain, A. Monge, Eur. J. Med. Chem., 2000, **35**, 21.
- [309] M.H. Torre, D. Gambino, J. Araujo, H. Cerecetto, M. Gonzalez, M.L. Lavaggi, A. Azqueta, A.L. de Cerain, A.M. Vega, U. Abram, A.J. Costa-Filho, Eur. J. Med. Chem., 2005, **40**, 473.
- [310] E. Lepri, E. Castagnino, L. Binaglia, A. Giampietri, S. Corsano, M.C. Fioretti, Arzneim. Forsch./ Drug Res., 1993, **43**, 381.
- [311] R. Moreno-Fuquen, J.R. Lechat, E.V. Riberio de Castro, An. Assoc. Bras. Quim., 1995, **44**, 17.
- [312] Y. Yano, T.F. Budinger, S.N. Ebbe, C.A. Mathis, M. Singh, K.M. Brennan, B.R. Moyer, J. Nucl. Med., 1985, **26**, 1429.
- [313] M. Połasek, J. Rudovsky, P. Hermann, I. Lukes, L.V. Elst, R.N. Muller, Chem. Commun., 2004, 2602.

-
- [314] J. Yamamoto, M. Murakami, N. Kameoko, N. Otani, M. Umeza, T. Matsuura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1982, **55**, 345.
- [315] S.N. Brown, J.M. Mayer, J. Am. Chem. Soc., 1996, **118**, 12119.
- [316] K.M. Sung, R.H. Holm, J. Am. Chem. Soc., 2001, **123**, 1931.
- [317] C.R.J. Lepage, L. Mihichuk, D.G. Lee, Can. J. Chem., 2003, **81**, 75.
- [318] H.L. Sun, Z.M. Wang, S. Gao, S.R. Batten, Cryst. Eng. Comm., 2008, **10**, 1796.

Praca wpłynęła do Redakcji 30 marca 2011

