Komitet Krystalografii PAN Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN

Knwersatorium Krystalograficzne Polish Crystallographic Meeting

Wrocław, 30 VI - 1 VII 2005

47 Konwersatorium Krystalograficzne Wrocław, 30 VI – 1 VII 2005

Program Streszczenia komunikatów Lista uczestników i autorów prac

Konferencja finansowana z funduszy Komitetu Krystalografii PAN oraz Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN.

Organizatorzy:

Komitet Krystalografii PAN (komkryst.int.pan.wroc.pl) Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN (www.int.pan.wroc.pl)

Sponsorzy:

Oxford Diffraction Ltd. (www.oxford-diffraction.com) Międzynarodowe Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur we Wrocławiu (www.ml.pan.wroc.pl)

Komitet Organizacyjny:

Adam Pietraszko - przewodniczący, Kazimierz Łukaszewicz - honorowy przewodniczący, Radosław Czopnik, Anna Gągor, Małgorzata Kucharska, Ryszard Kubiak, Jan Janczak, Marek Paściak, Julia Stępień-Damm, Małgorzata Śledź, Alicja Waśkowska, Marek Wołcyrz.

Tematyka Konwersatorium obejmuje badania podstawowe i stosowane dotyczące idealnej i realnej struktury kryształów prowadzone za pomocą promieniowania rentgenowskiego uzyskiwanego zarówno tradycyjnymi metodami jak i w synchrotronach, badania przy użyciu neutronów i elektronów, zagadnienia symetrii, przemian fazowych i wzrostu kryształów, nowe metody badawcze i obliczeniowe oraz wszelkie inne aspekty krystalografii. Konwersatorium stanowi forum wymiany poglądów wszystkich polskich krystalografów.

Komitet Organizacyjny 47 Konwersatorium Krystalograficznego dziękuje wszystkim uczestnikom za udział w konferencji. Życzymy owocnych obrad i miłego pobytu w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

PROGRAM KONWERSATORIUM

Czwartek, 30 czerwca 2005 r.

9:15	OTWARCIE KONWERSATORIUM	
9:25 – 9:45	<u>Janina Karolak-Wojciechowska</u> , A. Mrozek Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka "Wykorzystanie oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach do budowy modeli farmakoforów"	0-1
9:45 – 10:15	<u>Kinga Suwińska</u> Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa "Calix-type compounds with large cavities"	0-2
10:15 – 10:45	<u>Oliwia Pasternak</u> , Grzegorz Bujacz, Michał Sikorski, Mariusz Jaskólski Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań; Instytut Biochemii Technicznej, Politechnika Łódzka; Zakład Krystalografii, Uniwersytet A. Mickiewicza, Poznań "Wysokorozdzielcza struktura krystaliczna CSBP – białka wiążącego hormony roślinne"	0-3
10:45 – 11:10	Oleksii Pavlyuk, Vasyl Kinzhybalo, <u>Marian Mys'kiv</u> Ivan Franko National University, Lviv "Metal-halide fragments designed in copper(I) complexes with N-allyl derivatives of cyclic bases "	0-4
11:10 – 11:40	PRZERWA	
11:40 – 12:10	<u>Krystyna Ławniczak-Jabłońska</u> , E. Piskorska Instytut Fizyki PAN, Warszawa "Zastosowanie metod spektroskopowych do określania składu fazowego kompozytów"	0-5
12:10 – 12:35	<u>Józef Garbarczyk</u> , D. Glaser Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Polimerów, Politechnika Poznańska "Warunki krystalizacji i polimorfizm w izoaktycznym polipropylenie"	0-6
12:35 – 13:15	<u>Krzysztof Woźniak</u> Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski "On continua of interactions in molecular crystals "	0-7
13:20 – 14:45	OBIAD	
15:00 – 17:00	SESJA PLAKATOWA - A	

17:15 – 17:35	Markus Winter Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, England "Oxford Diffraction: Developments and Flexibility in Crystallography"	0-8
17:35 – 17:55	<u>Andrzej Gzella</u> Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Akademia Medyczna im. Karola Marcinkowskiego, Poznań "Wiązania wodorowe a podobieństwo struktury kryształów triterpenoidów pochodnych oleananu"	0-9
17:55 – 18:15	<u>Marek Paściak</u> , Marek Wołcyrz, Adam Pietraszko, Leszek Kępiński Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław "Rozpraszanie dyfuzyjne w kryształach PST: od modelu oddziaływań fizycznych do efektu dyfrakcyjnego"	0-10
18:15 – 18:40	<u>Janusz Wolny</u> Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, Kraków "Klastery – wyzwanie dla krystalografów"	0-11
18:45 – 21:00	SPOTKANIE TOWARZYSKIE	

Piątek, 1 lipca 2005 r.

9:00 – 9:20	<u>Małgorzata Domagała</u> , Sławomir J. Grabowski Zakład Krystalografii i Krystalochemii, Uniwersytet Łódzki "Słabe wiązania wodorowe typu C-HS i C-HN w strukturach krystalicznych nowych pochodnych (1,3)-tiazolidyny"	0-12
9:20 – 9:40	<u>Marek Daszkiewicz</u> , W. Bronowska, M. Cieślak-Golonka, Z. Staszak Wydziałowy Zakład Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej, Instytut Fizyki, Wydziałowy Zakład Informatyki i Zarządzania, Politechnika Wrocławska "Krystalograficzna i teoretyczna analiza pozycji pierścieni imidazolowych w związkach kompleksowych niklu(II)"	0-13
9:40 – 10:10	<u>Sławomir Domagała</u> , Bohdan Korybut-Daszkiewicz, Renata Bilewicz, Agnieszka Więckowska, Krzysztof Woźniak Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski; Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa "An electrochemically-controlled molecular shuttle"	0-14
10:15 – 12:15	SESJA PLAKATOWA – B	
12:15 – 12:35	<u>Jerzy B. Pełka</u> Instytut Fizyki PAN, Warszawa "Issues of structure investigation of materials irradiated by ultra-short pulses of 4th generation XUV sources "	0-15
12:35 – 13:05	<u>Artem Shalimov</u> Instytut Fizyki PAN, Warszawa "Metoda wyznaczania gę stości dyslokacji niedopasowania w warstwach epitaksjalnych"	0-16
13:05	ZAKOŃCZENIE KONWERSATORIUM	

REFERATY ORAL PRESENTATIONS

WYKORZYSTANIE ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH W KRYSZTAŁACH DO BUDOWY MODELI FARMAKOFORÓW

J. Karolak-Wojciechowska, A. Mrozek

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka; 90-924 Łódź

Zajmując się od wielu lat badaniami strukturalnymi związków biologicznie interesujących o różnych profilach aktywności, ostatnio skoncentrowaliśmy swoją uwagę na oddziaływaniach międzycząsteczkowych w kryształach. Oddziaływania takie – zrówno słabe jak i mocne - można traktować jako prawdopodobne kontakty cząsteczki jako liganda receptora. Najogólniej mówiąc ligand i receptor tworzą kompleks, w którym przważać będą oddziaływania niekowalencyjne.

W większości tzw. modeli farmakoforowych, które wskazują punkty kontaktów ligand –receptor znajdują się zazwyczaj donory i akceptory wiązań wodorowych oraz obszary nazywane "kieszeniami lipofilowymi". W kryształach kontakty międzycząsteczkowe także sprowadzają się najczęściej do wiązań wodorowych o różnym charakterze i sile oraz do stakingów grup o charakterze hydrofobowym.

W prezentowanym podsumowaniu naszych prac wykorzystamy kilka grup związków, które są ligandami różnych receptorów. Dyskusja obejmuje analizę następujących wiązań wodorowych:

- C=O...H-C (lub C=O...N-H) w imidach kwasu bursztynowego o działaniu przeciwdrgawkowym;
- C=O...H-C w pochodnych teofiliny wykazujacych dużą aktywność w stosunku do receptorów adenozynowych;

Oprócz tego przedstawionych zostanie kilka przykładów, w których charakter pierścieni heteroaromatycznych zależy od heteroatomu. Ma to wpływ na obecność stakingu w kryształach.

Do pracy wykorzystaliśmy wyniki własnych badań strukturalnych, modelowanie cząsteczkowe oraz dane statystyczne z CCDC.

CALIX-TYPE COMPOUNDS WITH LARGE CAVITIES

Kinga Suwińska

Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, PL-01 224 Warszawa, Poland, e-mail: kinga@ichf.edu.pl

The calix-type, synthetic macrocyclic host molecules, are well known ligands widely studied for their ability to include a wide range of neutral and ionic guest species. In this class of compounds the mostly studied are calixarenes, but also calixresorcinarenes and calixpyrroles.

A number of structures of 4-membered calix-type compounds and their complexes are known. Much less reports can be found on larger 5- 6- and 8-membered macrocycles. On the other hand ligands with extended cavities are expected to complex larger guest molecules or to form larger supramolecular assemblies for study of e.g., specific intermolecular interactions.

Especially interesting are the water-soluble calix-type compounds and in particular the para-sulphonatocalix[n]arenes which exhibit biological activity as anti-thrombotics, anti-virals, ion-channel blockers and enzyme. Their biological activity increases with macrocycle size.

A large interest is put to calixpyrroles which have been shown to be very efficient ligands for ionic guests.

In this presentation X-ray structural study of inclusion compounds formed by different types of calix-type ligands will be presented. Structural characterisation of calix[6]pyrole, calix[6]arene and calix[8]arene complexes will be shown.



Inclusion complexes of *para*-sulphonatocalix[6]arene + 2 DMF.

WYSOKOROZDZIELCZA STRUKTURA KRYSTALICZNA CSBP -BIAŁKA WIĄŻĄCEGO HORMONY ROŚLINNE

<u>Oliwia Pasternak¹</u>, Grzegorz Bujacz², Michał Sikorski¹, Mariusz Jaskólski^{1,3}

¹Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, ul. Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań ²Instutyut Biochemii Technicznej PŁ, ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź ³Zakład Krystalografii UAM, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Hormony z grupy cytokinin wpływają na szereg procesów rozwojowych roślin m.in. stymulują podziały komórkowe oraz opóźniają procesy starzenia. Związki wykazujące aktywność biologiczną cytokinin nie są jednorodną grupą: należą do nich pochodne purynowe i mocznikowe. Naturalne cytokininy, np. zeatyna, stanowią jednorodną grupę - są pochodnymi adeniny.

We frakcji cytozolowej siewek fasoli mung (Vigna radiata) występuje białko o masie 17 kDa wiążące cytokininy z bardzo wysokim powinowactwem $(10^{9}-10^{10} \text{ M}^{-1})$. Białko to, VrCSBP (ang. cytokinin-specific binding protein), wykrystalizowano w kompleksie z zeatyną. Do krystalizacji użyto roztworu białka i zeatyny w stosunku molowym 1:3. Struktura została rozwiązana metodą dostrojonej dyfrakcji anomalnej (MAD) przy użyciu sygnału anomalnego tantalu wprowadzonego do kryształu w formie jonu $Ta_6Br_{12}^{2+}$. Do udokładniania użyto wysokorozdzielczych (1.2 Å) danych natywnych. Białko VrCSBP jest zbudowane z rozległego arkusza β złożonego z siedmiu antyrównoległych łańcuchów β . Jest on silnie zgięty, dzięki czemu tworzy zagłębienie, w którym znajduje sie długa helisa α (α 3), położona w sekwencji przy końcu karboksylowym. Dwie dodatkowe, krótkie helisy znajduja się blisko końca aminowego, pomiędzy łańcuchami ß1 i ß2. Strukturalnie białko VrCSBP jest podobne do rodziny roślinnych białek klasy PR-10 związanych z odpowiedzią na infekcje (ang. pathogenesis-related), pomimo bardzo niskiej identyczności sekwencji aminokwasowej (ok. 20%). Cześć niezależna komórki elementarnej zawiera cztery kopie białka VrCSBP (A,B,C,D), tworzące dimer dimerów. Największa powierzchnia kontaktu (ok. 800 \AA^2) pomiędzy cząsteczkami B i C utworzona jest przez trzy pętle (L5, L7 i L9) z obu łańcuchów białkowych. W trzech (A,B,D) spośród czterech cząsteczkach białka związły się po dwie cząsteczki zeatyny, natomiast w cząsteczce C znaleziono tylko jedna cząsteczkę liganda. Miejsca wiązania znajdują się w kieszeni wewnątrz białka utworzonej pomiędzy helisą $\alpha 3$ i arkuszem β . Jedna z cząsteczek zeatyny, związana głęboko wewnątrz kieszeni, ma identyczną konformację i schemat wiązań wodorowych we wszystkich kopiach białka. Drugie miejsce wiązania jest mniej specyficzne. W cząsteczkach A i D cząsteczki liganda zwrócone są do siebie pierścieniami purynowymi, natomiast w cząsteczce B zewnętrzna zeatyna jest odwrócona i skierowana łańcuchem izoprenoidowym do pierścienia purynowego wewnętrznej zeatyny. Dwie dodatkowe cząsteczki liganda zostały związane poza kieszenią, pomiędzy łańcuchami białkowami.

METAL-HALIDE FRAGMENTS DESIGN IN COPPER(I) COMPLEXES WITH N-ALLYL DERIVATIVES OF CYCLIC BASES

Oleksii Pavlyuk, Vasyl Kinzhybalo and Marian Mys'kiv

Ivan Franko National University, Kyryla-i-Mefodiya Str. 6, 79005 L'viv, Ukraine

Earlier investigations on Cu(I) halide π -complexation has revealed a strong dependence of inorganic fragment formation both on a nature of ligand and the conditions of compound preparation. To study peculiarities of inorganic fragments design we have obtained (by alternating-current electrochemical technique) 25 CuX (X= Cl, Br) complexes with monoallyl N-derivatives of cyclic bases: pyridine (*Allpy* X), quinoline (*Allquin* X), isoquinoline (*Allisq* X), 9-aminoacridine (*Acri*) and hexamethylenetetramine (*Ahmta* X), and performed their single crystal X-ray structure analysis.

Due to the directional Cu(I)–(C=C) bond, N-allyl derivatives of heterocycles possess additional possibility regarding to a formation of diverse structure motifs which appear as a result of competition among Cu(I)–X, Cu(I)–(C=C), (E)H...X cohesion forces (X=Cl, Br or Br/Cl, E= N, O, C).

So, in the structure of $[(Ahmta)CuCl_2]$ (Pmn2₁) isolated CuCl₂⁻ anions of angular geometry exist. In the case of $[(Allisq)CuX_2]H_2O(P\overline{1}) \pi$ -complexes structure dimeric Cu₂X₄²⁻ anions appear. Contrary to these, the structure of $[Allquin]Cu_2X_3$ (P2₁/n) contains polymeric (Cu₂X₃⁻)_n fragment. π -Complex $[(Ahmta)Cu_2Cl_3]$ demonstrates dimorphism by the monoclinic structure (C2/c) with isolated Cu₄Cl₆²⁻ anions and triclinic one (P $\overline{1}$) with (Cu₂Cl₃⁻)_n infinite chains. Partial substitution of Cl atoms by Br ones leads to a structure of $[(Ahmta)_2Cu_3Cl_{0.37}Br_{4.63}]$ (Pbca) containing (Cu₃X₅²⁻)_n chain moiety. Smaller N-allylpyridinium cation produces $[(Allpy)Cu_2Cl_3] \pi$ -complex (C2/c) with 2D-chain (Cu₄Cl₆²⁻)_n. 8-Nitroquinoline and 9-aminoacridine which appeared to unreceptive to allyl group formed molecular [CuCl(8-NO₂-quin)₂] (P2₁/c) and [CuCl_{0.82}Br_{0.18}(Acri)] (P $\overline{1}$) complexes with CuCl and Cu₂X₂ fragments, respectively. But, being in cationic form, they produce [8-NO₂-quinH⁺]Cu₂Cl_{0.11}Br_{2.89} (P $\overline{1}$) and [AcriH⁺]₅Cu₈Cl_{6.43}Br_{6.57} (I2/m), [AcriH⁺]Cu₅Cl_{3.85}Br_{2.45} (P2₁/c) complexes with more complex anions: (Cu₂X₃⁻)_n, Cu₈X₁₃⁵⁻, (Cu₅X₆⁻)_n.

Thus, Cu(I) complexes with N-allyl derivatives of cyclic bases display inexhaustible possibilities with regard to inorganic fragments design.

APPLICATION OF SPECTROSCOPIC METHODS FOR ESTIMATION PHASE CONTENT IN COMPOSITES

K. Ławniczak-Jabłońska and E. Piskorska

Institute of Physics Polish Academy of Sciences, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warsaw, Poland

The composites are the multiphase materials. The proper mixture of compounds imposes the desirable physical and mechanical properties. Due to the presence of many phases with different level of ordering the proper quantitative estimation of the content of all phases using standard diffraction method can be difficult. In such case the spectroscopic methods can be used to get quantitative information. The application of X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES) and X-Ray Spectroscopy (XPS) [1, 2] for characterisation of cubic BN (c-BN) based Ti composites will be presented.

Ti composites based on c-BN are widely used in machining industry as a cutting tool because of mechanical and physical properties such as: extreme wear, hardness, high resistance to oxidation, good thermal conductivity and chemical inertness to iron and iron alloys. The manufacturing of wear and corrosion resistant coating materials is an important area in modern technology. The incorporation of the transition metal (e.g., Ti or Ti compounds) into BN system introduce metallic bonding which may increase better adhesion between the coating and grains thus enhancing the wear properties of these materials. Chemical reactions between the activators and boron nitride occur resulting in formation of several Ti compounds. On the other hand the high hardness of these composites is a serious problem in proper phase analysis because the samples cannot be properly grounded for powder diffraction analysis.

XANES spectrum is a fingerprint of the chemical binding of the element in the material under investigation. XANES spectrum from the multiphase material represents the weighted sum of the individual spectra of different phases of given element present in the material examined. Therefore, the linear combination of the reference spectra, fitted to the composite spectrum was used to estimate the contents of different Ti compounds formed in the composites. Measurements of Ti XANES at the K-edge were performed at the HASYLAB (A1 station) in Hamburg.



Fig. 1 XANES spectra at Ti K- edge and linear fits of the reference compounds, sample with 1:1 volume ratio of BN and Ti_3SiC_2 the percentage of identify phases are indicated.

Studies were carried out on the single-phase reference samples and titanium composites. Commercial powders of TiB₂, TiC, TiSi₂, TiO₂, TiC_{0.3}N_{0.7}, $TiC_{0.7}N_{0.3}$ and Ti_3SiC_2 were used as reference samples. The combination of linear the reference spectra fitted to the composites spectra was used to estimate the contents of different Ti compounds formed in the composites (program XANDA) [3] the example is presented in

Fig.1. To check the goodness of our estimation next the XANES of the mixture of compounds weighted according to estimated proportion was measured. The good agreement with the XANES from composites prove that applied procedure give the reliable results.

The XPS technique is based on precise measurements of the binding energy of the electrons in the atoms under interest. The atomic electrons orbital has binding energy characteristic for each chemical compound. Comparing the measured energy of the electrons with that reported in the literature for particular compounds one is able to identify the compounds. The example of such analysis for the same composite is presented in Fig. 2. Both methods are element sensitive but the examined volume are different. The presence of peaks at particular energies indicates the presence of a specific compound in the sample under study. The intensity of the peaks is related to the concentration of the element in particular compound.



Fig. 2. Example of XPS analysis for Ti (a), B (b), N (c) and Si (d) lines.

References

[1] E. Piskorska, K. Lawniczak-Jablonska, I. N. Demchenko, E. Benko, M. Heinonen, Microchemi. Acta 145 (2004) 159.

[2] E. Piskorska, K. Lawniczak-Jablonska, E. Benko, I. N. Demchenko, P. Klimczyk, R. Minikayev,

A. Witkowska, E. Welter, M. Heinonen, Journal of Alloys and Compound, 382 (2004) 187.

[3] K. V. Klementiev, XANES dactyloscope for Windows, freeware: www.desy.de/~klmn/xanda.html

Acknowledgments

This work was partially supported by the State Committee for Scientific Research (Republic of Poland) (*Grant No72/E-67/SPB/5.PR UE/DZ 27/2003-2005*) and by G1MA-CI-2002-4017 (CEPHEUS) and the IHP-Contract HPRI-CT-2001-00140 of the European Commission.

WARUNKI KRYSTALIZACJI I POLIMORFIZM W IZOTAKTYCZNYM POLIPROPYLENIE

J. Garbarczyk, D. Glaser

Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Polimerów, pl. M. Skłodowskiej- Curie 2, 60-965 Poznań, email:jozef.garbarczyk@put.poznan.pl

W referacie omówione zostaną zagadnienia polimorfizmu w polimerach syntetycznych ze szczególnym uwzględnieniem izotaktycznego polipropylenu (iPP). Helikalna budowa łańcuchów makrocząsteczek sprzyja występowaniu fazy krystalicznej w różnych odmianach strukturalnych. Analiza polimorfizmu w polimerach ma duże znaczenie praktyczne, bowiem podobnie jak w innych związkach zmiana struktury wiąże się ze zmianą właściwości użytkowych produktu, takich jak np. wytrzymałość na rozciąganie, gęstość.

Dla wspomnianego izotaktycznego polipropylenu zanotowano trzy zasadnicze odmiany: jednoskośną - α , pseudoheksagonalnej (trygonalną) - β oraz trójskośną (rombową) - γ .

Przedmiotem naszego zainteresowania jest forma β , mechanizm jej tworzenia oraz transformacji w formę α . Odmiana β może powstać podczas krystalizacji ze stopu w określonych warunkach temperaturowych, może być wywołana ścinaniem w procesie przetwarzania, a także poprzez domieszkowanie polimeru określonymi związkami chemicznymi zwanymi nukleantami (addytywami).

W prezentowanej pracy omówiony zostanie problem tworzenia tej formy w procesie przetwórstwa, w kompozytach z włóknami naturalnymi, a szczególnie pod niskomolekularnych dodatków. Rozważany wpływem bedzie mechanizm oddziaływania powierzchni kryształów dodawanych związków z łańcuchami polimerów w procesie krystalizacji z fazy stopionej. Zagadnienie to omówione zostanie na przykładzie krystalicznych soli sodowych, wapniowych i litowych kwasów dikarboksylowych, różniących się długością fragmentu metylenowego. W oparciu o dane strukturalne monokryształów wspomnianych addytywów, omówiony zostanie epitaksjalny wzrost kryształów polipropylenu oraz próba oszacowania parametrów dopasowania sieci krystalicznej nukleanta i polimeru. Obliczenia stopnia dopasowania realizowane były z wykorzystaniem programu EpiCalc [1]. Problem tworzenia formy beta analizowany będzie również przez pryzmat parametrów kinetycznych procesu krystalizacji polimeru.

Literatura

[1] A. C. Hillier and M. D. Ward, "Epitaxial Interactions Between Molecular Overlayers and Ordered Substrates," *Phys. Rev. B*, 1996, 54, 19, 14037.

ON CONTINUA OF INTERACTIONS IN MOLECULAR CRYSTALS

Krzysztof Woźniak

Department of Chemistry, University of Warsaw, Poland. kwozniak@chem.uw.edu.pl

The charge density distributions in a series of crystals of DMAN complexes and Schiff bases have been analysed in terms of various properties of bond critical points (BCPs) found in the pair-wise interactions. We obtained the continua of interactions including covalent/ionic bonds as well as hydrogen bonds and all other types of weak interactions for all pairs of interacting atoms.

The charge density at BCPs and local kinetic and potential energy densities vary exponentially with internuclear distance. The parameters of the dependences appear to be characteristics of particular pairs of atom types. The laplacian and the total (sum of kinetic and potential) energy density at BCPs show similar behaviour with the dependence being of the Morse type.

Analytical non-linear dependences of laplacian on charge density have been found. They agree reasonably well with those obtained by least square fit of the laplacian to charge density data.

There are four distinct regions of the $\nabla^2 \rho_{BCP} / \rho_{BCP}$ space, generated by $E_{BCP}=0$ and $G_{BCP} / \rho_{BCP}=1$ conditions. Two regions clearly correspond to the shared-shell and closed-shell interactions and the other two to some intermediate situation.

The compounds studied contain examples of two tautomeric forms of hydrogen bonding namely [O-H...N] and $[O^-...H-N^+]$. Both these hydrogen bonds have similar integrated properties for the atoms involved. There are considerable deviations of integrated charges from the formal charges for the proton donor and acceptor atoms - all of them are negative and close to -1e.

All the integrated parameters, with exception of the magnitude of the atomic dipole moment, fulfill Koch and Popelier's criteria. Distinct groupings as a function of substituents have been found in plots ranked in an increasing sequence for various integrated properties, namely atomic charge, atomic volume, dipole magnitude, potential energy of electron nucleus interactions, and properties derived from them. Comparison of the geometrical and CP properties suggests that the neutral hydrogen bonds are stronger than the ionic ones.



Figure 1. (a) Dependence of laplacian of electron density $\nabla^2 \rho_{BCP}$ on the electron density ρ_{BCP} at BCPs for X...Y pairs of atoms for the Schiff bases and proton sponge complexes with lines on which $E_{BCP}=0$ (green) and $G_{BCP}/\rho_{BCP}=1$ (red dashed). (b) Integrated charges for atoms in Schiff bases ranked in an increasing sequence with the oxygen values shifted from the origin for clarity.

OXFORD DIFFRACTION: DEVELOPMENTS AND FLEXIBILITY IN CRYSTALLOGRAPHY

Markus Winter

Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, England

Oxford Diffraction, and before 2001, Kuma Diffraction, have pioneered a number of developments in X-ray crystallography. Most recent developments will be outlined, including the further enhancements to "Gemini", the most flexible diffractometer for home-laboratory data-collection.

WIĄZANIA WODOROWE A PODOBIEŃSTWO STRUKTURY KRYSZTAŁÓW TRITERPENOIDÓW POCHODNYCH OLEANANU

Andrzej Gzella

Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Akademia Medyczna im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań e-mail: akgzella@amp.edu.pl

Analiza izostrukturalności triterpenoidów pochodnych oleananu, zaczerpniętych ze "Strukturalnej bazie danych krystalograficznych" (CSD Cambridge) [1], pozwoliła wyłonić trzydzieści pięć par związków o różnym stopniu podobieństwa struktury kryształów, co stworzyło możliwość prześledzenia roli wiązań wodorowych w kształtowaniu się architektury kryształów tych związków.

Pary triterpenoidów podzielono na szereg podgrup z uwzględnieniem rodzajów wiązań wodorowych, ich sieci oraz wartości indeksu izostrukturalności I_v Fábiána i Kálmána [2]. W oparciu o ten podział stwierdzono, iż blisko 40% par triterpenoidów wykazuje szeroki zakres wartości indeksu izostrukturalności I_v (88.7 – 49.4%) przy jednoczesnym braku wiązań wodorowych w jednym z triterpenoidów pary. Obserwacja ta prowadzi do wniosku, iż w przypadku triterpenoidów pochodnych oleananu wiązania wodorowe nie odgrywają tak istotnej roli w kształtowaniu podobieństwa struktury kryształów jak to wynika z danych literaturowych, dotyczących innych grup związków. Tym niemniej bardziej szczegółowa analiza sieci wiązań wodorowych w poszczególnych kryształach par triterpenoidów pozwoliła na zaobserwowanie pewnej zależności pomiędzy siecią a stopniem podobieństwa strukturalnego kryształów niektórych triterpenoidów pochodnych oleananu.

Literatura

- [1] Allen F. H., Kennard O. i Taylor R., Chemical Design Automation News, 8, 131 (1993).
- [2] Fábián L. i Kálmán A., Acta Cryst., 1999, B55, 1099.

ROZPRASZANIE DYFUZYJNE W KRYSZTAŁACH PST: OD MODELU ODDZIAŁYWAŃ FIZYCZNYCH DO EFEKTÓW DYFRAKCYJNYCH

M. Paściak, M. Wołcyrz, A. Pietraszko, L. Kępiński

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

Wśród licznej grupy związków ołowiu typu Pb(B'_xB"_{1-x})O₃ istnieje klasa wykazująca ferroelektryczne własności relaksorowe przejawiające się w obecności tzw. rozmytego przejścia fazowego związanego ze znaczną temperaturową i częstotliwościową dyspersją stałej dielektrycznej [1]. Przyczyną takiego zachowania jest niejednorodność strukturalna relaksorów. W przypadku Pb(Sc_{0.5}Ta_{0.5})O₃ (PST) istnieją liczne eksperymentalne dowody na obecność dwojakiego typu domen: **chemicznych**, związanych z porządkowaniem się atomów Sc i Ta oraz **polarnych**, związanych ze skorelowanym przesunięciem atomów Pb [2] (Rys. 1).



Rys. 1. (a) Struktura średnia ze statystycznym uporządkowaniem atomów Sc i Ta. (b) Domena chemiczna - pełen porządek na płaszczyznach {111}. (c) Domena polarna.

W widmach dyfrakcyjnych PST, zarówno w przypadku promieniowania rentgenowskiego, jak i elektronów, można zaobserwować rozpraszanie dyfuzyjne w postaci smug pomiędzy refleksami oraz efektów w okolicach pików braggowskich (Rys. 2). Z analizy tego rozpraszania można wyciągnąć wnioski dotyczące kierunków korelacji pomiędzy przesunięciami atomów oraz rozkładu i wielkości domen w strukturze.



Rys. 2. Obrazy dyfrakcyjne PST: (a) dyfrakcja rentgenowska; (b) dyfrakcja elektronów.

Przeprowadziliśmy symulacje struktury dla tzw. fazy superparaelektrycznej, w której wewnątrz matrycy zbudowanej z prostych komórek perowskitowych rozmieszczone są domeny polarne i chemiczne. Pierwszy etap symulacji polegał na arbitralnym narzucaniu typów i wielkości korelacji i śledzeniu otrzymanych efektów dyfrakcyjnych.

Udało się zaobserwować, że korelacje pomiędzy domenami chemicznymi mogą wpływać jedynie na rozpraszanie dyfuzyjne wokół pików nadstruktury. W przypadku PST takie rozpraszanie nie było obserwowane, więc dalsze poszukiwania dotyczyły domen polarnych. Z rys. 3 widać, że udało się osiągnąć rezultaty zbliżone do eksperymentalnych.

Drugi etap symulacji polegał na próbie zbudowania struktur z określonymi korelacjami i odpowiednimi obrazami dyfrakcyjnymi za pomocą modeli oddziaływań pomiędzy atomami. Posługując się pomysłem Qiana i Bursilla [3], do symulacji uporządkowania chemicznego użyliśmy modelu Isinga z uwzględnieniem dalszych sąsiadów (NNNI):



Rys. 3. Wyniki symulacji pokazujące wpływ domen polarnych na widmo dyfrakcyjne. Po prawej wygenerowane struktury, po lewej – odpo-wiadające im widma.

$$H^{I \sin g} = -J_{nn} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - J_{nnn} \sum_{\langle i,k \rangle'} \sigma_i \sigma_k - H \sum_i \sigma_i$$

natomiast porządkowanie się przesunięć atomów Pb wynikało z 8-stanowego modelu Pottsa:

$$H^{Potts} = -J_{nn} \sum_{\langle i,j \rangle} \delta(\boldsymbol{\sigma}_i, \boldsymbol{\sigma}_j) - h \sum_i \boldsymbol{\sigma}_i$$

W modelu Pottsa zamiast zewnętrznego pola wprowadza się tzw. pole lokalne, którego wartości wynikają z balansu ładunkowego wokół atomów Pb uzyskanego z modelu NNNI. Tak prowadzone obliczenia prowadzą do powstawania struktur domenowych, jednak nie udało się do tej pory uzyskać w pełni porównywalnych z eksperymentem dyfrakcyjnych efektów dyfuzyjnych (Rys. 4). Warto zastanowić się nad pytaniem: czy jesteśmy w stanie odpowiednio dopasowując parametry w modelach Isinga i Pottsa doprowadzić do bardziej zadawalających rezultatów, czy powinniśmy szukać jakiegoś bardziej złożonego modelu opisu PST?



Rys. 4. Wyniki symulacji Monte Carlo. Po lewej układ domen chemicznych, w środku konfiguracja domen polarnych, po prawej - odpowiadające tej konfiguracji widmo.

Literatura:

[1] L.E. Cross, Ferroelectrics 76, 241 (1987).

[2] L.A. Bursill et al., *Physica B*, **205**, 305(1995).

[3] H. Qian, J.L. Peng, L.A. Bursill, Int. J. Mod. Phys. B10, 2027 (1996). badawczy 3 T09A 164 28.

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2005-2007 jako projekt badawczy 3 T09A 164 28.

KLASTERY – WYZWANIE DLA KRYSTALOGRAFÓW

Janusz Wolny, Bartłomiej Kozakowski, Aleksandra Dąbrowska

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Struktury krystaliczne opisywane są w przestrzeni rzeczywistej poprzez trójwymiarową sieć Bravais'go i odpowiadającą jej trójwymiarową sieć odwrotną. Dla struktur modulowanych i kwazikryształów, w celu przywrócenia periodyczności struktury potrzebny jest opis wielowymiarowy. Można z niego zrezygnować, pozostając w przestrzeni fizycznej, używając metod statystycznych, co prowadzi do pojęcia tzw. średniej komórki elementarnej [1]. W ostatnich latach do opisu kwazikryształów pojawiła się koncepcja klasterów [2-4]. Są to dobrze zdefiniowane elementy strukturalne, których ułożenie przestrzenne pozwala na pełne odtworzenie struktury badanego obiektu.



Rys. 1. (a-c) Rodzina klasterów (tzw. latawców: K4, K7 i K17) używanych do odtworzenia struktury Penrose'a, czyli dwuwymiarowego kwazikryształu. Na rys. (c) przedstawiono klaster zawierający 17 atomów (K17), z czego 7 atomów może być różnych. (d) Klaster odkryty przez Petrę Gummelt (G33) zawierający 33 węzły sieci Penrose'a.

Struktura Penrose'a jest przykładem dwuwymiarowego kwazikryształu. Można ją uzyskać metodą rzutowania pięciowymiarowej sieci kubicznej na dwuwymiarową przestrzeń fizyczną. W tym celu należy z każdym węzłem sieci wielowymiarowej związać odpowiedni trójwymiarowy obiekt zwany powierzchnią atomową. Jest on zdefiniowany w przestrzeni prostopadłej do przestrzeni fizycznej (przestrzeń prostopadła nazywana też jest przestrzenią wewnętrzną). Tak zdefiniowana powierzchnia atomowa ma znaczenie probabilistyczne. Każdy punkt tej powierzchni określa prawdopodobieństwo znalezienia odpowiedniej konfiguracji atomów w przestrzeni fizycznej. W przypadku struktury Penrose'a powierzchnia atomowa jest zbudowana z dwóch dużych i dwóch małych pięciokątów równoległych i równoodległych względem siebie. Po zrzutowaniu powierzchni atomowej na przestrzeń fizyczną (jest to tzw. rzut skośnokątny) otrzymujemy rozkład prawdopodobieństwa definiujący tzw. średnią komórkę elementarną. Przy



Rys. 2. Struktura Penrose'a pokryta klasterami: G33 (a) i K17 (b). Klastery w pełni pokrywają całą płaszczyznę zachodząc na siebie wzajemnie.



Rys. 3. Przykład pokrycia struktury Penrose'a za pomocą kolejnych latawców: K4 (a) oraz K7 (b).

obliczaniu czynnika strukturalnego dla kwazikryształów należy pamiętać o przekrywaniu się klasterów. W związku z tym czynnik strukturalny nie jest prostym wyrażeniem zawierającym czynnik strukturalny dla klastera. Aby uwzględnić prawdopodobieństwo przekrywania się klasterów należy, dla wybranego atomu klastera, obliczyć rozkład prawdopodobieństwa na powierzchni atomowej. W przypadku pojedynczego atomu w jednej orientacji klastera dostaje się rozkład trójkątny. Takie rozkłady należy obliczyć dla siedemnastu atomów (dla K17) w dziesięciu orientacjach. Po wykonaniu obliczeń okazuje się, że cała powierzchnia atomowa rozpada się na siedem niezależnych obszarów (w przeważającej większości trójkątnych, patrz rys. 4). Atomy należące do poszczególnych obszarów nie mieszają się ze sobą w całej strukturze Penrose'a – mogą więc być traktowane niezależnie. W kolejnym etapie należy zrzutować tak otrzymany rozkład prawdopodobieństwa na przestrzeń fizyczną i obliczyć transformaty Fouriera po uzyskanej średnie komórce elementarnej. Dodatkowe atomy dekorujące są uwzględniane poprzez odpowiednie czynniki fazowe we wzorze na czynnik strukturalny.



Rys.4. Dla klastera K17 powierzchnia atomowa rozpada się na siedem niezależnych obszarów [6], które mogą być dekorowane przez siedem niezależnych od siebie atomów.

Literatura:

- [1] J. Wolny, Philosophical Magazine A 77 395 (1998).
- [2] P.J. Steinhardt P.J. and H.-C. Jeong, Nature 382 433 (1996).
- [3] P. Gummelt, Geometriae Dedicata 62 1 (1996).
- [4] Coverings of Discrete Quasiperiodic Sets, Theory and Applications to Quasicrystals, edited by P. Kramer and Z. Papadopolos, Springer Tracts in Modern Physics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
- [5] B. Kozakowski and J. Wolny, *Structure factor for decorated Penrose tiling*. http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0503/0503464.pdf, (2005).
- [6] A. Dąbrowska, B. Kozakowski and J. Wolny, Acta Crystall. A 61 350 (2005).

SŁABE WIĄZANIA WODOROWE TYPU C-H...S I C-H...N W STRUKTURACH KRYSTALICZNYCH NOWYCH POCHODNYCH (1,3)-TIAZOLIDYNY

Małgorzata Domagała, Sławomir J. Grabowski

Zakład Krystalografii i Krystalochemii, Uniwersytet Łódzki Pomorska 149/153, 90-236 Łódź, email: mdomagala@uni.lodz.pl

Wiązania wodorowe są jednymi z najważniejszych oddziaływań wpływających na rozmieszczenie cząsteczek w kryształach związków organicznych [1,2,3]. Badania wykazały, że zdolności protono -donorowe i -akceptorowe cząsteczek wyraźnie wpływają na architekturę kryształów. W ostatnich latach bardzo rozwinęły się badania nad wiązaniami wodorowymi, gdzie jako donor protonu występuje atom węgla [3,4,5]. Spośród badanych oddziaływań typu C-H...X (X = N, P, Cl, Br, S, C) najlepiej poznane zostały oddziaływania typu C-H...O, ze względu na ich szerokie występowanie w kryształach badanych związków [3]. Pozostałe oddziaływania występują znacznie rzadziej.

Badania krystalograficzne pochodnych (1,3)-tiazolidyny ujawniły występowanie w stanie krystalicznym oddziaływań typu C-H...S i C-H...N. Kontakty te były wcześniej badane zarówno eksperymentalnie jak i teoretycznie, jednak nie zostały dobrze poznane [3]. Taylor i Kennard [6] w swoich wczesnych badaniach nad oddziaływaniami typu C-H...X, po przeszukaniu Krystalograficznej Bazy Danych, znaleźli cztery oddziaływania C-H...S, spośród których tylko trzy były wewnątrzcząsteczkowe. Wyniki badań nad międzycząsteczkowymi kontaktami C-H...S są jeszcze rzadziej publikowane.

Celem prezentacji jest pokazanie wiązań wodorowych występujących w strukturach kryształów pochodnych (1,3)-tiazolidyny. Badania krystalograficzne wsparte są obliczeniami *ab initio* i DFT dla prostych układów modelowych oraz topologiczną analizą Badera [7].

Przedstawione badania są częściowo finansowane przez KBN (projekt nr 3 T09A 138 26) oraz Uniwersytet Łódzki (projekt nr 505/675 2005).

Literatura

- [1] G. R. Desiraju, Crystal Engineering The Design of Organic Solids, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [2] G. A. Jeffrey, W. Saenger, Hydrogen Bonding in Biological Structures; Springer-Verlag: Berlin, 1991.
- [3] G. R. Desiraju, T. Steiner, The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology; Oxford University Press Inc., New York, 1999.
- [4] G. R. Desiraju. Angew.Chem., Int.Ed.Engl., 34 (1995) 2311.
- [5] I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero,. Chem.Soc.Rev., 27 (1998) 163.
- [6] R. Taylor, O. Kennard, J.Am. Chem. Soc., 104 (1982) 5063.
- [7] R. F. W. Bader; Atoms in Molecules. A Quantum Theory, Oxford University Press, New York, 1990.

Autorzy składają podziękowania ACK Cyfronet AGH w Krakowie za grant obliczeniowy.

KRYSTALOGRAFICZNA I TEORETYCZNA ANALIZA POZYCJI PIERŚCIENI IMIDAZOLOWYCH W ZWIĄZKACH KOMPLEKSOWYCH NIKLU(II)

M. Daszkiewicz,^a W. Bronowska,^b M. Cieślak-Golonka,^a Z. Staszak^c

 ^a Wydziałowy Zakład Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej, Politechnika Wrocławska ul. Smoluchowskiego 23, 50-372 Wrocław
^b Instytut Fizyki, Politechnika Wrocławska
^c Wydziałowy Zakład Informatyki i Zarządzania, Politechnika Wrocławska

Podjęte badania w układzie [Ni(II)–HIm/4-MeHIm–Cr(VI)] (HIm=imidazol; 4-MeHIm=4-metyloimidazol) doprowadziły do wyizolowania w postaci krystalicznej szeregu związków kompleksowych: $katena(\mu$ -CrO₄-O,O')[Ni(HIm)₃H₂O] [1], $katena(\mu$ -CrO₄-O,O')[Co_{0.43}Ni_{0.57}(HIm)₃H₂O] i $katena(\mu$ -CrO₄-O,O')[Co(HIm)₃H₂O] [2] oraz ostatnio [Ni(5-MeHIm)₆]CrO₄·7H₂O, [Ni(5-MeHIm)₃(H₂O)₂(OCrO₃)] i [Ni(5-MeHIm)₄(H₂O)₂][Ni(5-MeHIm)₄(OCr₂O₆)₂]. Stwierdzono, że właściwości koordynacyjne Cr(VI) zależą nie tylko od rodzaju liganda organicznego, lecz także od jego stężenia w roztworze, czyli stosunku molowego reagentów.



Rys. 1. Pozycja pierścieni imidazolowych w krysztale [Ni(5-MeHIm)₃(H₂O)₂(OCrO₃)].

Sfera koordynacyjna niklu(II) w otrzymanych związkach jest wypełniona przez ligand organiczny lub/i skoordynowane aniony CrO_4^{2-} lub $Cr_2O_7^{2-}$. Szczegółowa analiza strukuralna tych związków wykazała w przybliżeniu prostopadłe wzajemne ustawienie płaszczyzn pierścieni imidazolowych (Rys. 1). Geometria ta została również odnotowana dla innych związków kompleksowych, zawierających imidazol i zdeponowanych w bazie krystalograficznej CSD [3]. Sprowokowało to autorów do teoretycznego przeanalizowania tego zagadnienia strukturalnego dla $[Ni(HIm)_n]^{2+}$ (n=2,3,4,6) za pomoca kationów metody teorii funkcjonałów gęstości - funkcjonał hybrydowy B3LYP. Obliczenia wykonano przy Gaussian03 użyciu programów pakietu [4]. Wyznaczone zostały zależności energii potencjalnej kationów od katów torsyjnych, rządzacych obrotami imidazolu wiazania czasteczek wokół Ni–N.

Obliczenia te wykonano w ujęciu geometrii zrelaksowanej; po każdorazowej zmianie kąta dwuściennego, geometria była optymalizowana. W ten sposób uniknięto zawyżenia wartości energii barier rotacyjnych.

Wykazano istnienie minimów globalnych funkcji energii potencjalnej (Rys. 2) dla takich konformacji kationów, które występują w strukturach badanych przez nas związków. Zostało stwierdzone, że uprzywilejowaną energetycznie pozycją cząsteczek imidazolu jest ta, w której występuje największe oddalenie się "pirolowych" atomów azotu w pierścieniach. Dodatkowo zauważono, że podczas rotacji jednego pierścienia następuje sprzężony ruch pozostałych.



Rys. 2. Zmiany energii potencjalnej kationu [Ni^{fac}(HIm)₃]²⁺ w zależności zmian kąta torsyjnego.

Analiza porównawcza struktur kationów, odpowiadających minimom globalnym funkcjii energii potencjalnej, z danymi krystalograficznymi pokazała różnice w kątach dwuściennych. Jest to wpływ sfery koordynacyjnej w otrzymanych związkach – m.in. obecności anionu Cr(VI), który tworzy bogatą sieć wiązań wodorowych w krysztale.

Reasumując, w przedstawionej pracy pokazano wpływ liganda organicznego na możliwości koordynacyjne anionów Cr(VI), jak również zmiany geometrii skordynowanego liganda organicznego poprzez obecność anionów.

Podziękowania

Autorzy pracy pragną podziękować Ministerstwu Nauki i Informatyzacji za udzielone wsparcie finansowe (Nr grantu 4 T09A 043 24), jak również Wrocławskiemu Centrum Sieciowo-Superkomputerowemu za udostepnienie zasobów.

Literatura

- [1] M. Daszkiewicz, W. Bronowska, A. Pietraszko, Z. Staszak, M. Cieślak-Golonka, J. Mol. Struct., (2005) w druku
- [2] M. Daszkiewicz, Z. Staszak, A. Pietraszko, W. Bronowska, M. Cieślak-Golonka, Struct. Chem., wysłano
- [3] F.H. Allen, Acta Cryst., B58 (2002) 380; Cambridge Structural Database.
- [4] Gaussian 03, Revision C.02, M.J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

AN ELECTROCHEMICALLY-CONTROLLED MOLECULAR SHUTTLE

<u>Sławomir Domagała¹</u>, Bohdan Korybut-Daszkiewicz^{2*}, Renata Bilewicz^{1*}, Agnieszka Więckowska¹, Krzysztof Woźniak^{1*}

¹Chemistry Department, Warsaw University, Poland. kwozniak@chem.uw.edu.pl ²Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Warszawa, Poland

In this contribution we will present novel homo- and hetero- [2]catenanes (and bismacrocycles) self-assembled using macrocyclic transition metal complexes and benzo-crown ether as building blocks and discuss interactions between two metal centers via $\pi \dots \pi$ interactions. We will present the first example of heterodinuclear bismacrocyclic transition metal complex exhibiting potential-driven intramolecular motion of the interlocked crown ether unit. To our knowledge, this is the first instance of a transition metal heterodinuclear catenane which reveals translocation of the crown unit back and forth between two different metal centers in response to an external stimulus – an applied potential. By applying appropriate potentials either copper or nickel (or both) are reversibly oxidized to the higher (+3) oxidation state. This favours interaction with the π -electron-rich aromatic system of the crown unit which relocates the crown towards the oxidized metal center. The nickel centers affected by the hydroquinol groups are oxidized more easily than those not surrounded by the crown units. This "frozen" interconversion within the molecule can be better observed at lowered temperature or shorter time scales. The phenomenon of controlled intramolecular motion can potentially be applied in molecular devices.



Figure 1. Novel hetero-[2]catenane with hydrogens omitted for clarity.

Keywords: Molecular machines; catenanes; metal...metal interactions

ISSUES OF STRUCTURE INVESTIGATION OF MATERIALS IRRADIATED BY ULTRA-SHORT PULSES OF IVTH GENERATION XUV SOURCES

J. B. Pełka

Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warsaw, Poland, e-mail: pelkay@ifpan.edu.pl

The XUV TESLA Test Facility Free Electron Laser, a IVth generation radiation source being progressively constructed in Hasylab at DESY, Hamburg, is amnogst the most powerful sources of EM radiation ever built [1,2]. The TTF FEL delivers a highly coherent radiation of peak power of the order of 1 GW in a short pulse of only 50-100 fsec. The emitted photon energies started from around 12-14 eV during the Phase I of the FEL facility activity two years ago, through 30-40 eV, to be achieved this year, up to energies in the soft and hard X-ray region, which will be finally attained in the next few years. Combination of such power levels typical to laser ablation using optical wave-length conventional pulsed lasers with extremely short pulse duration, have been yet unreachable in the regions of XUV to X-rays. Theoretical predictions supported with experimental results collected during the Phase I indicate that the behaviour of materials and molecules under such conditions can differ substantially from that observed when the irradiation pulse durations are in the picosecond or nanosecond region [3-6].



Fig. 1. An example of the recorded Si(400) X-ray diffracted intensity distribution maps around seven spots irradiated by FEL in Si(001) monocrystal (**A**,**B**) and around three spots irradiated in thin film of AuAl intermetallic compund deposited on Si(001) wafer (**C**-at $\theta < \theta_B$, **D**-at $\theta > \theta_B$). Distance between centers of spots was 300 µm. The intensity maps reflect strain distributions around the irradiated centers [6].

The aim of this presentation is to show examples of the structural changes observed in solids exposed to this type of irradiation during the Phase I of the TTF FEL activity and to discuss some issues specific to the sources, which are connected with structure investigation of irradiated materials. Future experiments at the TTF FEL as well as a discussion of expected benefits to the science and technology, emerging from the new IVth generation sources will be also presented.

Acknowledgments This work was partially supported by the State Committee for Scientific Research (Poland), grants no. 72/E-67/SPB/DESY/P-03/2004-2006, 72/E-67/SPB/5.PR UE/DZ27/2003-2005 and by G1MA-CI-2002-4017 (CEPHEUS) of the European Commision.

References

[1] A. Cho; Science **296** (2002) 1008-1010

[2] V. Ayvazyan, et. al.; Eur. Phys. J. D 20 (2002) 49-156

[3] D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten; Appl. Surf. Sci. 154-155 (2000) 1-10

[4] H.O. Jeschke, M.E. Garcia, and K.H. Bennemann; Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 015003-(1-4)

[5] S.-S. Wellershoff, J. Hohlfeld, J. Güdde, E. Matthias, Appl. Phys. A 69 [Suppl.] (1999) pp. S99–S107

[6] J.B. Pełka, A. Andrejczuk, H. Reniewicz, N. Schell, Z.R. Zytkiewicz, D. Klinger, L. Juha; J.Alloys and Compounds **382** (2004) 264-270

METODA WYZNACZANIA GĘSTOŚCI DYSLOKACJI NIEDOPASOWANIA W WARSTWACH EPITAKSJALNYCH

Artem Shalimov

Instytut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Istnienie defektów w kryształach często powoduje zmianę właściwości optycznych i elektrycznych materiału. Badania struktury defektowej półprzewodnikowych kryształów są jednym z najbardziej ważnych i skomplikowanych zagadnień krystalografii stosowanej. W związku z rozwojem technologii niskowymiarowych wyznaczanie gęstości dyslokacji niedopasowania w układach warstwowych jest problemem szczególnie istotnym. Najczęściej stosowaną metodą dyfrakcyjną do wyznaczania gęstości dyslokacji w monokrystalicznych materiałach oraz warstwach epitaksjalnych jest metoda Willamsona-Halla [1,2] oparta na porównaniu szerokości połówkowych (FWHM) pików dyfrakcyjnych. Dla materiałów monokrystalicznych ta metoda może być stosowana tylko przy porównaniu FWHM dla odbić jednego typu (00l, hhh, itd.). Ilość refleksów przy pomiarze dyfraktometrycznym z zastosowaniem jednej długości fali rentgenowskiej jest jednak bardzo ograniczona.

Przedstawiona w tej pracy metoda obliczenia gęstości dyslokacji jest oparta na teorii kinematycznej rozpraszania promienia rentgenowskiego przy użyciu aproksymacji zaproponowanych przez Kaganera [3]. Model struktury dyslokacyjnej przewiduje chaotyczny rozkład dyslokacji na granicy faz materiałów podłoża i warstwy i założeniu, że gęstość dyslokacji jest duża $\rho d > 1$ (gdzie ρ - liniowa gęstość dyslokacji, d- grubość warstwy). Zgodnie z tymi założeniami, intensywność wiązki rozproszonej warstwą z dyslokacjami w przestrzeni odwrotnej jest opisana wzorem:

$$I(q_x, q_z) = \pi \int_0^a \frac{dz}{\sqrt{\det \hat{w}}} \exp[-\frac{1}{4} w_{ij}^{-1} (q - q_0)_i (q - q_0)_j]$$

gdzie q_x , q_z – składowe wektora odchylenia q od wektora sieci odwrotnej ($q=Q-Q_\theta$, Q - wektor dyfrakcji, Q_θ - wektor sieci odwrotnej), w_{ij} -elementy macierzy które zależą od typu i gęstości dyslokacji jak również od wektora sieci odwrotnej. Na podstawie pomiarów szerokości połówkowych dowolnych pików dyfrakcyjnych oraz obliczonych elementów macierzy w_{ij} można określić typ i gęstość dyslokacji.

Prezentowana metoda, w porównaniu z innym, posiada kilka ważnych zalet:

- 1. Metoda może być stosowana dla różnorodnych heterostruktur;
- 2. Pozwala bezpośrednio z dyfraktogramu określać typ dyslokacji;
- 3. Charakteryzuje się prostotą eksperymentu i obliczeń teoretycznych.

Praca była częściowo sfinansowana przez Komitet Badań Naukowych (Polska) (Grant No72/E-67/SPB/5.PR UE/DZ 27/2003-2005) i G1MA-CI-2002-4017 (CEPHEUS).

Literatura

- [1] M.J. Hordon, B.L. Averbach, Acta Met., 9 (1961) 237.
- [2] J.E. Ayers, J. Cryst. Growth, 135 (1994) 71.
- [3] V. Kaganer, Phys. Rev. B. 55 (1997) 1793.

PLAKATY – SESJA A POSTERS – SESSION A

STRUKTURY KRYSTALICZNE 4-AMINO-1,2,4-TRIAZOL-3-ETOKSY-4-HYDROKSYFENYLMETANIMINY

Maciej Barys, Zbigniew Ciunik

Wydzial Chemii, Universytet Wroclawski, 14 Joliot-Curie, 50-383 Wrocław, Polska

Zasady Schiffa oparte na 4-amino-1,2,4-triazolu (*4atrz*) są bardzo interesującym obiektem badań szczególnie w dziedzinie chemii koordynacyjnej jak i farmakologii [1-5].

Następujące związki zostały otrzymane w dwóch formach: uwodnionej (I) oraz bezwodnej (II) w wyniku reakcji 4atrz z podstawionym benzaldehydem. W strukturze krystalicznej I (Rys. 1) cząsteczki są połączone ze sobą wiązaniami wodorowymi z cząsteczkami wody, które są również związane ze sobą tworząc 2D klastery wodne (Rys. 2). Pierścienie, triazolowy i benzaldehydowy, leżą w tej samej płaszczyźnie. I krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupie przestrzennej P2₁, gdzie a = 6.588(3), b = 11.944(3), c = 11.251(3) Å, $\beta = 100.99(3)^{\circ}$.





Rys. 2

W strukturze krystalicznej **II** występują dwie niezależne cząsteczki w asymetrycznej komórce (Rys. 3). Pierścienie, triazolowy i benzaldehydowy, nie leżą w tej samej płaszczyźnie co prawdopodobnie spowodowane jest występowaniem wiązań wodorowych wyłącznie między ligandami (Rys. 4). **II** krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupie przestrzennej C2/c, gdzie a = 18.057(2), b = 13.934(3), c = 18.238(3) Å, $\beta = 91.52(3)^{\circ}$.



Rys. 3

Rys. 4

Literatura:

- 1. Mazza M., Montanari L., Pavanetto F., Farmaco. Ed. Sco., 31, 334 (1976).
- 2. Gupta A.K., Bhargava K.P., Pharmazie, 33, 430 (1978).
- 3. Drabent K., Ciunik Z., Chmielewski P.J., Eur. J. Inorg. Chem., 1548-1554 (2003).
- 4. Ciunik Z., Drabent K., Szterenberg L., Journal of Molecular Structure, 641, 175-182 (2002).
- 5. Ciunik Z., Drabent K., Polish J. Chem., 75, 1475-1482 (2002).

THEORETICAL DETERMINATION OF THE IONIZATION POTENTIAL OF PHTHALOCYANINES

Beata Białek

Institute of Physics, Jan Długosz University, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, Poland

Phthalocyanines (Fig. 1.) are well known organic materials widely used in many fields of industry, because of their thermal and chemical stability and interesting electrical properties. They have been applied in gas sensing, optoelectronics, catalysis, etc. From the application point of view, it is very important to know the accurate values of the parameters shaping the electronic structure of a certain material, i.e. work function, electron affinity and ionization potential.

In this paper we present the results of Hartree-Fock (HF) ab initio calculations of the ionization potential of free-base phtahlocyanine (H₂Pc) and some transition metal phthalocyanines (MePc). Although there have been many papers reported the results of theoretical investigation of Pcs electronic structure, they usually concerned an isolated molecule. We have tried to apply the quantum chemistry HF method to study the properties of not only a single molecule, but also the systems containing up to four molecules placed in a stack in such a way as in a Pc crystal (Fig. 2.)

The obtained values of ionization potential indicates that it is possible to achive quite a good agreement with experiment, which is fairly important when it comes to the problem of a computer aid molecular design of electronic devices.



Fig. 1. Schematic view of H_2Pc molecule. Fig. 2. Schematic view of $(H_2Pc)_4$ stack as used in the calulations

ZMNIEJSZENIE SELEKTYWNOŚCI BRUCYNY W SZEREGU ROZDZIAŁÓW N-BENZOILO-, N-4-NITROBENZOILO-I N-3,5-DINITROBENZOILO-DL-AMINOKWASÓW

Agata Białońska, Zbigniew Ciunik

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Curie-Joliot 14, 50-383 Wrocław

Od odkrycia Pasteura^[1] aż po dzień dzisiejszy, różnice we właściwościach fizycznych soli diastereomerycznych są powszechnie wykorzystywane do rozdziału mieszanin racemicznych rozmaitych związków. Dotychczasowa wiedza praktyczna dotycząca rozdziału racemiczego [2], zaangażowanie metod modelowania komputerowego [3], analiza danych krystalograficznych soli diastereomerycznych [4,5], empirycznych korelacji [6] czy badania termodynamiczne [7] nie doprowadziły do hipotezy, na podstawie której można byłoby przewidzieć technikę rozdziału. Technika, która dawałaby korzystny wynik rozdziału racemicznego, jest wciąż wybierana metodą prób i błędów. Główne trudności, na które natrafia się podczas prób rozdziału racemicznego w procesie tworzenia i separacji soli diastereomerycznych to brak tendencji danego czynnika rozdzielającego do współkrystalizacji z rozdzielaną substancją, brak tendencji do krystalizacji w danym otoczeniu chemicznym (tworzenie się szkła) oraz brak enancjoselektywności czynnika rozdzielającego dla danej substancji rozdzielanej. Kryształy soli podwójnych, w których oba enancjomery rozdzielanej substancji zajmują krystalograficznie niezależne pozycje i roztwory stałe, w których oba enancjomery rozdzielanej substancji zajmują symetrycznie ekwiwalentne pozycje, to przykłady braku enancjoselektywności czynnika rozdzielającego dla danej substancji rozdzielanej.

Stosując brucynę jako czynnik rozdzielający do rozdziału *N*-podstawionych aminokwasów zaobserwowano zależność wskazującą na obniżenie enancjoselektywności w serii rozdziałów *N*-benzoilo-, *N*-4-nitrobenzoilo- i *N*-3,5dinitrobenzoilo-DL-aminokwasów. W wyniku rozdziału *N*-benzoilo-DL-aminokwasu otrzymano kryształy jedynie jednej soli diastereomerycznej (najczęściej zawierającej Denancjomer podstawionego aminokwasu) [4]. W wyniku rozdziału *N*-4-nitrobenzoilo-DL-aminokwasów otrzymano kryształy par soli diastereomerycznych oraz kryształy mieszane. W wyniku rozdziału *N*-3,5-dinitrobenzoilo-DL-aminokwasów otrzymano kryształy par soli diastereomerycznych oraz kryształy soli podwójnych.

Literatura

- [1.] L. Pasteur, C. R. Acad. Sci., 37 (1853) 162.
- [2.] J. Jacques, A. Collet, S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates and Resolutions*, Krieger Publishing Company, Malabar; Florida **1991**.
- [3.] A. D. van der Heast, H. Wynberg, Recl. Trav. Chim .Pays Bas, 111 (1992) 111.
- [4.] R. O. Gould, M. D. Walkinshaw, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 7840.
- [5.] S. Kuwata, J. Tanaka, N. Onda, T. Yamada, T. Miyazawa, M. Sugiura, Y. In, M. Doi, M. Inoue, T. Ishida, Bull. Chem. Soc. Jpn., 66 (1993) 1501.
- [6.] E. Fogassi, F. Faigl, F. J. J. Leusen, A. Bruggink, Recl. Trav. Chim. Pays Bas, 109 (1990) 1385.
- [7.] A. D. van der Heast, H. Wynberg, F. J. J. Leusen, A. Bruggink, Recl. Trav. Chim. Pays Bas, 109 (1990) 523.
WIĄZANIA HALOGENOWE C-Cl....O=C W STRUKTURZE KRYSTALICZNEJ NOWEJ POCHODNEJ PIROLU

Elżbieta Bilewicz, Sławomir J. Grabowski, Agnieszka J. Rybarczyk-Pirek

Zakład Krystalografii i Krystalochemii, Katedra Chemii Fizycznej, Uniwersytet Łódzki, ul. Pomorska 149/153, 90–236 Łódź

Atomy chlorowców wykazują tendencję do tworzenia oddziaływań z atomami posiadającymi wolne pary elektronowe. Ostatnimi czasy opisano dużą ilość bardziej lub mniej stabilnych międzycząsteczkowych kompleksów utrzymywanych przez niekowalencyjne oddziaływania tego typu. Szereg właściwości charakteryzujących oddziaływania między atomem chlorowca, a atomem akceptorowym jest podobnych do właściwości wiązań wodorowych. Dla podkreślenia tej analogii zaproponowano dla nich nazwę: "wiązania halogenowe", co pozwala na zastosowanie symbolu D-X...A (X oznacza atom chlorowca) [1].

Właściwości energetyczne i geometryczne niekowalencyjnych wiązań halogenowych zależą od charakteru oddziałujących ze sobą układów. Analizowano naturę tych oddziaływań rozpatrując składowe energii oddziaływania: elektrostatyczną, polaryzacyjną, dyspersyjną i składową przeniesienia ładunku. Stwierdzono również, że rozmieszczenie atomów: donorowego, halogenowego i akceptorowego jest zawsze bliskie liniowemu.

Prowadzone przez nas badania strukturalne wykazały istnienie międzycząsteczkowych oddziaływań C-Cl....O=C w kryształach 1-metylo-2-trichlorometylokarbonylo-1*H*-pirolu; odległości między atomem chloru grupy trichlorometylowej, a atomem tlenu grupy karbonylowej wynoszą 3.047(2)Å.



Na skutek obecności wiązań halogenowych W strukturze kryształu pojawiaja się motywy łańcuchowe równoległe do kierunku [001]. Ze względu na bezpośrednie sąsiedztwo grupy trichlorometylowej i karbonylowej wydaje sie, że budowa strukturalna cząsteczki badanej pochodnej pirolu pozostaje w związku z poja-

wieniem się omawianych oddziaływań.

Przegląd Krystalograficznej Bazy Danych Strukturalnych (CSD) wykazał istnienie podobnych oddziaływań charakteryzujących się odległościami Cl....O krótszymi od sumy promieni van der Waalsa w innych strukturach krystalicznych. Wyniki przeszukań oraz porównanie parametrów geometrycznych, charakteryzujących analizowane oddziaływania będą zaprezentowane na posterze.

[1] Metrangolo P., Resnati G., Chem. Eur. J. 2001, 7, 2511 – 2519.

STRUKTURY KOMPLEKSOWANEJ GRAMICYDYNY D Z CHLORKAMI LITOWCÓW CIĘŻKICH OKREŚLONE Z ATOMOWĄ ROZDZIELCZOŚCIĄ

J. Bojarska, M. Szczesio, A. Olczak, M.L. Główka

Zespół Rentgenografii Strukturalnej i Krystalochemii, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, ul Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Kanały gramicydynowe przewodzą jednowartościowe jony litowców przez błony komórkowe bakterii, co jest przyczyną ich antybiotycznego działania. Dlatego poznanie szczegółów struktury kompleksów gramicydynowych z takimi kationami w kanałach jest niezwykle istotne, a nasze dane umożliwiają taką analizę.

W chwili obecnej w bazie struktur białkowych PDB znajduje się pięć kompleksowanych struktur krystalicznych gramicydyny D, z których dwie to kompleksy z CsCl (tab.).

Nasz zespół dysponuje nowymi danymi krystalograficznymi struktury gD z CsCl uzyskanymi z dużo lepszą rozdzielczością w porównaniu z dotychczasowymi badaniami.

Rozdzielczość, jedno z kryteriów oceny jakości struktury, można zdefiniować jako minimalną odległość między atomami, którą można rozróżnić na mapie gęstości elektronowej. W przypadku danych o rozdzielczości ok. 5Å można rozróżnić jedynie kształt cząsteczki, dla rozdzielczości 3Å widać obszary gęstości elektronowej dla łańcuchów bocznych poszczególnych aminokwasów, natomiast dla danych o rozdzielczości 1,5 Å i mniej można łatwo zidentyfikować pojedyncze atomy (rys.). W ostatnich latach niskotemperaturowe pomiary synchrotronowe umożliwiają badania struktur makrocząsteczek z rozdzielczości 1,5 Å.

Tab. Kompleksowan∈ struktury gD obecnew PDB (L – lewo-, R - ⊯rawoskrętne). (pogrubioną czcioanką oznaczona struktura, złeponowana przez rasz zespół)

Data	Skręt.	R=ozdz.	Sól
depozytu	-	[Å]	
1988	L	2,0	CsC1
1996	L	2,5	KSCN
1997	R	1,4	C sC1
1998	R	1,7	СН₃СООН
2004	R	1, 14	RbCl



Rys. Mapa gęstości elektronowej dla Trp/Tyr/Phe w jednej pozycji.

Praca sfinansowana ze środków KBN w latach 2004-2006 (nr 3 T09A 047 26).

PIERWSZY UKŁAD SPIN CROSSOVER O RDZENIU Fe(1,2,3-TRIAZOL)₆

Robert Bronisz

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Przemianie spinowej (SCO) $HS(^{5}T_{2}) \Leftrightarrow LS(^{1}A_{1})$ w związkach kompleksowych właściwości magnetycznych, Fe(II) towarzyszy zmiana optycznych oraz dielektrycznych.¹ Bistabilność molekularna obserwowana w tego typu układach sprawia, że moga one znaleźć zastosowanie: w elektronice molekularnej, jako elementy pamięci, jako materiały do konstruowania wyświetlaczy czy też w diagnostyce medycznej jako inteligentne czynniki kontrastowe. Większość z tych aplikacji wymaga jednak użycia materiałów wykazujących ostrą przemianę spinową z towarzysząca jej pętlą histerezy. Jedna z metod otrzymywania tego typu materiałów polega na zwiększeniu kooperatywności przemiany spinowej poprzez bezpośrednie połączenie centrów SCO układem wiązań kowalencyjnych. Koncepcja ta - zwiększania efektywności przesyłania informacji, o zmianach strukturalnych towarzyszacych przemianie spinowej sąsiednim centrom SCO - może być realizowana poprzez konstruowanie sieci koordynacyjnych.²

Obecnie znane układy SCO oparte na ligandach typu bis(poliazolylo)alkany są 1D lub 3D polimerami koordynacyjnymi. Silny wpływ pierścienia poliazolowego na architekturę oraz właściwości otrzymywanych polimerów koordynacyjnych wskazuje na potrzebę poszukiwania nowych układów ligandowych, w tym także nowych grup donorowych. Aktualnie brak jest scharakteryzowanych strukturalnie kompleksów 1podstawionych-1,2,3-triazoli. Obecność w pierścieniu jednego exodentnie ulokowanego atomu azotu N3 wskazuje na możliwość monodentnej koordynacji do jonu metalu. W konsekwencji 1-podstawione 1,2,3-triazole wydają się być szczególnie predestynowane do projektowania di- i polidentnych ligandów – prekursorów sieci koordynacyjnych.

W celu określenia właściwości koordynacyjnych 1-podstawionych-1,2,3-triazoli, a w szczególności planując syntezę kompleksów polijądrowych, zsyntezowało nowy potencjalnie bidentny i niechelatujący ligand – 1,4-di(1,2,3-triazol-1-ylo)butan (**bbtr**).



W reakcji **bbtr** z Fe(II) otrzymano 2D polimer koordynacyjny { $[Fe(bbtr)_3](ClO_4)_2\}_{\infty}$, o rzadko spotykanej topologii sieci (3,6). Temperaturowe pomiary podatności magnetycznej wykazały, że ostrej przemianie spinowej w tym układzie towarzyszy histereza o szerokości 8K ($T_{1/2}^{\downarrow}=101$ K and $T_{1/2}^{\uparrow}=109$ K).³

W komunikacie zostaną przedstawione szczegóły dotyczące syntezy, struktury oraz właściwości SCO nowego związku.

Literatura

^[1] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 33(1994)2024-2054.

^[2] J.A.Real, A.B. Gaspar, V. Niel, M.C. Munõz, Coord. Chem. Rev., 236(2003)121-141.

^[3] R. Bronisz, Inorg. Chem., DOI: 10.1021.

1,1'-BIS(TETRAZOLYLO)METANY JAKO ELEMENTY BUDULCOWE SIECI KOORDYNACYJNYCH OPARTYCH NA WĘZŁACH MIEDZI(I)

Robert Bronisz, Zbigniew Ciunik, Krzysztof Drabent

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

1,ω-bis(tetrazol-1-ylo)- oraz 1,ω-bis(tetrazol-2-ylo)alkany są bidentnymi ligandami koordynującym/i do jonów metali poprzez atomy azotu N4 pierścieni tetrazolowych. Elastyczność konformacyjna cząsteczek tych ligandów wynikająca z obecności łącznika alkilowego oraz z możliwości obrotu pierścienia tetrazolowego wokół wiązania C_{alkil} -N_{tetrazol} prowadzi do tworzenia się sieci koordynacyjnych o różnorodnej architekturze. 1,ω-bis(1,2,3,4-tetrazolylo)alkany w zależności od rodzaju pierścienia poliazolowego, rodzaju anionu czy też warunków syntezy, tworzą 1D, 2D oraz 3D polimery koordynacyjne, w których sześciokoordynacyjne jony Cu(II), Zn(II), Cd(II) oraz Fe(II) pełnią rolę węzłów. W grupie wyżej wymienionych układów ligandowych 1,1'-bis(tetrazolylo)metany (Schemat 1) posiadają najkrótszy łącznik alkilowy, co zbliża jest geometrycznie do bis(poliazolylo)boranów oraz pozostałych bis(poliazolylo)metanów.



Właściwości koordynacyjne bis(poliazolylo)boranów¹ oraz izostrukturalnych do nich bis(poliazolylo)metanów zależą w pierwszym rzędzie od rodzaju pierścienia poliazolowego. Bis(pirazol-1-ylo)borany są ligandami chelatującymi, które tworzą wyłącznie kompleksy monomeryczne. Całkowicie odmienne zachowanie bis(tetrazol-1yl)boranów, wynikające z obecności *exo* atomu azotu N4, przejawia się tworzeniem polimerów koordynacyjnych. W przypadku bis(1,2,4-triazol-1-ylo)boranów ambidentny charakter 1-podstawionego-1,2,4-triazolu pozwolił na wyizolowanie zarówno układów molekularnych jak i polimerów koordynacyjnych. Bis(poliazolylo)metany oparte na 1-podstawionych pierścieniach: pirazolu, 1,2,4-triazolu oraz imidazolu, wykazują zbliżone własności koordynacyjne w stosunku do analogów boranowych. Wspólną cechą wszystkich dotychczas otrzymanych kompleksów geminalnych bispoliazoli jest monodentna koordynacja pierścieni poliazolowych.

Badania własności koordynacyjnych 1,1'-bis(tetrazol-1-ylo)metanu (1mbtz) oraz 1,1'-bis(tetrazol-2-ylo)metanu (2mbtz) przeprowadzono w reakcjach wyizolowano $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$. W przypadku liganda 2mbtz polimer Z koordynacyjny, w którym jedna cząsteczka liganda spina (poprzez monodentnie koordynujące pierścienie tetrazolowe) dwa sąsiadujące atomy miedzi. Ten sposób mostkowania jest powielany w jednym kierunku, co prowadzi w efekcie do powstania 1D sieci koordynacyjnej (Rysunek 1). Pozostałe miejsca koordynacyjne tetraedycznych jonów Cu(I) zajmują cząsteczki acetonitrylu.

Schemat 1



Rysunek 1. Struktura 1D polimeru koordynacyjnego $\{[Cu(2mbtz)(MeCN)_2]ClO_4\}_{\infty}$.

W przypadku liganda **1mbtz** w zależności od warunków syntezy otrzymano polimery koordynacyjne różniące się składem oraz architekturą. Zastosowanie jako rozpuszczalnika układu EtOH/MeCN prowadzi do powstania chiralnej sieci koordynacyjnej, o architekturze zbliżonej do kompleksu opartego na ligandzie **2mbtz**, w którym jedna z czasteczek acetonitrylu zostaje zastąpiona niemostkującą cząsteczką monodentnie skoordynowanego ligania **1mbtz** (Rysunek 2).



Rysunek 2. Struktura 1D polimeru koordynacyjnego {[Cu(1mbtz)₂(MeCN)]ClO₄}_∞.

Zmiana warunków syntezy (układ MeOH/MeCN) prowadzi do otrzymania produktu, w którym 1-podstawione pierścienie tetrazolowe pełnią rolę mostków N3, N4 (Rysunek 3). Jakkolwiek 1-podstawione tetrazole, w odróżnienieniu od ich 2-podstawionych regioizomerów, posiadają dwa exodentnie położone atomy azotu N3 i N4 to w dotychczas scharakteryzowanych strukturalnie kompleksach odnotowywano obecność wiązań koordynacyjnych utworzonych jedynie poprzez atom azotu N4.



Rysunek 3. Rysunek stereo 3D polimeru koordynacyjnego {[Cu(1mbtz)₂]ClO₄·0.5MeCN}_∞.

Zwykle ten typ mostkowania w związkach koordynacyjnych opartych na niezjonizowanych cząsteczkach liganda jest spotykany w kompleksach 4-podstawionych-1,2,4-triazoli.² Otrzymany związek jest, więc pierwszym kompleksem, w którym 1-podstawiony tetrazol tworzy mostek μ-N3, N4.

W komunikacie zostaną przedstawione szczegóły dotyczące syntezy oraz budowy wyżej przedstawionych sieci koordynacyjnych.

Literatura

^[1] C. Janiak et al., Chem. Eur. J., 8(1996)992-1000.; C. Janiak, T. G. Sharmann, Polyhedron,

²²(2003)1123-1133.

^[2] J. G. Haasnoot, Chord. Chem. Rev., 200-202(2000)131-185.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF 4-NITROPHENYL PHOSPHORIC ACID AND ITS POTASSIUM SALTS

Marian Kuczek¹, <u>Iwona Bryndal²</u>, Tadeusz Lis²

¹Department of Experimental and Molecular Biology, University of Opole, ul. Kominka 4, 45-035 Opole, Poland.; ²Faculty of Chemistry, University of Wroclaw, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wroclaw, Poland.

The enzyme catalysed phosphorylation is universal and essential reaction in biological systems. Many of these enzymes are activated by monovalent and divalent metal cations. The role of monovalent metal cations in enzyme catalysis are not well understood [1-3].

The 4-nitrophenyl phosphate has the high-energy P-O ester bond and is a substrate for the phosphatase assay and many phosphotransferases which utilise it as a phosphoryl donor [4-11]. There are only few references concerning solid state studies on the 4-nitrophenyl phosphate as the metals' ligand. So far, the structure and reactivity of homo- and heteronuclear metal (Zn, Cu, Co, Fe and Mn) complexes with the bridging 4-nitrophenyl phosphate dianion have been reported [12-17]. A different kind of interaction modes between cations and the 4-nitrophosphate dianion has been found in the bis(cyclohexylammonium) 4-nitrophenyl phosphate dihydrate crystal structure [18].



Fig. 1. Coordination sphere of the K atom in K(H₂NPP)(HNPP). Symmetry codes: (a) 0.5 + x, 1.5 - y, 0.5 + z; (b) 1 - x, 1 - y, 1 - z; (c) 2 - x, 1 - y, 2 - z; (d) 2 - x, 1 - y, 1 - z.

The present report illustrates the 4-nitrophenyl phosphate in three different ionization states as building units in the crystal of 4-nitrophenyl phosphoric acid and also the coordination modes in its four different potassium salts: semipotassium 4-

nitrophenyl phosphate, potassium hydrogen 4-nitrophenyl phosphate methanol solvate, potassium hydrogen 4-nitrophenyl phosphate dihydrate and dipotassium 4-nitrophenyl phosphate tetrahydrate. The 4-nitrophenyl phosphate ligands differ in their coordination modes. The potassium cations are chelated by the nitro group in $K(H_2NPP)(HNPP)$ (Fig. 1) and $K(HNPP)\cdot 2H_2O$, whereas in $K(HNPP)\cdot CH_3OH$ and $K_2(NPP)\cdot 4H_2O$ (Fig. 2) the potassium cations are chelated by the phosphate group, with the ester oxygen atom engaging in the chelating mode.



Fig. 2. Coordination sphere of the K atoms in K₂(NPP)·4H₂O. Symmetry codes: (a) 0.5 - x, y - 0.5, z; (b) 0.5 - x, 0.5 + y, z; (c) 1 - x, y, 0.5 - z; (d) 1.5 - x, 0.5 + y, z; (e) 1.5 - x, y - 0.5, z.

References

- [1] D. Herschlag, W. P. Jencks, J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 4665.
- [2] P. Heikinheimo, J. Lehtonen, A. Baykov, R. Lahti, B S. Cooperman, A. Goldman, *Structure*, 1996, 15, 1491.
- [3] J. H. Hurley, J. Biol. Chem., 1999, 274, 7599.
- [4] T. Tochikura, M. Kuwahara, S. Komatsubara, M. Fujisaki, A. Suga, K. Ogata, Agr. Biol. Chem., 1969, 33, 840.
- [5] J. Giziewicz, D. Shugar, Acta Biochim. Pol., 1975, 22, 87.
- [6] D. Brethes, J. Chevallier, J. P. Tenu, Biochimie, 1979, 61, 109.
- [7] R. Zecher, H. J. Schafer, H. U. Wolf, Int. J. Biochem., 1982, 14, 771.
- [8] I. L. Popov, V. N. Barai, A. I. Zinchenko, S. P. Chernov, E. I. Kvasiuk, Antibiot. Med. Biotechnol., 1985, 30, 588.
- [9] M. G. Roig, F. J. Burguillo, A. Del Arco, J. L. Usero, C. Izquierdo, M. A. Herraez, *Int. J. Biochem.*, 1982, 14, 655.
- [10] T. Mizote, H. Nakayama, J. Bacteriol., 1989, 171, 3228.
- [11] A. Yamazaki, S. Kaya, T. Tsuda, Y. Araki, Y. Hayashi, K. Taniguchi, J. Biochem (Tokyo), 1994, 116, 1360.
- [12] H. Adams, N. A. Bailey, D. E. Fenton, Q.-Y. He, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1995, 697.
- [13] E. Kimura, S. Aoki, T. Koike, M. Shiro, J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 3068.
- [14] E. Kinoshita, M. Takahashi, H. Takeda, M. Shiro, Koike T, Dalton Trans., 2004, 1189.
- [15] H. Adams, N. A. Bailey, D. E. Fenton, Q.-Y. He, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1997, 1533.
- [16] N. H. Williams, A.-M. Lebuis, J. Chin, J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 3341.
- [17] J. S. Seo, N.-D. Sung, R. C. Hynes, J. Chin, Inorg. Chem., 1996, 35, 7472.
- [18] P. G. Jones, G. M. Sheldrick, Acta Cryst., 1984, C40, 550.

CRYSTAL STRUCTURE OF FUCOSYLTRANSFERASE FROM BRADYRHIZOBIUM

<u>Krzysztof Brzezinski</u>¹, Tomasz Stepkowski², Grzegorz Bujacz^{2,3}, Santosh Panjikar⁴, Mariusz Jaskolski^{1,2}

 ¹Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznan, Polan.
²Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznan, Poland
³Institute of Technical Biochemistry, Technical University of Lodz, Stefanowskiego 4/10, 93-923 Lodz, Poland
⁴EMBL Hamburg, Notkestrasse 85, 22603 Hamburg, Germany

Symbiosis between legume plants and *Rhizobium* bacteria depends on exchange of specific molecular signals. This process results in the formation of root nodules in which the bacteria fix atmospheric nitrogen. In the initial phases of nodulation, the host plant secrets flavonoids and activation of bacterial *nod* genes is induced. The *nod* genes are involved in the synthesis of lipochitin oligosaccharides, called Nod factors, which are necessary for infection of root hair by the symbiotic bacteria. One of the steps during the synthesis of the Nod factors is an attachment of L-fucose, catalyzed by an enzyme, NodZ fucosyltransferse.

The coding sequnce of the nodZ gene was amplified by PCR from genomic DNA of Bradyrhizobium. A C-terminal (His)6-tag sequence was introduced by a nucleotide primer. The tagged gene was cloned into the pET3a vector and expressed in Escherichia coli BL21 CodonPlus RIPL cells. Soluble protein was purified by nickel-NTA affinity chromatography and gel filtration. The His-tag was not removed for crystallization. Selenomethionyl NodZ was obtained by inhibition of the methionine biosynthetic pathway with the same expression vector and *Escherichia coli* strain as for the native protein. Purification of Se-Met NodZ was carried out using the same protocol as for the wild-type NodZ. Mass spectrometry analysis of Se-Met substitution of the six methionine sites showed high substitution levels. Crystals of NodZ with several habits were obtained at 19 and 4°C by the hanging drop vapor diffusion method with KH2PO4 as precipitant. Se-Met NodZ was crystallized at 19°C using a similar protocol. The native crystals are hexagonal, space group P6₅22, with a = 125.5, c = 95.6 Å (form I) or a = 130.1, c = 83.3 Å (form II), and contain one protein molecule in the asymmetric unit. The crystals of Se-Met NodZ are isomorphous with form I. Multiwavelength anomalous diffraction (MAD) data for Se-Met NodZ were collected at three wavelengths around the selenium K absorption edge using synchrotron radiation. The MAD data were used to solve the structure of forms I of NodZ. The diffraction data extend to 1.54 (form I), 1.95 (form II), and 2.4 Å (Se-Met derivative). Stereochemically restrained structure-factor refinement (maximum likelihood targets) of both structures has converged with very good model parameters and R/R_{free} factors of 18.8 / 19.9% (form I) and 15.8 / 18.9% (form II).

The fold of NodZ consists of 12 β strands (S1-S12) and 12 helices (H1-H12), which can be arranged into two domains of nearly equal size. Domain 1 contains 7 helices (including 3₁₀ helices H3, H4, and H5) and 6 β strands. Domain 2 contains 6 β strands and 5 helices. The two domains share a similar fold, however their topology

(connectivity) is different. In domain 2, the secondary structure elements are arranged into a variant of Rossmann fold. Although the sequence contains ten cysteine residues, they are not paired into disulfide bridges. Three proline residues (83, 86 and 284) are in *cis* conformation. Although there is no sequence similarity to other glycosyltransferases, NodZ is structurally similar to BGT, which defines the fold of one of the two families of glycosyltransferases.

OCZYSZCZANIE, KRYSTALIZACJA I WSTĘPNE BADANIA KRYSTALOGRAFICZNE INHIBITORA TRYPSYNY Z NASION KĄKOLA POLNEGO *AGROSTEMMA GITHAGO*

Aniela Żmijko^a, Antoni Polanowski^a, Irena Lorenc-Kubis^a, Hanna Wilimowska-Pelc^a, Tadeusz Wilusz^a, Jolanta Kowalska^a, <u>Anna Brzuszkiewicz^b</u>, Zbigniew Ciunik^b, Tadeusz Lis^b

^aInstytut Biochemii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Wrocławski, ul. Tamka 2, 50-137 Wrocław ^bWydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

AGTI jest białkiem o masie 18 kDa. Wyizolowane zostało z nasion kąkola polnego (*Agrostemma githago*) i wykazywało aktywność antytrypsynową, stąd jego nazwa (*Agrostemma githago* trypsin inhibitor) [1,2]. Trwają prace nad poznaniem całej struktury pierwszorzędowej AGTI a częściowo znana sekwencja aminokwasowa (FLVDTDNDPIMNGRAYYIVPQGSGSNGGLTYTQKKQTCPLYITPAKSDSPGTPV RISS) wskazuje na przynależność tego białka do rodziny roślinnych inhibitorów typu Kunitza [3].

AGTI wykazuje zdolność do spontanicznej krystalizacji w postaci cienkich igiełek już podczas oczyszczania metodami chromatograficznymi. Na uzyskanie

kryształów odpowiednich do pomiaru wpływ mają takie czynniki jak: stężenie białka, odczyn pH, rodzaj czynnika wytrącającego, wilgotność otoczenia. Otrzymane kryształy różnią się wielkością i mają bardzo dużą tendencję do bliźniaczenia. Pierwsze pomiary rentgenograficzne pozwoliły stwierdzić, że białko krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie C2 a parametry komórki wynoszą odpowiednio a= 66.2, b= 35.4, c= 64.3Å, β = 102° [4].



Literatura

- [1] Aniela Żmijko, praca magisterska
- [2] Irena Lorenc-Kubis, Hanna Wilimowska-Pelc, Tadeusz Wilusz, informacje nie opublikowane
- [3] Laskowski M. Jr., Qasim M. A., Lu S. M. (2000) Interaction of standard mechanism canonical protein inhibitors with serine proteinases in protein-protein recognition. Strony 228-279, Kleanthous C. (ed.). Oxford University Press. Oxford
- [4] Oxford Diffraction (2003), CrysAlisCCD and CrysAlisRED, ver. 1.171, Oxford Diffraction Poland, Wrocław, Polska

A-11

WYSOKOCIŚNIENIOWE STRUKTURY 1,2-DIAMINOETANU

Armand Budzianowski, Anna Olejniczak, Andrzej Katrusiak

Zakład Krystalografii; Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. ul. Grunwaldzka 6; 60-780 Poznań

1,2-Diaminoetan (etylenodiamina, H₂N-CH₂-CH₂-NH₂) jest najprostszym α, ω -diaminoalkanem. Jej temperatura topnienia wynosi 284.29 K [1], a jej struktury określono w 213 K [2] i 130 K [3]. Kryształy obu struktur są jednoskośne, grupa przestrzenna *P*2₁/*c*, *a* = 5.047(2), *b* = 7.14(2), *c* = 5.475(2) i *β* = 115.36(3) [3] (faza **α**).

W ramach niniejszych badań wykrystalizowano $C_2H_8N_2$ w wyniku ciśnieniowego zamarzania w komorze z kowadełkami diamentowymi konstrukcji Merrilla-Bassetta [4]. W ten sposób otrzymano trzy fazy of $C_2H_8N_2$ i określono ich struktury: faza α' z parametrami komórki elementarnej podobnej do wymienionych powyżej dla niskotemperaturowej fazy α ; faza β (która jest stabilna w niższym ciśnieniu i wyższej temperaturze niż faza α) – jednoskośny, grypa przestrzenna $P2_1/c$; $a = 5.031(10), b = 5.132(3), c = 7.167(5), \beta = 110.60(12)^{\circ}$ w 0.2 GPa/293(2) K i 0.3 GPa/293(2) K [5]; zaś w 1.5 GPa i 293(2) K kryształ jest przekształcony do fazy γ z podwojeniem komórki elementarnej.

Struktury zostały rozwiązane metodami bezpośrednimi i udokładnione metodą najmniejszych kwadratów [6].

Literatura

- [1] J. F. Messerly, H. L. Finke, A. G. Osborn, D. R. Douslin, J. Chem. Thermodyn. 7, (1975) 1029.
- [2] P. S. Jamet-Delcroix, Acta Cryst. B29 (1973) 977.
- [3] V. R. Thalladi, R. Boese, H. -C. Weiss, Angew. Chem. Int. Ed. 39 (2000) 918.
- [4] L. Merrill, W. A. Bassett, Rev. Sci. Instrum.45 (1974) 290-294.
- [5] A. Budzianowski, A. Katrusiak praca w przygotowaniu.
- [6] G. M. Sheldrick, The SHELX-97 manual. Univ. of Götingen, Germany, (1997).

THE HIGH-PRESSURE STRUCTURES OF BENZENE I

Armand Budzianowski and Andrzej Katrusiak

Faculty of Crystal Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland

First reports on physicochemical properties of benzene at atmospheric pressure, such as the melting point, thermal expansion and latent heat [eg.1,2], as well as the studies at elevated pressure [3,4], date back to the turnover of the XIXth and XXth centuries. Since this time a thousand of papers about the benzene is present. The crystal-structure of benzene was first determined at 270.15 K at ambient pressure in 1958 [5]. Six years later the structure of benzene at 138.15 and 218.15 K was studied by the neutron-diffraction [6], and in 1987 deuterated benzene (C_6D_6) was studied at 123 and 15 K [7]. More recently new solid-state phases of benzene were suggested from calorimetry, optical observations, IR, far-IR, Raman spectroscopy and X-ray powder diffraction [8-10]. Owing to the simple, highly symmetric and rigid molecule benzene has become the model structure for calculating the lattice-mode vibrations in molecular crystals [11,12].

Benzene was also one of the first pressurecrystallized liquids investigated by single-crystal X-ray diffraction in a diamond-anvil cell (DAC) [13,14]. The crystal structures of the benzene phase described by Bridgman as phase **I**, stable from 68 MPa to *ca*. 1.3 GPa, was studied at 0.07 GPa/293 K and identified as the low temperature phase (270-15 K): space group *Pbca*, Z=4[13,14]. However till now no structural information on phase **I** at high pressure is available in literature or databases.

Piermarini *et. al.* in 1969 reported a benzene structure at 2.5 GPa/293 K, which they labelled phase II: it is monoclinic, space group $P2_1/c$, Z=2. However more recent powder-diffraction, calorimetric and Raman spectroscopy studies [9,15] showed that this structure should be labelled as phase III, existing between about 4.0(5) GPa and 11(1) GPa, because another phase labelled II stable at lower pressure between 1.4(1) and 4.0(5) GPa was observed and this powder diffraction pattern could not be indexed in $P2_1/c$, whereas the



Fig.1. Phase diagram of benzene. L denotes liquid; **SI–IV** – solid state phases, **PI– III** – polymers. The triple points are denoted: TP₁= 1.20(5) GPa and 477 K [18], TP₂= 2.25(5) GPa and 608(5) K [18], TP₃ = 5.1 GPa and 697 K [10]. T₅ is the boiling point at 299 K and 0.1 MPa; and C_p the critical point at 4.89 MPa and 562 K [19]. Points *A* at 4.0 GPa and 863 K [20], *B* at 7.0 GPa and 788 K [10], C at 12.0 GPa and 683 K [10] and *D* at 24.0 GPa and 298 K [10] outline the polymerisation region.

powder diffraction pattern of phase **III** could be indexed could be indexed in the $P2_1/c$ monoclinic structure described by Piermarini et al. (1969). In accordance with these recent studies, in this report the crystal structure of benzene determined by Piremarini et. al. (1969) at 2.5 GPa will be denoted phase **III**.

The pioneering high-pressure structural studies of benzene phases I and III were performed with a precession camera and photographic technique [13,14]. The structure model of phase III was solved by comparing the R factors of 19 observed reflections for the rigid benzene molecule at various orientations about the inversion centre [14]. Two years later the rigid-molecule structure of phase III was optimised by the Monte Carlo technique fit to the same previously measured data [17].

A-12

The main aim of this study was to determine the structure of pressure-frozen benzene in phase **I**, and to follow its changes in the function of pressure. The crystals at 0.30(5), 0.70(5) and 1.10(5) GPa were subsequently obtained by heating the DAC and reducing the chamber volume during the cooling process. These single-crystals has been used for the X-ray diffraction study carried out [18] with a KUMA KM4-CCD diffractometer. The structures were solved straightforwardly by direct methods and refined [19] without any constrains and with isotropic temperature factors for all carbon atoms, except the structure at 0.7 GPa, where the anisotropic temperature factors where applied. The molecular aggregation within phase **I** is exceptionally stable, due to the specific architecture of the interacting molecules. The contribution of van der Waals contacts and electrostatic forces of H δ^+ with aromatic π -electrons to the crystal cohesion forces in the function of pressure has been discussed. It has been shown that the most prominent feature of the known benzene crystal structures, in phases **I** and **III**, are the C-H^maromatic-ring centre contacts (*see* Fig. 2).



Fig. 2. A stereographic view of one benzene molecule in phase I at 138 K/0.1 MPa represented as a Hirshfeld surface [21]. A scale on the Hirshfeld surface represent the close intermolecular interactions (red for shortest, blue for longer). The crystal [010] axis is vertical in this drawing direction is at ca. 40° and 60° to axis [100] and [001], respectively.

This study was supported by the Polish Ministry of Scientific Research and Information Technology, Grant № 3T09A18127.

References

- [1] R. Demerliac, Jour. de Phys. 7, (1898) 591.
- [2] J. Ferche, Ann. Phys. 44, (1891) 265.
- [3] G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen. (1903) Leipzig: Barth.
- [4] P. W. Bridgman, Phys. Rev. 3, (1914) 126-141, 153-203.
- [5] E. G. Cox, D. W. J. Cruickshank, J. A. S. Smith, Proc. Roy. Soc. London, A247, (1958) 1-21.
- [6] G. E. Bacon, N. A. Curry, S. A. Wilson, Proc. Roy. Soc. A279, (1964) 98-110.
- [7] G. A. Jeffrey, J. R. Ruble, R. K. McMullan, J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. A414, (1987) 47-57.
- [8] B. P. Eijck, A. L. van, Spek, W. T. M. Mooij, J. Kroon, Acta Cryst. B54, (1998) 291-299.
- [9] M. M. Thiéry, J. M. Léger, J. Chem. Phys. 89, (1988) 4255-4271.
- [10] F. Cansell, D. Fabre, J. P. Petitet, J. Chem. Phys. 99, (1993) 7300-7304.
- [11] G. Taddei, H. Bonadeo, M. P. Marzocchi, S. Califano, J. Chem. Phys. 58, (1973) 966-978.
- [12] P. Raiteri, R. Martoňák, M. Parrinello, Angew. Chem. Int. Ed. 44, (2005) 3769-3773.
- [13] C. E. Weir, G. J. Piermarini, S. Block, J. Chem. Phys. 50, (1969) 2089-2093.
- [14] G. J. Piermarini, A. D. Mighell, C. E. Weir, S. Block, Science 165, (1969) 1250-1255.
- [15] J. Akella, G. C. Kennedy, J. Chem. Phys. 55, (1971) 793-796.
- [16] C. Tsonopoulos, D. Ambrose, J. Chem. Eng. Data 40, (1995) 547-558.
- [17] R. Fourme, D. Andre, M. Renaud, Acta Cryst. B27, (1971) 1275-1276.
- [18] A. Budzianowski, A. Katrusiak, *High-pressure crystallographic experiments with a CCD-detector* in *High-Pressure Crystallography* (Eds.: Katrusiak, A. & McMillan, P. F.) pp. 157-168. (2004) Dordrecht: Kluwer Academic Publisher.
- [19] G. M. Sheldrick, The SHELX-97 manual. (1997) Univ. of Götingen, Germany.
- [20] S. Block, C. E. Weir, G. J. Piermarini, Science 169, (1970) 586-587.
- [21] J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, Acta Cryst. B60, (2004) 627-668.

NANOSTRUKTURA KOMPOZYTÓW MOLEKULARNYCH PA6-LCO

Jarosław Janicki, Marcin Bączek

Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych Akademia Techniczno Humanistyczna w Bielsku-Białej 43-309 Bielsko-Biała, ul. Willowa 2

Obecnie poliamidy są podstawowymi materiałami do produkcji włókien dla tekstyliów i zastosowań technicznych. Jednakże te obszary zastosowań wymagają niezmiernie wysokiej wytrzymałości jak również znakomitej stabilności wymiarów. W celu polepszenia własności polimeru są one wzmacniane bądź włóknem szklanym bądź bardzo mocnymi i sztywnymi polimerami ciekłokrystalicznymi. W ostatnim czasie zostały poczynione znaczne postępy w badaniach mających na celu otrzymanie wysokiej jakości materiałów polimerowych nowej kategorii określanej jako kompozyty molekularne. Molekularne kompozyty złożone są z dwóch składników polimerowych o odmiennych charakterystykach: silny sztywno-prętowy polimer rozproszony na poziomie molekularnym w matrycy polimeru termoplastycznego. Kompozyty molekularne zostały przygotowane z PA6 i ciekłokrystalicznego oligoestru (LCO). Zastosowany do badań oligoester należy do grupy zsyntezowanych oligomerów ciekłokrystalicznych. Makrocząsteczka oligoestru ma sztywną, prętową budowę złożoną z trzech pierścieni fenylowych jako element mezogenowy w centrum cząsteczki zaś jej końce tworzą łańcuchy alifatyczne (rys.1)

$$CH_{3}(CH_{2})_{10} \xrightarrow{0}{C} = 0 \xrightarrow{0}{C} \xrightarrow{0}{C} = 0 \xrightarrow{0}{C} \xrightarrow{0}{C}$$

Nanostrukturę charakteryzuje stopień krystaliczności, wielki okres powtarzalności, grubość lameli krystalicznych. Dane te zostały uzyskane na podstawie analizy funkcji korelacyjnej.

Synchrotronowe badania SAXS i WAXD przeprowadzono przy użyciu podwójnie ogniskowanej kamery X33 w laboratorium EMBL na pierścieniu akumulacyjnym DORIS ośrodka badawczego HASYLAB-DESY w Hamburgu. Do badań zastosowano promieniowanie o długości fali 0,15 nm.

Uzyskane rezultaty pokazują, że zsyntezowany oligoester może zostać użyty jako właściwy składnik do przetwarzania z semikrystalicznymi polimerami termoplastycznymi z uwagi na jego niską temperaturę topnienia oraz szeroki zakres wystepowania mezofazy.

MONITORING STRUCTURAL CHANGES IN A CRYSTAL DURING AN INTRAMOLECULAR PHOTOCHEMICAL REACTION

Ilona Turowska-Tyrk¹, <u>Julia Bakowicz¹</u>, <u>Ilona Łabecka¹</u>, John R. Scheffer² & Wujiong Xia²

¹Department of Chemistry, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland, ²Department of Chemistry, University of British Columbia, 2036 Main Mall, Vancouver, British Columbia, Canada V6T 1Z1

Among other things, we are interested in monitoring structural changes (especially movements of molecules) in crystals during photochemical reactions by means of X-ray structure analysis. In the past, we studied intermolecular reactions [1-5] and recently we have started to monitor intramolecular ones [6]. In this poster we will present preliminary results for the following reaction [7]:



Figure 1 presents the variation in the cell constants with the time of UV irradiation of a crystal. In the near future we plan to compare the changes observed with the reactant/product mixed crystal structures determined at each stage of the photoreaction.



Literature

[1] I. Turowska-Tyrk, Chem. Eur. J., 7 (2001) 3401.

- [2] I. Turowska-Tyrk, Chem. Phys. Lett., 361 (2002) 115.
- [3] I. Turowska-Tyrk, Acta Cryst. B., 59 (2003) 670.
- [4] I. Turowska-Tyrk, E. Trzop, Acta Cryst. B., 59 (2003) 779.
- [5] I. Turowska-Tyrk, J. Phys. Org. Chem., 17 (2004) 837.
- [6] I. Turowska-Tyrk, E. Trzop, J. R. Scheffer, S. Chen, Acta Cryst. B., to be submitted.
- [7] W. Xia, C. Yang, B. O. Patrick, J. R. Scheffer, C. Scott, J. Am. Chem. Soc., 127 (2005) 2725.

JB and IŁ are undergraduates.

STRUCTURE AND CRYSTALLIZATION OF POLYAMIDE 6 - LAYERED CLAY NANOCOMPOSITES

<u>Justyna Chamczyńska</u>, Adam Kiersnowski, Maria Trelińska-Wlaźlak, Justyna Kamińska, Jacek Pigłowski

Politechnika Wrocławska, Zakład Inżynierii i Technologii Polimerów, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Polymer nanocomposites [1] are one of the most promising classes of materials discovered and developed in the last years. They exhibit some distinctive adventages over conventional composites. They require a much smaller filler loading – only few percent by weight, which results in lower density when compared to classical glass fiber reinforced systems [2]. The substantial improvements in mechanical and physical properties brought by polymer-layered silicate nanocomposites are widen the use of polymers in industry. For example, their improved mechanical and thermal properties might extend the use of polymers for under-the-hood applications in the automotive industry. Their excellent barrier properties combined with good transparency make them ideal for packaging applications [3].

In this paper the isothermal crystallization of polyamide-6 (PA-6) in a presence of nanofiller particles has been investigated using Differential Scanning Calorimetry (DSC). In comparison to the neat polymer, crystallization rate of PA-6 in the presence of the clay is clearly higher. Furthermore, polymer crystallized slower in the presence of bentonite compatibilized with ammonium salt of 12-aminododecanoic acid (BW-ADA) than with unmodified filler (BW).

Powder X-ray diffraction (XRD) measurements have shown that after substitution the inorganic Na⁺ cations with the organic ones in BW-ADA, the d_{001} spacing increased by about 0,5 nm.

The XRD profiles indicated that PA-6/ BW is an intercalated nanocomposite while PA-6/ BW-ADA is so called exfoliated system. In the first case PA-6 resides in the interlayered slits of well-ordered BW tactoids, dispersed in polymer matrix. In the latter case BW-ADA tactoids are separated into a number of clay platelets uniformly dispersed in polymer matrix.

Scanning electron microscopy (SEM) observations have showned that BW-ADA particles were better dispersed in PA-6 matrix after modification with 12-aminododecanoic acid, what implies that implemented method of filler modification could effectively avoid agglomeration of the inorganic particles.

The morphology of BW-ADA nanocomposites has been investigated using twodimensional wide-angle X-ray scattering (2D-WAXS). The images were recorded using position sensitive proportional counter and processed by means of generic Bruker-GADDS software. The oriented samples have been prepared by extruding filaments from a polymer melt. The nanofiller particles in such samples are oriented along the fiber axis. 2D-WAXS investigation indicate that lammelar structure of the polymer is oriented perpendicularly to the filler platelets.

Literatura

[1] M. Alexandre, P. Dubois Mater.Sci.Eng. 28 (2000) 1.

[2] P.C. LeBaron, Z. Wang, T.J. Pinnavaia Appl. Clay Sci. 15 (1999) 11.

[3] T.J. Pinnavaia and G.W. Beall (eds.) Polymer-Clay Nanocomposites (2000) John Wiley & Sons.

A-16

STRUKTURA POCHODNYCH ETEROWYCH I ESTROWYCH BISFENOLU-A

Władysław Charmas, Małgorzata Topyła, Janina Nowak, Anna E. Kozioł

Wydział Chemii UMCS, 20-031 Lublin

Fragment cząsteczki bisfenolu-A [2,2-bis(4-hydroksyfenylo)propan – CEGYOC] występuje w różnego rodzaju materiałach polimerowych o doskonałych własnościach fizycznych i chemicznych, otrzymywanych na skalę przemysłową [1]. Wśród estrów i eterów bisfenolu-A duże znaczenie praktyczne mają pochodne kwasu akrylowego i metakrylowego. Wielostronne ich zastosowanie wynika z obecności w cząsteczce wiazań podwójnych zdolnych do homo- i kopolimeryzacji rodnikowej oraz jonowej. substraty do Kwasy (met)akrylowe stanowia także otrzymywania estrów glicydylowych. Jednocześnie stwierdzono, że bisfenol-A jest syntetycznym estrogenem. Jego uwalnianie się przy hydrolitycznym rozpadzie polimerów poliweglanowych czy żywic epoksydowych może stanowić poważne zagrożenie dla środowiska [2,3].

Badania strukturalne pochodnych bisfenolu wykazały, na ile sztywny jest szkielet tej cząsteczki oraz – które fragmenty cząsteczek zaangażowane są w kontakty międzymolekularne.



[1] http://www.bisphenol-a.org

[2] http://www.ourstolenfuture.org

[3] F.S. vom Saal, C. Hughes (2005) http://ehp.niehs.nih.gov/docs/2005/7713; doi:10.1289/ehp.7713

A-17

F-H^{...}F-C WEAK HYDROGEN BONDS FOR HIGHLY RELATED COMPLEXES

Lilianna Chęcińska, Sławomir J. Grabowski

Departament of Crystallography and Crystal Chemistry, University of Lodz Pomorska149/153 90-236 Łódź, tel: +48 42 635 57 41, email: <u>lilach@uni.lodz.pl</u>

There are the numerous studies of H-bond interactions, among them those concerning the fluorine as accepting centre are interesting since such acceptor is rather weak in spite of its high electronegativity [1-3].

This communication concerns our detailed study on the nature of $F-H^{...}F-C$ hydrogen bonding between the F-H molecule as a donor and different acceptors: $F-C(sp_3)$, $F-C(sp_2)$ and F-C(sp). The complexes of methane, ethene, ethyne and their fluoro derivatives are the proton accepting molecules (see figure).

The calculations were carried out using different levels of approximation, up to MP2/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ. To have the deeper insight into the nature of these interactions the Bader theory [4] was applied here.



The F-H^{\cdot}F-C interactions, though weak, exhibit the same characteristics as conventional hydrogen bridges since there are different correlations between geometrical, topological and energetic parameters. Among different findings we have investigated the influence of hybridization and substitution on the features of H-bonds. The strength of hydrogen bonding decreases in the following order: $F-C(sp^3) \rightarrow F-C(sp^2) \rightarrow F-C(sp)$ and it also decreases if the number of fluorine substituents for accepting molecules increases.

The authors wish to acknowledge Academic Computer Center Cyfronet AGH Kraków for computational facilities.

This work was supported by the State Committee for Scientific Research (KBN No. 3T09A 138 26).

References

- [1] J.L. Alonso, S. Antolinez, S. Blanco, A. Lesarri, J.C. Lopez, & W. Caminati, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 3244-3249.
- [2] I. Hyla-Kryspin, G. Haufe & S. Grimme, Chem. Eur. J., 10 (2004) 3411-3422.
- [3] E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero & E. Molins, J. Chem. Phys., 117, No.12 (2002). 5529-5542.
- [4] R.F.W. Bader, Atoms in molecules. A quantum theory. Oxford Univ. Press: New York, (1990).

THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF trans- PLATINUM(II) COMPLEX WITH DIETHYL (PYRIDIN-4-YL METHYL)PHOSPHATE

<u>Lilianna Chęcińska</u>^a, Urszula Kalinowska^b, Małgorzata Domagała^a and Justyn Ochocki^b

^aDepartament of Crystallography and Crystal Chemistry, University of Lodz Pomorska149/153, 90-236 Łódź

^bDepartment of Bioinorganic Chemistry, Medical University, Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź

Cisplatin (cis-[PtCl₂(NH₃)₂]) is one of the most effective chemotherapeutic agents used against various types of human cancer (testicular, ovarian, bladder, head and neck cancer), but its clinical application is limited by many side effects, e.g. nephrotoxicity, neurotoxicity, myelotoxicity, ototoxicity, hematological toxicity, peripheral neuropathy, anaphylactic and gastrointestinal reactions.

For decades, it was believed that platinum complexes with *trans* geometry were non-active as antitumour agents because transplatin is biologically inactive. However, since the 90s many *trans* platinum complexes have been discovered with significant anti-tumour activity against different tumor cells including these resistant to cisplatin. These results prompt us to synthesize a new *trans* platinum(II) complex with two diethyl (pyridin-4-ylmethyl)phosphates (4-pmOpe) as non-leaving ligands and two chloride atoms.

Single X-ray crystal studies of title compounds $[PtCl_2(4-pmOpe)_2]$ were undertaken to elucidate the coordination sphere of platinum(II) and to describe the intermolecular interactions.



The platinum atom lies on special position on centre of symmetry $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. The molecular structure of compound shows the platinum metal centre in a square plane with the chloride ligands lying *trans* to one another. Analysis of the geometric parameters revealed that the coordination around the phosphorus atom is distorted tetrahedral. In the title structure of *trans*-[PtCl₂(4-pmOpe)₂] a C3–H3^{...}O4^(1-x, 1-y, -z) interaction was found. Moreover, the crystal packing is also stabilizing by stacking interactions between pyridine rings.

PIERWSZY POLIMER KOORDYNACYJNY W GRUPIE SOLI LITOWYCH TRIFOSFANÓW

Wioleta Domańska, Jarosław Chojnacki, Jerzy Pikies

Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

Sole litowe trifosfanów $[(R_2P)_2P]Li$ to grupa związków, których struktura krystaliczna została wyznaczona dla kilku przypadków [1]: $[\eta^2-(^tBu_2P)_2P]Li(THF)_2$ (I), $[\eta^2-(^tBu_2P)_2P]Li(TMEDA)$ (II), $[\eta^2-(^iPr_2P)_2P]Li(THF)_2$ (III), $[\eta^2-t^Bu_2P-P-P(NEt_2)_2]$ Li(THF)₂ (IV).

Przeprowadzone badania nad reaktywnością soli litowych difosfanów R2P- $P(SiMe_3)Li (R= {}^{1}Pr, {}^{1}Pr_2N, Et_2N) z fosfanowymi$ kompleksami platyny $[(R_{3}P)_{2}PtCl_{2}]$ $(R_{3}=Et_{3},$ Et₂Ph, EtPh₂, p-Tol₃) doprowadziły do otrzymania kompleksów fosfanofosfinidenowych tegoż $[(R_{3}P)_{2}Pt(\eta^{2}$ metalu P=PR₂)]. W przypadku użycia soli litowej difosfanu, w której R= Ph oraz związku platyny, gdzie $\vec{R} = Et$ kompleksy te nie powstają a jednym z produktów reakcji jest sól litowa trifosfanu $[(Ph_2P)_2P]Li(THF) (V) (Rys.1).$



Rys.1 Struktura cząsteczki [(Ph₂P)₂P]Li(THF) (elipsoidy termiczne =50%, pominięto atomy wodoru)

Zasadniczą różnicą pomiędzy otrzymanym związkiem (V) a znanymi wcześniej solami litowymi trifosfanów jest ich budowa cząsteczkowa (schemat poniżej). Związek (V) posiada budowę polimeryczną (A), podczas gdy otrzymane wcześniej związki są monomerami (B).



W obu przypadkach atom Li jest czterokrotnie koordynowany. W związkach (I), (II), (III) i (IV) atom Li jest związany z dwoma terminalnymi atomami fosforu i dwiema cząsteczkami THF. Natomiast w związku (V) atom Li również koordynuje do dwóch terminalnych atomów fosforu, ale już tylko do jednej cząsteczki THF, oraz dodatkowo wiąże się ze środkowym atomem fosforu sąsiedniego trifosfanu.

Literatura

[1] I. Kovacs, H. Krautscheid, E. Matern, E. Sattler, G. Fritz, W. Hönle, H. Borrmann, H.G. von Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem., 1996, 622, 1564.

$\label{eq:source} \begin{array}{l} NOWE\ TIOLANOSODANY \\ [(Bu^tO)_3SiS]_2Na^{(\cdot)}\cdot^{(+)}Na(DME)_2\ i\ \{[(Am^tO)_3SiS]_2Na^{(\cdot)}\cdot^{(+)}Na(H_2O)_2\}_2 \end{array}$

Anna Ciborska, Elżbieta Jesionka, Jarosław Chojnacki, Wiesław Wojnowski

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, ul. G. Narutowicza 11/12 80-952 Gdańsk, email: anbuch@wp.pl

Od wielu lat w Katedrze Chemii Nieorganicznej w zespole profesora Wojnowskiego prowadzone są badania nad chemią związków krzemosiarkowych [1,2]. Obecnie przedstawiamy wyniki badań strukturalnych dwóch nowych związków $[(Bu^tO)_3SiS]_2Na^{(-)})^{(+)}Na(DME)_2$ (1) i { $[(Am^tO)_3SiS]_2Na^{(-)})^{(+)}Na(H_2O)_2$ (2) których budowa sugeruje, iż mamy do czynienia z tiolanosodanami [3] (Am^tO = 2-metylo-2-oksybutan), bowiem rentgenowska analiza strukturalna monokryształów wykazała, że w obu związkach występuje kompleksowy anion i kompleksowy kation.

W przypadku związku (1) kompleksowy anion zawiera atom metalu koordynowany dwoma ligandami silanotiolanowymi oraz kation złożony z jonu metalu otoczony dwiema cząsteczkami DME (1,2-dimetoksyetan).



Rys.1 Struktura cząsteczkowa [(Bu^tO)₃SiS]₂Na⁽⁻⁾.⁽⁺⁾Na(DME)₂ (1)

Związek (2) tworzy układ oligomeryczny zawierający cztery jednostki RSNa. Atom sodu Na1 koordynowany jest poprzez dwa atomy siarki S1 i S2 oraz dwa atomy tlenu O1 i O4 z dwóch grup silanotiolanowych tworząc fragment, który można traktować jako kompleksowy anion, podobnie jak w związku (1). Natomiast kation sodu Na2 otoczony jest dwiema cząsteczkami wody oraz dodatkowo związany jest z jednym atomem sodu Na1 kompleksowego anionu poprzez atom tlenu mostkującej cząsteczki wody i z atomem siarki drugiego anionu kompleksowego.



Rys.2 Struktura cząsteczkowa {[(Am^tO)₃SiS]₂Na⁽⁻⁾.⁽⁺⁾Na(H₂O)₂}₂ (2)

Warto zauważyć, że są to rzadkie przykłady kompleksowych związków krzemosiarkowych, w których ligand tri-*tert*-alkoksysilanotiolanowy jest czynnikiem formującym strukturę takich kompleksowych anionów.

Literatura:

[1] W. Wojnowski, M. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering, Z. anorg. allg. Chem., 530 (1985) 79

[2] W. Wojnowski, K. Peters, E-M Peters, H. G. von Schnering, Z. Kristallogr. 174 (1986) 297

[3] M. Kloskowska, Rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2005

KRYSTALIZACJA ZWIĄZKÓW CHROMIANOWYCH I DICHROMIANOWYCH Z UKŁADU [Ni(II)–(4-MeHIm)–CrO₄]

M. Daszkiewicz,^a W. Bronowska,^b M. Cieślak-Golonka^a

^a Wydziałowy Zakład Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej, Politechnika Wrocławska ul. Smoluchowskiego 23, 50-372 Wrocław ^b Instytut Fizyki, Politechnika Wrocławska

Badania nad możliwościami koordynacyjnymi oksyanionów Cr(VI) mają znaczenie dla lepszego zrozumienia procesów toksyczności chromu. Analizując dane zdeponowane w bazie krystalograficznej CSD [1] należy stwierdzić zbyt małą ich liczbę potrzebną do analizy preferencji koordynacyjnych oksyanionów Cr(VI). W celu poszerzenia tej wiedzy, podjęte zostały badania m.in. w układzie [Ni(II)–4-MeHIm–Cr(VI)] (MeHIm=metyloimidazol), które doprowadziły do powstania trzech związków w postaci krystalicznej. Związki otrzymano z trzech różnych stosunków molowych reagentów:

a) $1:3:1 - [Ni(5-MeHIm)_6]CrO_4:7H_2O(1) \text{ oraz } [Ni(5-MeHIm)_3(H_2O)_2(OCrO_3)](2),$

b) $1:2:1 \text{ oraz } 1:1:1 - [Ni(5-MeHIm)_4(H_2O)_2][Ni(5-MeHIm)_4(OCr_2O_6)_2] (3).$



Rys. 1. Perspektywiczny rzut komórki elementarnej [Ni(5-MeHIm)₆]CrO₄·7H₂O wzdłuż osi b.

Związek 1 krystalizuje w układzie heksagonalnym (grupie przestrzennej R-3): a = 10.346(2) Å, c = 21.488(4) Å. W strukturze [Ni(5-MeHIm)₆]CrO₄·7H₂O można wyróżnić dwa rodzaje warstw: kationową zawierającą $[Ni(5-MeHIm)_6]^{2+}$ oraz anionowa z nieskordynowanym chromianem i cząsteczkami wody, z którymi tworzy bogatą sieć wiązań wodorowych. Duże wartości drgań parametrów termicznych atomów tlenu, pochodzących od tłumaczą metastabilny wody, tego związku, charakter który w atmosferze powietrza w temperaturze pokojowej ulega dehydratacji.

Rys. 2. Wiązania wodorowe w [Ni(5-MeHIm)₃(H₂O)₂(OCrO₃)].

Związek 2 krystalizuje w układzie trójskośnym, grupie przestrzennej P-1: a = 9.908(2) Å, b = 9.977(2)Å, c = 10.759(2) Å, $\alpha = 106.03(3)^{\circ}$, $\beta = 100.68(3)^\circ, \gamma = 95.24(3)^\circ.$ Kompleks ten zawiera monodentatnie skoordynowany anion chromianowy, który tworzy zewnatrz- i wewnatrzczasteczkowe wiązania wodorowe z cząsteczkami wody (Rys 2). Wiązania te układają oryginalną się W strukturę "sześciennego pudełka".



Rys. 3. Wiązania wodorowe w [Ni(5-MeHIm)₃(H₂O)₂(OCrO₃)].

Związek 3 krystalizuje w układzie trójskośnym, niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej (P1) z parametrami: a = 9.528(2) Å, b = 9.906(2) Å, c = 14.492(3) Å, $\alpha =$ 97.06(3)°, $\beta = 104.45(3)$ °, $\gamma =$ 113.35(3)°. Część kationowa i anionowa związku posiadają taki sam chromofor [trans-NiN₄O₂]. Jest to pierwszy przykład związku, który dwa monodentatnie zawiera skoordynowane aniony dichromianowe, nietworzące łańcucha polimerycznego, ani układu pierścieniowego.

Podziękowania

Autorzy wyrażają wdzięczność Ministerstwu Nauki i Informatyzacji za udzielone wsparcie finansowe (Nr grantu 4 T09A 043 24).

Literatura

[1] F.H. Allen, Acta Cryst., B58 (2002) 380; Cambridge Structural Database.

PORÓWNANIE STRUKTUR KRYSZTAŁÓW POCHODNYCH (1,3)-TIAZOLIDYNY

Małgorzata Domagała, Sławomir J. Grabowski

Zakład Krystalografii i Krystalochemii, Uniwersytet Łódzki Pomorska 149/153, 90-236 Łódź, email: mdomagala@uni.lodz.pl

Prezentowane pochodne 1,3-tiazolidyny stanowią grupę związków otrzymanych w [2+3]-dipolarnej cykloaddycji z ylidów azometinowych generowanych przez termiczne otwarcie pierścienia azirydynowego w obecności tioketonu [1]. Tego typu reakcje nabrały nowego znaczenia, kiedy to w drugiej połowie lat 90-tych ubiegłego wieku ukazała się praca zespołu angielskiego wskazującą na możliwości syntezy centralnej jednostki struktury antybiotyków z grupy karbapenamu i karbapenemu przy użyciu ylidów azometinowych jako reaktywnych związków przejściowych [2,3]. Dzięki swej aktywności biologicznej (1,3)-tiazolidyny używane są do syntez antybiotyków i leków uodparniających [4,5] oraz jako cenne substraty do otrzymywania bardziej złożonych struktur [6,7].



3-metylo-2,4-difenylo-(1,3)-tiazolidyna-5-spiro-2'-adamantan

Charakterystyczną cechą tych cząsteczek jest tworzenie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych typu C-H...S i C-H...N. Występowanie takich podstawników jak grupy karboksylowe czy fenylowe prowadzi do stabilizacji struktury krystalicznej międzycząsteczkowymi wiązaniami typu C-H...O i C-H... π .

Przedstawione badania są częściowo finansowane przez KBN (projekt nr 3 T09A 138 26). Autorzy składają podziękowania panu prof. dr hab. Grzegorzowi Mlostoniowi z Uniwersytetu Łódzkiego za przekazanie związków do badań strukturalnych.

Literatura

- [1] G. Mlostoń, Z. Skrzypek, Bull. Soc. Chem. Belg., 99 (1990) 167.
- [2] D. Planchenault, R. Wisedale, T. GallagherN. J. Hales, J. Org. Chem., 62 (1997) 3438.
- [3] S. R. Martel, D. Planchenault, R. Wisedale, T. GallagherN. J. Hales, Chem. Commun. (1997) 1897.
- [4] J. R Hwu, S. Hakimelahi, A. A Moosavi-Movahedi & S.-C. Tsay, Chem. Eur. J. 5 (1999) 2705.
- [5] N. Pellegrini, B. Refouvelet, G. Crini, O. Blacque, M. M. Kubicki & J.-F. Robert, *Chem. Pharm. Bull.* 47 (1999) 950.
- [6] G. Bringmann, D. Feineis, W. Saeb, Ch. Hesselmann, E.-M. Peters & K. Peters, Z. Naturforsch. Teil B, 55 (2000) 208.
- [7] M.-J. Jin & S.-H. Kim, Bull. Korean Chem. Soc., 23 (2002) 509.

HETEROLEPTYCZNE POLIMERY KOORDYNACYJNE Cu(I)

Krzysztof Drabent i Zbigniew Ciunik

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

Ostatnio pokazaliśmy, że w wyniku reakcji pomiędzy $Cu(CH_3CN)_4(ClO_4)$ i funkcjonalizowanym triazolem L1 (Schemat 1) przeprowadzonej w acetonitrylu, w zależności od warunków syntezy, powstają dwa rodzaje dimerów: $\{[Cu_2(L1)_4](ClO_4)_2\} \cdot 2CH_3CN$ (1) i $\{[Cu_2(L1)_4(CH_3CN)_2](ClO_4)_2\} \cdot CH_3CN$ (2) [1]. Wykazaliśmy również, że w trakcie rozpuszczania dimerów następuje ich całkowity rozkład z utworzeniem głównie monomerycznego związku 1:2 z niewielką ilością układu 1:1 (stosunek Cu : L1).



Schemat 1. Użyte w badaniach ligandy.

Z drugiej strony znana jest skłonność jonów miedzi(I) do tworzenia polimerów koordynacyjnych z pirazyną (L2) [2] i 4,4'-bipirydylem (L3) [3]. Dlatego też uznaliśmy za celowe zbadanie produktów reakcji dimerów 1 i 2 z tymi ligandami użytymi jako łączniki pomiędzy centrami metalicznymi.



Rys. 1. Polimer koordynacyjny 3

W wyniku reakcji soli Cu(I) oraz L1 z pirazyną L2 (1:1:1 lub 1:1:2) otrzymano 1D polimer koordynacyjny o wzorze ${}_{\infty}^{1}$ {[Cu₂(L1)₂(L2)(CH₃CN)₂](ClO₄)₂} (3) (rys. 1), w którym mostkowane przez L1 dimery są połączone mostkami L2. Gdy reakcję prowadzono przy nadmiarze L1 (1:2:1) jedynym produktem był dimer 1, a pirazyna nie brała udziału w koordynacji.

W wyniku analogicznej reakcji z udziałem 4,4'bipirydylu L3, otrzymuje się dwa rodzaje kryształów: niewielką ilość żółtych $\frac{1}{\infty}$ {[Cu(L1)(L3)(CH₃CN)](ClO₄)} (4) (rys. 2) oraz przeważającą ilość czerwono-pomarańczowych $\frac{1}{\infty}$ {[Cu(L1)₂(L3)](ClO₄)} (5) (rys. 3). Oba związki są jednowymiarowymi polimerami o strukturze *zig-zag*. Cechą wspólną obu polimerów jest brak zachowania dimerycznej podjednostki, obserwowanej w związkach 1, 2 i 3. W obu związkach jony miedzi(I) wykazują strukturę zaburzonego tetraedru, a różnią się jedynie otoczeniem koordynacyjnym. W polimerze 4 jon Cu(I) jest skoordynowany monodentnie do jednego ligania triazolowego L1, dwóch mostkujących cząsteczek bipirydylu L3, a czwarte miejsce koordynacji uzupełnia cząsteczka acetonitrylu.



Rys. 2. Polimer koordynacyjny 4.

W związku 5 cząsteczka acetonitrylu została zastąpiona przez drugą monodentnie skoordynowaną molekułę ligania triazolowego L1.



Rys. 3. Polimer koordynacyjny 5.

Literatura

- [1] K. Drabent, Z. Ciunik, P.J. Chmielewski, Eur. J. Inorg. Chem., 2003, 1548-1554.
- [2] S. Kitagawa, M. Munakata, T. Tanimura, Inorg. Chem., 1992, 31, 1714-1717.
- [3] S. A. Barnett, N. R. Champness, Coord. Chem. Rev., 2003, 246, 145-168.

CZYNNIKI TEMPERATUROWE I DRGANIA TERMICZNE W KRYSZTAŁACH I CIECZACH

Henryk Drozdowski

Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Umultowska 85, 61-614 Poznań, E-mail:riemann@amu.edu.pl

Zasadniczym celem niniejszej pracy jest ustalenie współzależności ruchu cieplnego między różnymi parami atomów w molekule 1,4-dimetylobenzenu $C_6H_4(CH_3)_2$. Wyodrębniono wyrażenie opisujące średnie wychylenia z położeń równowagowych atomów w badanym układzie molekularnym. Zainteresowanie ruchem cieplnym atomów w rentgenowskiej analizie strukturalnej [1,2] wynika stąd, że ruch ten, towarzysząc nieodłącznie obserwowanym strukturom, istotnie wpływa na położenia atomów. Wartości średniego wychylenia z położenia równowagowego stanowią 5-10% odległości najbliższych atomów w temperaturze otoczenia [3]. Drgania cieplne atomów powodują zmniejszanie się wartości atomowych czynników rozpraszania, a w konsekwencji osłabienie natężenia promieniowania rozproszonego.

Wpływ ruchu cieplnego atomów na dyfrakcję promieni rentgenowskich w kryształach analizuje się zwykle stosując pierwsze przybliżenie Borna oraz przybliżenie statyczne [4]. Przybliżenie Borna pozwala ująć zjawisko rozpraszania promieniowania w kinematycznym modelu dyfrakcji promieni rentgenowskich. Zakłada się więc w przypadku małych kryształów brak silnego oddziaływania między promieniowaniem padającym a rozproszonym. Uzasadnienie przybliżenia statycznego wynika z faktu, że energia oddziaływania układu atomów w ruchu cieplnym z promieniowaniem rentgenowskim jest znikomo mała w porównaniu do energii samego promieniowania. Długość fali promieniomania rentgenowskiego pozostaje więc w trakcie rozpraszania praktycznie niezmieniona. Cząstkowym obrazem kryształu w sensie przybliżenia statycznego jest funkcja rozkładu par atomowych, niezależna od czasu. Wynikiem eksperymentu dyfrakcyjnego przy zastosowaniu obu przybliżeń jest obraz kryształu uśredniony po czasie w efekcie nałożenia się wielu cząstkowych obrazów "migawkowych".

Badania ciekłego bicykloheksylu w temperaturach 293K i 363K [5] wykazały, że uśrednione najmniejsze odległości wewnątrzmolekularne $C_1 - C_2$, $C_1 - C_3$, $C_1 - C_4$ (dla ΔT =70K) zmniejszają się o wartość 0.03Å. Ponieważ dopuszczalne odchylenie od wartości średnich międzyatomowych odległości zachodzi najczęściej w przedziale od ±0.01 do ± 0.03Å [6] w niniejszej pracy obliczono funkcję interferencyjną badanej molekuły i(S) 1,4-dimetylobenzenu C₆H₄(CH₃)₂ i porównano ją z krzywą eksperymentalną. Wykorzystano to do sprawdzenia poprawności przyjętych założeń w proponowanym modelu strukturalnym. Natężenie rozproszonego promieniowania X na 1,4-dimetylobenzenie wyznaczono z zastosowaniem molibdenowej linii MoK_α (λ =0.71069Å) w zakresie kątowym 3°≤Θ≤60°.

Autor po raz pierwszy wprowadził do zmodyfikowanej funkcji Debye'a (która opisuje natężenie rozproszonego promieniowania rentgenowskiego przez pojedynczą molekułę) empiryczną formułę Mastryukowa i Cyvina [7] do wyznaczania średnich

A-24

amplitud drgań różnych par atomów \overline{u}_{ij} badanej molekuły. Wówczas wykładnicza funkcja tłumienia o postaci : $exp\left(-\frac{\overline{u}_{ij}}{2}S^2\right)$ /S oznacza wartość wektora falowego/ jest czynnikiem temperaturowym [8]. Funkcja ta uwzględnia fakt, że w obrębie n-atomowej molekuły atomy nie są ściśle w spoczynku, lecz drgają względem siebie. Na rysunku 1 przedstawiono graficznie wartości czynników temperaturowych, które zostały uwzględnione w analizie oddziaływań wewnątrzmolekularnych między parami atomów węgla w badanym związku. Zmodyfikowana funkcja Debye'a:

$$i_{m}(S)\left[\sum_{js}^{n}\sum_{i\neq j}^{n}f_{i}f_{j}\exp\left(-\frac{\overline{u}_{ij}}{2}S^{2}\right)\frac{\sin\left(S\overline{r}_{ij}\right)}{S\overline{r}_{ij}}\right]\left[\sum_{j}^{n}f_{j}(S)\right]^{-2}$$

uwzględnia więc ruch cieplny atomów węgla w molekule 1,4-dimetylobenzenu. W równaniu tym f_i i f_j są atomowymi czynnikami rozpraszania i-tego oraz j-tego atomu, natomiast \bar{r}_{ij} są międzyjądrowymi odległościami w molekule.



Rys. 1. Czynniki temperaturowe dla następujących par atomów C-C i C...C w molekule 1,4-dimetylobenzenu dla \bar{r}_{ij} równego : a – 1.40Å, b – 1.54Å, c – 2.40Å, d – 2.55Å, e – 2.79Å, f – 3.85Å, g – 4.43Å, h – 5.87Å.

Literatura

- [1] T. Mohri, S. Tahizana, J. Phys.: Condens. Matt., 5 (1993) 1473.
- [2] J.M. Sacher, J.P. Stach, Phys. Rev., B44 (1991) 5411.
- [3] B.E. Warren, X-Ray diffraction, Addison-Wesley, Massachusetts 1969.
- [4] L. van Hove, Phys. Rev., 95 (1954) 249.
- [5] H. Drozdowski, Appl. Crystall. Proc. of the XIX Confer., Kraków, Poland (2003) 373, World Scientif., New Jersey.
- [6] H. Drozdowski, Acta Phys. Slov., 54 (5) (2004) 447.
- [7] V.S. Mastryukov, S.J. Cyvin, J. Mol. Struct., 29 (1975) 15.
- [8] H. Drozdowski, Chem. Phys. Lett., 351 (1-2) (2002) 53.

STRUKTURA POCHODNYCH 4-OKSO-8-ARYLO-TETRAHYDROIMIDAZO[2,1-*c*] [1,2,4]TRIAZYNY

Krzysztof Sztanke*, Izabela Dybała, Anna E. Kozioł

Wydział Chemii UMCS, Lublin; * Wydział Farmacji AM, Lublin

Centralny układ guanidyny związku A może występować w dwóch formach, *a* i *b*, natomiast reakcjom cyklizacji powinna ulegać forma *a* tego związku. Badania strukturalne wykazały, że produktami reakcji kondensacji A z estrami dietylowymi kwasów fumarowego (B) i ketomalonowego (C) są związki I i II, posiadające układ imidazo[2,1-c] [1,2,4] triazyny.





Związek **II**, ze względu na swoją budowę chemiczną, nie może tworzyć silnych wiązań wodorowych w krysztale, natomiast **I** w fazie stałej wykazuje dość rzadki motyw asocjacji

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL EVALUATION OF N-H...O HYDROGEN BONDS IN ALKYLAMINE OXALATE CRYSTALS

Krzysztof Ejsmont and Jacek Zaleski

Instytut Chemii, Universytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole

Design of new materials possessing interesting structure and properties has become an important area in organic crystal engineering. This strategy is based on existence the hydrogen bond interactions between molecules in crystals.¹ Carboxylic acids generally interact through intermolecular hydrogen-bonding to form dimeric entities while the dicaboxylic acids usually form the linear chains. The hydrogen bonds in these species are highly directive, therefore carboxylic acids have been extensively used as building blocks for the construction of hydrogen-bonded supramolecular structures. This is the reason why carboxylic acids has been recently used as new building block in crystal engineering.² It is well established that N-H...O hydrogen bonds are strong and play an important role in determining the crystal packing and stabilization of molecular complexes.³

Due to this development we are interested in studying the hydrogen-bonded supramolecular systems of oxalic acid and alkylamines. Oxalates of *t*-butylamine, *n*-ethylamine, *n*-diethylamine and *n*-ethyldimethylamine has been obtained and characterized by X-ray diffraction method and quantum-mechanical calculations. An examination of the crystal structure of these compounds indicated two distinct types of hydrogen bond patterns, involving linear chains of hydrogen bonded monohydrogen oxalate anions and isolated oxalate anions surrounded by the monoprotonated *t*-butylamine cations. In the first type of packing the linear chain of anions interact on either side with the amine molecules through N-H...O or C-H...O hydrogen bonds. The quantum-mechanical calculations were performed to optimize geometries of complexes linked by N-H...O using the Gaussian 98 suite of programs.⁴

The results of our experimental and theoretical analyses of N-H...O hydrogen bonds in supramolecular systems containing oxalic acid and alkyloamines will be presented and discussed.

¹ G. R. Desiraju, Acc. Chem. Res. 2002, 35, 565-573.

² P. Rodrigez-Caumatzi, O.I. Arillo-Flores, M. I. Bernal-Uruchutru and H. Höpfl, 2005, 5, 167-175; V. Runangpornvisuti, J. Mol. Struct. (Theochem) 2004, 686, 47-55; R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C.N.R. Rao, J. Mol. Struct. 2002, 608, 123-133.

³ R. Vargas, J. Garza, R. A. Friesner, H. Stern, B. P. Hay and D.A. Dixon, J. Phys. Chem. A 2001, 105, 4963-4968.

⁴ Gaussian98, Revision A.7, M. J. Frisch *et. al.*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

STRUCTURAL STUDIES OF YELLOW LUPINE LLPR10.2B PROTEIN IN COMPLEX WITH ZEATIN

<u>Fernandes H.</u>, Czyrek W.¹, Pasternak O., Handschuh L., Bujacz G., Sikorski M., Jaskólski M.

Center for Biocrystallographic Research, Poznan, and ¹Technical University of Łódź

PR (pathogenesis-related) proteins of class 10 are small (17 KDa), slightly acidic (pI 5), and cytosolic. The main feature of their three-dimentional structure is a seven-stranded antiparallel β -sheet, surrounding a long C-terminal helix α 3. Between these two structural elements, a large cavity is created [1]. Although the PR-10 proteins are very abundant in the plant kingdom, their physiological role remains unknown. However, recent data indicate that ligand binding could be important for their biological function. It was showed that PR-10 protein from white birch (Betv1) can bind various compounds (including fatty acids, flavonoids and cytokinins) and NMR data indicated that binding occurs in the internal cavity. Crystallographic studies have also showed that Betv1 proteins bind two deoxycholate molecules in the cavity.

The present study of the yellow lupine LIPR-10.2B protein in complex with a plant hormone – zeatin is another example for the capability of PR-10 protein to bind ligands. This kind of ligand binding has been already reported for a plant cytokinin-specific binding protein (CSBP) [2], and recently the structure of another PR-10 protein (LIPR-10.2F) has been solved in complex with a synthetic cytokinin. The present crystal structure has been solved by molecular-replacement using X-ray diffraction data extended to 1.4 Å resolution (Figure 1). The structure reveals that a single LIPR-10.2B molecule is capable of binding four zeatin ligands.



Figure 1: Overall fold of the LlPR-10.2B protein (left). On the right the same view without C-terminal to show the ligand location clearly.

Three of the zeatin molecules are located in the binding cavity and one zeatin molecule is shared by two symmetry-related protein chains. The ligand molecules could be unambiguously modeled since the corresponding electron density was of excellent quality.

References

J. Biesiadka, G. Bujacz, M. M. Sikorski, M. Jaskolski, J. Mol. Biol. 319(5), 1223-34 (2002)
G. D. Bujacz, O. Pasternak, Y. Fujimoto, Y. Hashimoto, M. M. Sikorski, M. Jaskolski, Acta Cryst. D59, 522-525 (2003)

STRUKTURA KRYSTALICZNA WYBRANYCH POŁĄCZEŃ HETEROATOMOWYCH STABILIZOWANYCH OBECNOŚCIĄ LIGANDÓW WYWODZĄCYCH SIĘ Z ALKOHOLI PERFLUOROKUMYLOWYCH

<u>Agnieszka Filipczak</u>^a, Michał Wieczorek^b, Józef Drabowicz^{b,c}, Tomasz Girek^b, Marian Mikołajczyk^c

^a Instytut Podstaw Chemii Żywności, Politechnika Łódzka, ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź;

^b Instytut Chemii i Ochrony Środowiska, Akademia im. Jana Długosza, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa;

^c Centrum Badań Molekularnych i makromolekularnych, Polska Akademia Nauk, ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź.

Połączenia heteroamtomowe o liczbie koordynacyjnej 5 (wliczając wolną parę elektronową jako jeden z ligandów) stanowią interesującą grupę struktur organicznych dla których należy spodziewać się geomatrii dwupiramidy trygonalnej. Tego typu geometria prowadzi do pojawienia się chiralności cząsteczkowej w przypadku struktur zawierających symetryczny dwuzębny ligand wywodzący się z alkoholu kumylowego lub jego perfluorowego analogu. Poszukując nowych modelowych struktur opracowane zostały procedury syntezy dwóch nowych połączeń tego typu w których wspólnym elementem strukturalnym stabilizującym powstające struktury jest dwuzębny ligand wywodzący się z alkoholi: perfluorokumylowego i jego, podstawionego w pozycji para grupą *t*-butylową, analogu.



 $\begin{array}{l} (P2_1/c; \ a=\!14.1160(10), \ b=\!18.5790(10), \ c=\!18.8860(10), \\ \beta=\!107.570(10); \ V=\!4722.0(5); \ Z=\!4) \end{array}$

W części niezależnej komórki elementarnej związku 1 znajduje się cząsteczka sulfotlenku oraz jeden kation tetra-n-butyloamoniowy. Sulfotlenek zbudowany jest z dwóch części: A i B połaczonych ze soba atomem siarki, ładunek znajduje się na tlenie O1A. Hydroksylowy atom tlenu O1B jest donorem silnego wiązania O-H^{...}O do atomu O1A. Z kolei atom C6A pierścienia fenylowego jest donorem jednego krótkiego kontaktu typu C-H^{...}O, którego akceptorem jest sulfinylowy atom tlenu. Atom siarki oddalony jest od średniej płaszczyzny pierścieni fenylowych A i B o -0.030(1)Å

i 0.031(1)Å. Pierścienie fenylowe znajdują się w stosunku do siebie prawie pod kątem prostym.

A-28

Cząsteczka związku 2 zbudowana jest z dwóch części: A i B połączonych ze sobą atomem selenu. Średnie płaszczyzny utworzone przez oba pierścienie pięcioczłonowe tworzą kąt $66.26(12)^{\circ}$, natomiast kat pomiędzy pierścieniami fenylowymi wynosi 69.14(16)°. Skróceniu uległy wiązania: O1-C7 oraz wiązania C1-C2. Taką samą sytuację obserwuje się w związku o podobnej budowie cyklicznej, w którym dwa pierścienie pięcio- i sześcioczłonowy połączone zostały przez atom siarki¹. Obliczone dla pierścieni pięcioczłonowych wartości parametrów asymetrii ΔCs i ΔC_2



 $\begin{array}{l} (P2_1/c;\ a=\!8.008(3),\ b=\!19.206(9),\ c=\!13.387(8),\\ \beta=\!102.70(4);\ V=\!2008.8(17);\ Z=\!4) \end{array}$

wskazują, że przyjmują one konformację koperty. Konformację określono na podstawie różnicy pomiędzy min/ ΔC_2 / - min/ ΔC_s /, która jest większa od 5 i wynosi odpowiednio dla pierścieni A i B wartości 6.5 i 6.6. Najlepsza płaszczyzna symetrii pierścieni przechodzi przez atom O1, zaś najlepsza oś dwukrotna przez atom C2.

¹ [J.Am.Chem.Soc.,1974,96,6735-6737]

ONE-DIMENSIONAL POLYMORPHS OF CHLOROTRIMETHYLSILANE. NEW HIGH-PRESSURE PHASE

Roman Gajda, Kamil Dziubek, Andrzej Katrusiak

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, ul. Grunwaldzka 6, 60-780, Poznań, Poland. E-mail: katran@amu.edu.pl

At normal conditions chlorotrimethylsilane is a liquid, which solidifying at 215 K (melting point). The crystals of (CH₃)₃SiCl have been obtained and measured by Bushmann et al. at low temperature [1], but no high-pressure research have been done. In our laboratory the single crystal of (CH₃)₃SiCl was grown *in-situ* in a diamondanvil cell (DAC) of a modified Merril & Bassett design. The structures of the pressurefrozen (CH₃)₃SiCl crystals have been determined at 0.23, 0.30, and 0.58 GPa. It occurred that although the dimensions of low temperature and high pressure unit cells are very similar, the crystallographic system of the high-pressure phase is different than at low temperature. At low temperature the crystal freezes in the monoclinic space group $P2_1/m$, whereas at high pressures the crystal is orthorhombic, space group $Pmn2_1$. This new high-pressure structure has been denoted as phase β and the low temperature structure obtained by Bushmann et al. [1] will be referred to as phase α . The main difference between structures α and β is that every second row of molecules, as schematically shown in Fig. 1, is rotated upside down. Owing to the specific symmetry of the molecule this can be achieved by rotating the molecule by 60° about the Si–Cl bond direction.

An intriguing feature of the polymorphs is that no short Cl…Cl contacts exist neither in the low-temperature nor pressure-frozen structures of chlorotrimethylsilane, which may imply that the halogen…halogen interactions are not energetically favoured in comparison with van der Waals forces.



Figure 1. Schematic representation of (a) phase α ; and (b) phase β . The molecules are shown approximately along the Si-Cl bond and the sticks represent the methyl groups.

References

[1] J. Bushmann, D. Lentz, P. Luger, M. Röttger, Acta Cryst. C., 56 (2000) 121-122.

BADANIA STRUKTURALNE HEPTAMOLIBDENIANU P - FENYLODIAMONIOWEGO

B. Gaweł, W. Łasocha

Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Polimolibdeniany są badane z racji ich szerokiego zastosowania w praktyce. Są stosowane między innymi jako katalizatory, pochłaniacze gazu, środki przeciwdziałające korozji, oraz pigmenty. Dodatkową zaletą tych związków jest ich stosunkowo mała toksyczność, dlatego są często brane pod uwagę jako potencjalne środki mogące zastępować dotychczas stosowane bardziej toksyczne substancje.

Dotychczas udało się wyznaczyć bardzo wiele struktur polimolibdenianów, jednak przykładów badań heptamolibdenianów jest stosunkowo niewiele. Struktura omawianego związku została wyznaczona w oparciu o dane monokrystaliczne uzyskane na dyfraktometrze Bruker-Nonius Kappa CCD z zastosowaniem pakietu WinGX [1, 2].



Rys. 1. Polianion $[Mo_7O_{24}]^{6-}$.

Literatura:

- [1] L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst. 1999, 32, 837 838
- [2] L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst. 1997, 30, 565
- [3] F.H. Allen, Acta crystallogr. 2002, B58, 380

Dane krystalograficzne: a = 20.3460(4), b = 18.2020(3), c = 25.3820(7), α = 90.0, β = 90.744(1), γ = 90. Układ jednoskośny, Grupa przestrzenna C2/m(12). Współczynniki rozbieżności: R=0.0574, wR2=0.1824, S=1.027. W strukturze krystalicznej wystepują izolowane jony Mo₇O₂₄⁻⁶ (rys. 1), molekuły wody, oraz dwukrotnie sprotonwane oraz nie sprotowane molekuły dianiliny.
CZY PLANARNOŚĆ 3-AMINOTIOSEMIKARBAZONÓW 2-PIRYDYNOFORMAMIDÓW WARUNKUJE ICH TUBERKULOSTATYCZNĄ AKTYWNOŚĆ?

Jolanta Gołka, Andrzej Olczak, Krystyna Kozłowska i Marek Główka

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologiczne Politechniki Łodzkiej, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Ze względu na obserwowany w ostatnich latach wzrost zachorowań na gruźlicę, wywołany pojawieniem się lekoodporności szczepów *Mycobacterium tuberculosis*, poszukiwania nowych tuberkulostatyków maja ciągle duże znaczenie.

Działania tuberkulostatyczne przejawiają między innymi 3-aminotiosemikarbazony 2pirydynoformamidów otrzymane w zespole prof. Henryka Foksa (Akademia Medyczna w Gdańsku), których strukturę krystaliczna i molekularną określiliśmy metodami dyfrakcyjnymi.

Nasze rentgenograficzne badania strukturalne kilku związków (9 niezaleznych cząsteczek) należących do wymienionej klasy połaczeń wykazały istnienie wielu interesujących prawidłowości w ich strukturze molekularnej. Najwazniejsza z nich dotyczy planarności całego układu 3-aminotiosemikarbazono-2-pirydynoformamidowego, dzięki wewnątrzcząsteczkowym wiązaniom wodorowym.



W rezultacie cząsteczka przypomina akrydynę i jej biologicznie aktywne pochodne, co sugeruje sposób oddziaływania badanych związków z potencjalnym receptorem oraz wskazuje na kierunki modyfikacji w poszukiwaniu bardziej aktywnych pochodnych.

W zgodzie z naszą hipoteza są następujące spostrzeżenia:

- a) zamiana atomu azotu w pozycji *orto* pierścienia aromatycznego na CH lub jakiekolwiek podstawienie w tej pozycji powoduje brak koplanarności na poziomie molekularnym i zanik właściwości tuberkulostatycznych;
- b) taki sam skutek ma brak atomu wodoru przy atomie N(3) lub obecność podstawnika innego podstawnika, oraz
- c) brak ładunku (-) ma atomie siarki (lub jej zamiana na atom tlenu występujący wyłącznie w grupie karbonylowej).

CRYSTAL STRUCTURE OF HEXAQUA MAGNESIUM(II) PYRAZINE-2,3,5,6-TETRACARBOXYLATE DIHYDRATE

Michał Gryz, Wojciech Starosta and Janusz Leciejewicz

Institute of Nuclear Chemistry and Technology, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa

Triclinic unit cell [space group P1(bar)] of the title compound contains two hexaqua magnesium(II) cations,one fully deprotonated pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylate (2,3,5,6-PZTC) anion with its geometrical centre situated at the inversion centre and four solvation water molecules. The magnesium(II) ion is sorrouded by six water molecules with their oxygen atoms located at the apices of a fairly regular octahedron. Mg-O bond distances range from 2.036(1) to 2.115(1)Å (mean 2.065Å). The pyrazine ring of the anion is planar (r.m.s. 0.0001 Å), the carboxylate groups are inclined to the pyrazine ring by 22.8° and 99.1°. A three - dimensional network of hydrogen bonds is operating between the coordinated water molecules and carboxylate oxygen atoms.



BADANIA RENTGENOGRAFICZNE TETRAPEROKSO MOLIBDENIAN(VI) SODU Na₂[M₀(O₂)₄]·4H₂O METODĄ DYFRAKCJI MONOKRYSZTAŁÓW ORAZ METODĄ DYFRAKTOMETRII PROSZKOWEJ

M. Grzywa, W. Nitek, W. Łasocha

Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Perokso związki pierwiastków przejściowych są przedmiotem intensywnych badań od początku XIX wieku. Najlepiej scharakteryzowanymi i najwcześniej poznanymi perokso kompleksami są związki chromu(VI), molibdenu(VI) i wolframu(VI). Związki te są interesujące i ważne ze względu na ich możliwości aplikacyjne. Stosowane są między innymi w reakcjach utleniania I° alkoholi do aldehydów i II° alkoholi do ketonów, epoksydów do dioksoetanów, sulfidów do sulfotlenków i sulfotlenków do sulfonów, [1]. Ponadto są doskonałym źródłem tlenu singletowego [2] stosowanego w fotodynamicznej terapii nowotworowej [3].

Przedmiotem badań rentgenograficznych był nietrwały w temperaturze pokojowej monomolibdenian(VI) sodu z wbudowanymi grupami nadtlenowymi. W ramach prezentowanej pracy przedstawione zostaną wyniki badań tetraperokso molibdenianu(VI) sodu metodą dyfrakcji monokryształów oraz metodą dyfraktometrii proszkowej. Wyznaczono strukturę krystaliczną Na₂[Mo(O₂)₄]*4H₂O. Obecność grup nadtlenowych potwierdzono badaniami analitycznymi oraz badaniem IR, szybkość rozkładu w temperaturze pokojowej zbadano wykonując pomiary na dyfraktometrze proszkowym.

Tetraperokso molibdenian(VI) sodu Na₂[Mo(O₂)₄]*4H₂O krystalizuje w układzie jednoskośnym. Grupa przestrzenna: P2₁/c, Z = 4. Parametry sieci: a = 9.1120(2) Å, b = 8.6230(1) Å, c = 12.3960(2) Å, β = 93.8150(8)°. Objętość komórki elementarnej wynosi 971.83(3) Å³. Wskaźniki rozbieżności dla I>2 σ (I) wynoszą: R₁ = 0.0233, wR₂ = 0.0649, dla wszystkich refleksów R₁ = 0.0270, wR₂ = 0.0791.



Rys.1 Struktura krystaliczna anionu $[Mo(O_2)_4]^2$.

[1] B. Tamami, H. Yeganeh, European Polymer Journal, 35, (1999) 1445-1450

[2] V. Nardello, J. Marko, G. Vermeersch, J. M. Aubry, Inorg. Chem. 34, (1995), 4950-4957

[3] Fotodynamiczna metoda rozpoznawania i leczenia nowotworów, A. Graczykowa, Dom Wydawniczy Bellona,1999

Praca finansowana przez KBN w latach 2005-2006 (nr 3 T09A 044 28).

NIEPROSTE PROBLEMY W BADANIACH SRTUKTURALNYCH PROSTYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

M. Guzik, W. Łasocha

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Zespół Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej, ul. R. Ingardena 3, 30 - 060, Kraków

Mimo znaczącego postępu, jaki dokonał się w ostatnich latach w dziedzinie dyfraktometrii proszkowej, wyznaczanie struktury krystalicznej z danych proszkowych jest ciągle dla krystalografów sporym wyzwaniem - szczególnie jeśli przedmiot badań stanowi substancja organiczna. W takim przypadku bowiem, oprócz typowych trudności jakimi są: zanikająca intensywność refleksów wraz ze wzrastającym katem 2 - theta, nakładające się refleksy czy uprzywilejowana orientacja krystalitów, poważnym problemem może się stać tzw. dominująca rodzina płaszczyzn (ang. dominant zone problem), czyli znaczna różnica w długości stałych sieciowych. Utrudnień wynikających z występowania tego zjawiska, można oczekiwać już na etapie wskaźnikowania refleksów i wyznaczania parametrów sieciowych. Niejednoznaczne długości periodu(ów) komórki elementarnej nie pozwalają na obliczenie właściwej objętości, a co za tym idzie precyzyjnego wyznaczenia pozycji atomów. Za przykład moga posłużyć trzy struktury krystaliczne związków organicznych: dwie odmiany fazowe 2,4 dibromofenolu oraz sól sodowa p – sulfonofenolu. Wstępna obróbka danych dyfrakcyjnych (pakiet PROSZKI^[1]) pozwoliła na uzyskanie następujących wartości parametrów sieciowych: (zaznaczyć jednak należy, iż wśród wskaźnikowanych refleksów znajdowały się prawie albo wyłącznie refleksy typu h 0 l lub h k 0):

1. $Br_2C_6H_4(OH)$ (faza 1) a = 19.762 b = 4.411 c = 19.282 $\beta = 108.25$,

2. Br₂C₆H₄(OH) (faza 2) a = 15.399 b = 34.494 c = 3.801 $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$,

3. NaSO₃C₆H₄(OH) a = 8.743 b = 35.051 c = 4.982 $\beta = 91.32$.

W celu znalezienie modelu struktury posłużono się programem FOX^[2], pracującym w oparciu o metody globalnej optymalizacji. Mimo wielu testów przeprowadzonych, w każdym przypadku, z uwzględnieniem wielu grup przestrzennych, różnych orientacji osi i różnych typu pozycji atomów, nie udało się otrzymać jednoznacznego rozwiązania. Chcąc ograniczyć czas poszukiwań rozwiązania przeprowadzono oszacowanie objętości molekuły, wykorzystując informacje na temat struktur krystalicznych innych pochodnych fenolu, co następnie pozwoliło wyznaczyć możliwe wartości długości "podejrzanego" periodu i objętość komórki elementarnej.

Dalsze prace polegały na testowaniu rozwiązań dla wyznaczonych 'a priori' parametrów sieciowych i doprowadziły do uzyskania oczekiwanych modeli struktur, które następnie zostały uściślone metodą Rietvelda za pomocą programu Jana 2000^[3] oraz pakietu XRS – 82^[4].

Podany przykład postępowania nie stanowi jednak ogólnego i jedynie słusznego rozwiązania. W celu wyeliminowania problemu dominującej rodziny płaszczyzn można posłużyć się bowiem szeregiem innych, czasem bardziej skomplikowanych zabiegów tj. pomiary gęstości, obliczenia energetyczne w funkcji nieznanego periodu, itp. Metody te będą przedmiotem dalszych prac badawczych.



Rys. 1. Widok struktury $Br_2C_6H_4$ (faza 2) wzdłuż osi c.

Literatura:

- [1] W. Łasocha, K.Lewiński, J. Appl. Cryst., 1994, 27, 437.
- [2] V. Favre Nicolin, R. Cerny, J. Appl. Cryst., 2002, 35, 734.
- [3] V. Petricek, M.Dusek, Jana 2000, *The Crystallographic Computing System, Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha, Czech Republic,* **2000**.
- [4] Ch. Baerlocher, XRS 82, The X ray Rietveld System, Institute f. Kristallographie, ETH, Zurich, Switzerland, 1992.

(R)-(+)- I (S)-(-)-2,3-DIMETOKSY-8-OKSOBERBINA

Andrzej Gzella,^a Anna Froelich^a i Maria Chrzanowska^b

^a Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Akademia Medyczna im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, ^b Wydział Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, e-mail: akgzella@amp.edu.pl

Przedmiotem badań były izomery (*R*)- i (*S*)-2,3-dimetoksy-8-oksoberbiny, (*R*)i (*S*)-1, otrzymane metodą, opisaną przez Chrzanowską i Dreas [1]. Enancjomerycznie czysty związek (*R*)-1 (>99% ee) wykazuje skręcalność właściwą [α]_D +420.1 (c = 0.359, chloroform) i t.t. 169-171° C, zaś związek (*S*)-1 (>99% ee) skręcalność właściwą [α]_D -413.8 (c = 0.359, chloroform) i t.t. 169-172° C. Poszczególne enancjomery *R* i *S* związku 1 posłużyły jako substraty w reakcji redukcji prowadzącej do enancjomerycznie czystych izomerów (*R*)- i (*S*)-*O*-metylobharataminy, alkaloidu protoberberynowego. Biorąc pod uwagę fakt, iż uzyskane dla związków (*R*)- i (*S*)-1 wartości skręcalności właściwej różniły się znacznie od wartości cytowanych w literaturze [2], uznano za celowe potwierdzenie za pomocą analizy rentgenograficznej konfiguracji absolutnej tych związków, określonej wcześniej na podstawie danych spektralnych.



(*R*)- i (*S*)-1



(R)- i (S)-O-metylobharatamina

Literatura

[1] Chrzanowska M. i Dreas A., Tetrahedron: Asymmetry, 2004, 15, 2561.

[2] Warrener R.N., Liu L. i Russel R.A., Chem. Commun., 1997, p. 2173.

STRUKTURY POCHODNYCH IMIDU KWASU 7-OKSABICYKLO-[2.2.1]-HEPT-5-ENO-2,3-DIKARBOKSYLOWEGO

Marta Struga*, Karolina Dudzic, <u>Barbara Hurkała</u>, Bożena Klimek, Anna E. Kozioł

Zakład Krystalografii, Uniwersytet Marii Curie–Skłodowskiej, 20–031 Lublin * Zakład Chemii Medycznej, Akademia Medyczna, 02–007 Warszawa

Epoksydowe pochodne imidów bicyklicznych są obecnie intensywnie badane ze względu na swoje atrakcyjne właściwości farmakologiczne, takie jak zwalczanie nadciśnienia, czy komórek nowotworowych. Ich niewątpliwą zaletą jest duża aktywność fizjologiczna i towarzysząca jej mała toksyczność cytologiczna. Dotychczas w literaturze nie zamieszczono zbyt wielu informacji na temat tej grupy związków. Większość dostępnych prac pochodzi z literatury farmakologicznej.

Prezentowane tu związki (I–V) bada się pod względem aktywności biologicznej.



Spośród zbadanych struktur związek **IV** krystalizuje z dwiema cząsteczkami w części symetrycznie niezależnej. Trzy związki krystalizują w układzie jednoskośnym, jeden **V** w układzie heksagonalnym, a związek **III** w układzie trójskośnym.

Z analizy geometrii cząsteczek wynika, że małe podstawniki alkilowe nie wpływają znacząco na wartości długości wiązań i kątów torsyjnych podstawowego szkieletu, czyli cząsteczki I. We wszystkich cząsteczkach pierścień imidowy wykazuje sztywną strukturę, atomy pierścienia imidowego łącznie z karbonylowymi atomami tlenu leżą niemal w jednej płaszczyźnie. Pierścień heksenowy przyjmuje konformację łódki. Lekka deformacja wynika z hybrydyzacji sp² atomów C5 i C6. Pięcioczłonowe pierścienie, zawierające epoksydowy atom tlenu, mają konformację koperty.

Porównanie sposobu asocjacji analizowanych związków wykazuje bardzo istotne różnice w schemacie oddziaływań fragmentów imidowych, co jest wynikiem obecności różnych podstawników w podstawowym szkielecie cząsteczki.

Dla struktur I i II brak dużych podstawników powoduje możliwość tworzenia centrosymetrycznych dimerów poprzez dwa wiązania wodorowe N–H...O pary fragmentów imidowych.

Transoidowe rozmieszczenie podstawników alkilowych w strukturze **III** sprzyja oddziaływaniu ugrupowania imidowego z fragmentem epoksydowym poprzez trzy wiązania wodorowe, z których jedno jest oddziaływaniem N–H(imid)...O(epoksyd), a dwa pozostałe to oddziaływania C–H...O(karbonyl). Warto podkreślić, że epoksydowy atom tlenu uczestniczy w wiązaniu wodorowym N–H...O tylko w strukturze **III**. W

pozostałych kryształach w wiązaniach tego typu biorą udział jedynie karbonylowe atomy tlenu.







Dimer **III** z trzema wiązaniami wodorowymi



Asocjat łańcuchowy IV i V (dla V A=B)

Większa ilość podstawników położonych *cisoidowo* w cząsteczkach IV i V powoduje, że możliwa jest już tylko asocjacja łańcuchowa imid...imid. W strukturze IV zachodzi ona przez dwa symetrycznie niezależne wiązania N–H...O. W strukturze V – cząsteczki oddziałują za pomocą wiązań typu N–H...O i leżą wokół osi 6_5 (6_1).

Analiza ułożenia cząsteczek w dalszym zasięgu sieci krystalicznej wykazuje, że dla struktur, w których wyróżnić możemy dimery (**I**, **II**, **III**) tworzą się warstwy równoległe do odpowiednich kierunków. Pomiędzy warstwami zawierającymi centrosymetryczne dimery występują słabsze oddziaływania wodorowe typu C–H...O oraz elektrostatyczne O...O oraz O...C.

W strukturze kryształu **IV** łańcuchy również układają się równolegle, tworząc warstwy. W oddziaływaniach biorą udział na przemian atomy N1A...O1B i N1B...O1A. Towarzyszy im wiązanie typu C–H...O pomiędzy atomami C6A i O2A. Pomiędzy warstwami występuje wiązanie wodorowe o gorszej geometrii, w którym uczestniczą atomy epoksydowy O3A oraz imidowy N1A.

Dodatkowo w kryształach I, II i IV ze względu na brak podstawników przy atomach C6 i C7, występuje skumulowanie oddziaływań typu C–H...O pomiędzy atomami węgla C6, C7, C8 a atomem tlenu O1.



Upakowanie w krysztale V

Natomiast dla heksagonalnej struktury V wyróżnia się charakterystyczne spiralne łańcuchy, równoległe do kierunku z. W strukturze kryształu V oprócz klasycznego wiązania N-H...O można zaobserwować towarzyszące oddziaływania C-H...O w łańcuchu pomiedzy atomami O1...C3. O3(epoksyd)...C10 (grupa metinowa z pierścienia heksanowego) oraz wiązania O2...C6A(metyl) i O1...C13(metyl), które wpływają stabilizująco na strukturę sieci heksagonalnej oddziaływania poprzez pomiędzy spiralnymi łańcuchami.

METALLORGANIC 1,1'DI-ALKYL-2THIA[3]FERROCENOPHANES AS FRICTION MODYFIERS

H.P. Janecki, M. Janecka

TU Radom, Chrobrego 27, 26 – 600 Radom, Poland

Brandt and Rauchfuss [1] showed that a disulfide-bridged ferrocene polymer could be formed from a trisulphide-bridged monomeric ferrocene plus a tertiary phosphine. The condensation byproduct is the tertiary phosphine sulfide {so called Disulfide-bridged polymers after ring opening (ROP)} see Fig 1.



Fig. 1. Disulfide-bridged polymers after ring opening (ROP).

ROP involves the abstraction of a sulfide from the ring and could be considered a condensation (or atom abstraction) ROP. Organomonosilyl bridged to the two rings of ferrocene {[1]ferrocenophanes]} has sufficient ring strain (60-80kJ/mol) that thermal ROP at 323 - 353 K yields polymers of high molecular mass (M> 100,000) according [2] see Fig 2.



R,R' = Alkyl, Aryl, or Ferrocenyl

Fig. 2. The thermal ring-opening polymerization of silyl-bridged ferrocene [3].

That seems to be interesting other way of thermal ring-opening polymerization of $\{1,1'di-alkyl-2thia[3]$ ferrocenophanes $\}$ in frictional and thermal DTA tests-conditions. Especially synthesized monothia bridged derivatives of ferrocene gives polymers in testing conditions. The synthesis of 1,1'dialkyl2-thia[3]ferrocenophanes from CP and FeCl₃ was described according our earlier works [3] in the synthetic way. Ferrocene synthesis, Acylation, Reduction with LiAlH₄ and saturation of 1,1'[α -hydroxyalkyl]ferrocene with H₂S in special conditions see Fig 3.

A-37



Fig. 3. Synthesis of 1,3-dialkyl – 2 thia[3]ferrocenophane.

The solution of acetic acid with catalytic amount of H_2SO_4 was saturated with H_2S , after 30 min steering [0,04M] of 1,1' di [α -hydroxyalkyl]ferrocene stepwise was added. After next 30 min the reaction mixture was diluted and cooled with ice. After extraction wit Et2O and washing with Na₂CO₃ the solvent was evaporated and the crude product was cleaned with chromatographic method (Cca 1 X 30 cm; Benzene : Hexane -1:1). The characteristic properties of synthesized ferrocenophanes see Tab. 1

Table 1. The Pro	operties of 1,3-d	ialkyl – 2 thia[3	3]ferrocenophanes.
------------------	-------------------	-------------------	--------------------

No	R	Yield ^{a)}	Мр К	$R_F^{b)}$	Color
XVI	- H	42	408 - 409	0,42	Yellow needle
XVII	- CH3	65	352 - 253	0,48	Yellow needle
XVIII	- C ₂ H ₅	65	340 - 345	0,62	Yellow crystals
XIX	- C ₆ H ₅	58	421 - 422	0,14	Yellow crystals

a) Yield comparing with crude ferrocene ; b) TLC analysis (Hexane)

So prepared ferrocenophanes used in friction tests shows some interesting behavior in friction conditions. The additions of ferrocenophanes change the frictional characteristic of tested oils. We have also found that ferrocenophanes show interesting tribological properties. As results of chemical and physical studies of ferrocenophanes the polymerization process in friction area has also been suggested for these compounds. The results of Auger and XPS Analysis of Brass B 1010 surface are discussed of the light of knowledge concerning the stability of 1-ferrocenylalkyl structures, which are characteristic for both the alcohol and sulphides.

Literature

- [1] Brandt, P.F., Rauchfuss, T.B. J.Am. Chem.soc. 1060.82, 5777,
- [2] Foucher, D.A., Tang, B.Z., Manners, I. J. J.Cherm.Soc. 1992. 114, 5246,
- [3] C. U. Pittman Jr, C. E. Carraher, J. R. Reynolds. Organometallic polymers. Encylopedia Polymer Sci. Eng. 10, 541 (1987),
- [4] Ian Manners Pure Appl. Chem., Vol. 71, No. 8, pp. 1471±1476, 1999.,
- [3] Janecki H.P. PhD Thesis Inst. of Nuclear Chemistry and technology, Warsaw 1988.

2-HETERA[3](1,1')FERROCENOPHANE COMPOUNDS

Hieronim Piotr Janecki

Politechnika Radomska, ul. Chrobrego 27,26-60 Radom

Ferrocene, contains two cyclopentadienyl rings which form a "sandwich" with the central iron atom. Although the presence of the metal atom confers some unusual properties on ferrocene, the cyclopentadienyl rings undergo many reactions typical of aromatic compounds. In particular, ferrocene efficiently undergoes Friedel-Crafts Acylation. The cyclopentadienyl ligand (Cp) is one of the most common ligands in transition metal complex chemistry, after the carbonyl group. The symmetrical 5-carbon ring coordinates to one face of transition metal octahedra, to define an η 5 (pronounced "eta-five") coordination complex. This coordination is characterized as a p-bonding interaction, with the ligand treated as a 6-electron donating anion (C₅H₅-), or a 5-electron donating neutral substituent. Cyclopentadiene can also be treated as a 1-electron donor in a bonding situation known as monohapto. The constant distance equal 33 nm between rings is observed. The bridging of Ferrocene molecule caused molecule deformation. For example 36 nm free side 27 nm bridging side.



Fig. 1 Ferrocene structure.

Free rotation around Z (see fig.1) is stopped [1]. Our work has been directed towards the synthesis of 1,1'-dialkyl-2thia-[3]-ferrocenophanes systems containing sulphur in the ring [2]. We were particularly interesting in exploiting the use of the probability of thermal ring-opening polymerization reactions of mentioned ferrocenophanes. The ability of [3]ferrocenophanes to undergo stoichiometric ringopening reactions could be used to obtain high molecular weight organometallic polymers for special applications. We have prepared and structurally characterized of 1,1'-di-benzyl-2-thia[3]ferrocenophanes-4 1,1'-di-methyl-2the first and thia[3]ferrocenophanes-1 as well [2]. We found a correlation between the structure, and the crystallographically determined properties, and some possibilities of decreasing of wear in testing conditions. The decrease in a being compensated by an increase in the structural distortion of the bridging group. This correlation can be understood in terms of the greater energy cost calculated to be associated with ring tilt in more electron-rich substituted ferrocenophanes.



Fig.2 Example structures of prepared 1,1'-dibenzyl-4 (left side) and 1,1'-dimethyl-2-thia-[3]derivatives –1.

We have also investigated the antiseizure properties of white oil based fluids modified with ferrocenophanes..

Recent studies of bridged ferrocenophanes have shown that the ethyl group promotes the strongest metal-metal interactions of any ligand in the model ferrocenophanes – metal- white oils systems conditions. With this in mind we wished to try and prepare and isolate polyferrocenylene based polymers. However, Organometallics polyferrocenylene sulphides chemistry remains relatively unexplored, due to the difficulties in synthesizing polyferrocenylene sulphides and its alkyl substituted derivatives. So prepared sulphur bridged ferrocenophanes used in friction tests shows some interesting behaviors in friction conditions. The addition of ferrocenophanes change the frictional characteristic of tested oils. We have also found that ferrocenophanes show interesting tribological properties. As a results of chemical and physicochemical studies of ferrocenophanes the polymerizations process in friction area has also been suggested for these compounds. The results of Auger and XPS Analysis of Brass B 1010 surface are discussed of the light of knowledge concerning the stability of 1-ferrocenylalkyl structure, which are characteristic for both the alcohol and sulphide [3].

Literature

[1] M. B. Laing and K. N. Trueblood Acta Cryst. (1965). 19, 373-381,

[2] H.P, Janecki. PhD Thesis Inst. of Nuclear Chemistry and technology, Warsaw (1988),

[3] H.P. Janecki M. Janecka, *Tagung Festkörperanalytik Chemnitz* 25-26 Juni 2001 Kurzreferatenband. G., **B13,s. 147,** (2001)

[4] M. Janecka, H.P. Janecki, *Tagung Festkörperanalytik Chemnitz 25-26 Juni 2001 Kurzreferatenband. G.*, **B12,s. 146**, (2001)

The Author wish to thanks Dr J. Szczerba from Polymer Chemistry Department for HyperChem Support

STRUKTURY KRYSTALICZNYCH KOMPLEKSÓW ALKOHOLU 2,3,4,5,6-PENTAFLUOROBENZYLOWEGO Z WĘGLOWODORAMI AROMATYCZNYMI

W. Jankowski¹, M. Gdaniec^{1*}, T. Połoński²

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań
 ² Wydział Chemii, Politechnika Gdańska, Gdańsk
 *E-mail: magdan@amu.edu.pl

Przy konstruowaniu systemów o z góry zadanych właściwościach i strukturach wykorzystywane są silne i specyficzne oddziaływania kierunkowe. Najczęściej będą to wiązania wodorowe - ze względu na ich kierunkowość i dużą siłę wiązania. Nasze badania koncentrują się natomiast na innym typie oddziaływań, a mianowicie na oddziaływaniu aryl/perfluoroaryl [1]. Ten typ oddziaływań nabiera coraz większego znaczenia przy projektowaniu układów supramolekularnych.

Poprzednio pokazaliśmy współistnienie oddziaływań aryl/perfluoroaryl i wiązań wodorowych w krystalicznych kompleksach fenoli [2,3].

Kontynuując nasze zainteresowanie kompleksami molekularnymi wykazującymi tego typu oddziaływania otrzymaliśmy kompleksy alkoholu 2,3,4,5,6pentafluorobenzylowego **I** z węglowodorami o skondensowanych pierścieniach aromatycznych, takich jak: naftalen **II** (3/1), fenantren **III** (3/1), piren **IV** (4/2), a następnie rozwiązaliśmy ich struktury metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej.



W strukturach krystalicznych tych kompleksów da się zauważyć motyw łańcuchowych agregatów alkoholu pentafluorobenzylowego, którego cząsteczki połączone są ze sobą przez wiązania wodorowe O-H…O (ryc.1)



W agregacie tym można wyróżnić dimery cząsteczek alkoholu **I**, utworzone poprzez wiązanie wodorowe O-H···O i oddziaływanie perfluorofenyl/perfluorofenyl (ryc.2). W dimerach tych obserwuje się wysoki stopień nakładania między cząsteczkami (ryc.3) a odległość między centroidami pierścieni aromatycznych wynosi 3.68-3.87Å.



Wspomniane agregaty łańcuchowe połączone są między sobą przez cząsteczki węglowodorów za pomocą oddziaływań aren/perfluorofenyl, tworząc nieskończone stosy (ryc.4). Jeśli przez W oznaczyć cząsteczki węglowodorów a przez A, B, C i D - cząsteczki alkoholu to stosy te można opisać następująco: ABCWABCW (I·II), ABWABW (I·III) oraz ABW₁ABW₁ i CDW₂CDW₂ (I·IV).



W omawianych przypadkach za siłę sprawczą tworzenia kompleksów należy uznać wiązania wodorowe, oddziaływania perfluorofenyl/perfluorofenyl oraz oddziaływania aren/perfluorofenyl.

- [1] M. Gdaniec, W. Jankowski, M. J. Milewska, T. Połoński, Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42, 3903-3906.
- [2] M. Gdaniec, W. Jankowski, T. Połoński, *Wiązania wodorowe i oddziaływania fenyl-perfluorofenyl w krystalicznych kompleksach fenoli*, XLV Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 2003,
- [3] M. Gdaniec, W. Jankowski, T. Połoński, Struktury krystalicznych kompleksów 2,3,4,5,6pentafluorofenolu z węglowodorami aromatycznymi(1/1), XLVI Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 2004

STEREOCHEMISTRY OF HALOGENIDODERIVATIVES OF METALLOPHTHALOCYANINES OF THE METALS OF THE MAIN V GROUP OF THE PERIDOIC SYSTEM

Jan Janczak and Ryszard Kubiak

Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland

Numerous metallophthalocyaninato complexes with halides have been synthesised and structurally characterised [1]. Especially, the large class of such materials has been obtained with iodine. In accordance to the known chemical flexibility of iodine, it may be present as an anionic part in the crystalline network of metallophthalocyaninato complexes in versatile forms. For example as polyiodide chains – usually symmetric and disordered I_3^- anions, or as more or less complicated metalloiodine complex – M_xI_y containing different polyhedra that are joined together via the I-bridge, or as individual ions joined directly to the central metal ion of metallophthalocyanines. Many of these materials exhibit interesting physicochemical properties and are important as charge carriers and sensors, and therefore they are still intensively studied.

In our laboratory the iodine derivative of metallophthalocyanines in the crystalline form has been synthesised by the direct reaction of definite powdered metal with 1,2-dicyanobenzene under a stream of iodine. Recently, we recognised, that use of IBr or ICl instead of I_2 in such template reactions offers an considerable potential, for instance higher oxidative power, possibility to obtain new metallophthalocyaninato complexes containing different halogens [2].

The metallophthalocyaninato complexes with the metal of the main V group of the periodic system are less investigated. The stereochemical aspect of the subclass containing versatile halogenido units in the crystalline network or halogenido derivatives of metallophthalocyanines of the metal of the main V group will be presented. These metallophthalocyaninato complexes will be classified in the view of (1) the type of metallophthalocyaninato unit, (2) the type of the halogenido units and (3) the type of the interactions between the metallophthalocyaninato and halogenido units in the crystalline network.

References

[1] J.Janczak, R.Kubiak, I.Svoboda, A.Jezierski, H.Fuess, *Inorg. Chim. Acta*, **304** (2000) 150; J.Janczak, R.Kubiak, A.Jezierski, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 2043; J.Janczak, R.Kubiak, *Polyhedron*, **18** (1999) 1621; J.Janczak, R.Kubiak, F.Hahn, *Inorg. Chim. Acta*, **281** (1998) 195; J.Janczak, I.M.Idemori, *Inorg. Chim. Acta*, **325** (2001) 85; J.Janczak, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 3549; J.Janczak, R.Kubiak, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 2429; J.Janczak, I.M.Idemori, *Acta Cryst.* **E58** (2002) m36; J.Janczak, R.Kubiak, *Acta Cryst.* **C59** (2003) m70; J.Janczak, I.M.Idemori, *Acta Cryst.* **C58** (2002) m23; J.Janczak, R.Kubiak, *Inorg. Chim. Acta*, **288** (1999) 174; J.Janczak, R.Kubiak, *Acta Cryst.* **C57** (2001) 55; J.Janczak, R.Kubiak, *Polish J. Chem.* **73** (1999) 1587; J.Janczak, R.Kubiak, *Acta Cryst.* **C57** (2001) 55; J.Janczak, R.Kubiak, *F.Hahn, Inorg. Chim. Acta.* **287** (1999) 101; J.Janczak, *Acta Cryst.* **C50** (2004) m330; J.Janczak, M.Razik, R.Kubiak, *Acta Cryst.* **C55** (1999) 359; J.Janczak, I.M.Idemori, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 5059.
[2] J. Janczak, R. Kubiak, *Polyhedron*, **22** (2003) 313.

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF 2,4-DIAMINO-6*R*-1,3,5-TRIAZINE DERIVATIVES

Jan Janczak and Ryszard Kubiak

Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna 2 str., 50-950 Wrocław

Triazine derivatives are important class compounds for chemical industry and technology. Traditionally they are applicable as plastics, glues, and impregnators, more recently they are use as herbicides and pesticides [1]. Here we showed, how using suitable chemical engineering the obtaining of the various 2,4-diamino-6-R-1,3,5-triazine derivatives (DARTA) is possible.

In our method the DARTA is synthesised from the cyanoguanidinie and some of the R—C=N, where R is any organic group [3].



Crystal Data					
R	2-cyanophenyl	3-cyanophenyl	4-cyanophenyl	3-cyanonaphthyl	
Crystal system	Tricilinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	
Space group	P-1	$P2_1/c$	C2/c	C2/c	
a [Å]	7.281(1)	10.116(2)	25.373(5)	35.798(7)	
<i>b</i> [Å]	7.660(1)	7.351(1)	3.778(1)	7.319(1)	
<i>c</i> [Å]	9.466(2)	13.181(3)	21.480(4)	21.459(4)	
α [⁰]	101.64(1),				
β[^O]	103.80(1),	93.76(3)	111.44(3)	118.96(4)	
γ [⁰]	91.85(1)				
V	500.36(14)	978.1(3)	1916.6(8)	4919.3(15)	
Z	2	4	8	16	
N. Nunique, Nobs	5626, 2752, 2319	9214, 2852, 2246	5925, 2401, 1491	22978, 6113, 3597	
(R _{int})	0.0195	0.0411	0.0160	0.0367	
R	0.0351	0.0371	0.0316	0.0597	
wR	0.0723	0.0525	0.0861	0.0759	

The most important chemical event, which leads to the cyclization of the components and DARTA formation, is the protons transfer. The molecule of DARTA is non-centrosymmetric and shows two-fold axis of symmetry at the most. In the solid state the DARTA molecules are interconnected via hydrogen bonding system and together with the van der Walls forces forming supramolecular structures. Variability of R preserve the synthesis of adequately for application functionalized DARTA. **References**

- [2] G. Smith, C. H. L. Kennard, J. Agric. Food Chem. 27 (1979) 2040.
- [3] J. Janczak, R. Kubiak, J. Mol. Struct. (2005) in press.

F. M. Ashton, A. S. Crafts, Mode in Action of Herbicides, Wiley, New York, 1981, 2nd ed., pp 328-374.

PRZEMIANA PSEUDOPOLIMORFICZNA STRUKTURY KRYSTALICZNEJ BLOKOWANEJ FENYLOALANINY DO SEMIHYDRATU BLOKOWANEJ FENYLOALANINY

Monika Jarocha, Katarzyna Stadnicka

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

W wyniku współkrystalizacji prokainamidu i blokowanej fenyloalaniny w stosunku 1:1 z układu woda/izopropanol zostały otrzymane bezbarwne kryształy o pokroju igieł, które pozostawione w roztworze w temperaturze pokojowej, w krótkim okresie czasu przekształcały się w inne o pokroju kwadratowych płytek. Kryształy o pokroju igieł (faza I – metastabilna, grupa przestrzenna P2₁) były zbudowane z cząsteczek blokowanego aminokwasu Ac-Phe-OMe (Rys.1a). Natomiast faza tetragonalna (II – stabilna, grupa przestrzenna P4₁2₁2) obok cząsteczek blokowanego aminokwasu zawierała również cząsteczki wody w proporcji 1 H₂O do 2 Ac-Phe-OMe (Rys.1b).



Rys. 1. Konformacja cząsteczki blokowanej fenyloalaniny w fazie metastabilnej (a) oraz w fazie stabilnej (b), w której występuje wraz z cząsteczką wody krystalizacyjnej.

Konformacja cząsteczki Ac-Phe-OMe w obu fazach jest usztywniona przez wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, w którym donorem jest węgiel C(11), natomiast akceptorem tlen O(2) z grupy estrowej. Największa różnica konformacyjna występuje dla kąta torsyjnego $\tau = O(4)-C(7)-C(8)-C(11)$ i prowadzi do zmiany konformacji z *antiklinalnej* [faza I: $\tau = 101.1(4)^{\circ}$] do *synklinalnej* [faza II: $\tau = 83.9(2)^{\circ}$].

Upakowanie cząsteczek w krysztale jednoskośnym jest zdeterminowane przez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe typu N–H...O (Rys.2) oraz słabe oddziaływania C–H...O w obszarach hydrofilowych i C–H... π , typu *edge to face*, w obszarach hydrofobowych. W przypadku tetragonalnej fazy II, podobnie jak w strukturze jednoskośnej fazy I, obserwuje się naprzemienne warstwy hydrofobowe i hydrofilowe. Warstwy hydrofilowe fazy II są zdominowane przez oddziaływania cząsteczek wody, która zajmuje pozycję szczególną na osi dwukrotnej (4*a* ..2 x,x,0; -x,-x, ¹/₂; -x+¹/₂,x+¹/₂,¹/₄; x+¹/₂,-x+¹/₂,³/₄) i jest akceptorem wiązań wodorowych od grup aminowych dwóch sąsiednich cząsteczek (związanych osią dwukrotną w położeniu x,-x,¹/₄) oraz donorem w dwóch wiązaniach wodorowych do atomów tlenu O(3) ugrupowania acetylowego dwóch cząsteczek w pozycjach x,y-1,z oraz 1-y,-x,-z+¹/₂.



Rys. 2. Łańcuch cząsteczek Ac-Phe-OMe utworzony przez wiązania wodorowe N–H...O w fazie jednoskośnej (a); rola cząsteczek wody w fazie tetragonalnej (b).

Porównując obie struktury można zauważyć tendencję do tworzenia podobnych wiązań międzycząsteczkowych z tym, że tetragonalna faza II jest bardziej stabilna dzięki silnym wiązaniom wodorowym, w których cząsteczka wody krystalizacyjnej jest zarówno donorem jak i akceptorem. Wiązania wodorowe polarnego rozpuszczalnika tworzone z grupami funkcyjnymi aminokwasów są przyczyną preferencji cząsteczek blokowanego aminokwasu do współkrystalizacji z cząsteczkami wody i tworzenia stabilnej tetragonalnej fazy II pseudopolimorficznej do jednoskośnej fazy I.

STRUKTURA KRYSTALICZNA CZTERORDZENIOWEGO ZWIĄZKU KOMPLEKSOWEGO MANGANU (III)

Lucjan Jerzykiewicz, Józef Utko, Piotr Sobota

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Wielordzeniowe związki kompleksowe manganu cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na ich właściwości magnetyczne.

Prezentowany związek manganu (III) z kwasem trifenylooctowym, tetrahydrofuranem oraz ligandem 2,3-dihydro-2,2-dimetylo-7-benzofuranokso krystalizuje w układzie trójskośnym. Jony manganu (III) oraz mostkujące alkoko tleny rozmieszczone są w narożach otwartego dikubanu.



W niniejszym komunikacie przedstawione zostaną dane strukturalne oraz badania spektroskopowe, pomiary magnetyczne oraz wynik rozkładu termicznego.

Przedstawione badania są finansowane przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji w ramach projektu KBN 3 T09A 083 26.

PIERWSZY TRI-TERT-BUTOKSYSILANOTIOLAN BARU

Elżbieta Jesionka, Jarosław Chojnacki, Wiesław Wojnowski

Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, 80 – 952 Gdańsk

Tiolany metali, ich synteza, właściwości i struktura, od lat budzą znaczne zainteresowanie. Badania nad chemią związków krzemosiarkowych, prowadzone w zaowocowały Katedrze Chemii Nieorganicznej PG, m.in. zastosowaniem trialkoksysilanotioli (RO)₃SiSH jako źródła nowego typu liganda tiolanowego. Większość prowadzonych przez prac dotyczy pochodnych tri-tertnas butoksysilanotiolu $(^{t}BuO)_{3}SiSH$, a zwłaszcza homo- i heteroleptycznych silanotiolanów metali bloku d [1], rzadziej – bloku p [2]. Ostatnio dużo uwagi poświeciliśmy także badaniom strukturalnym tri-tert-butoksysilanotiolanów metali I grupy układu okresowego [3], okazało się, bowiem, iż tworzą one bardzo różnorodne i interesujące z punktu inżynierii kryształów molekularnych układy. Obecnie przedstawiamy pierwszy strukturalnie zbadany sialnotiolan metalu II grupy układu okresowego – $[(^{t}BuO)_{3}SiS]Ba \cdot 3H_{2}O.$



Rys. 1 Struktura cząsteczkowa hydratowanego tri-tert-butoksysilanotiolanu baru

Atom baru jest 7–krotnie koordynowany. Związany jest z dwoma atomami siarki (S1, S2) i dwoma atomami tlenu (O1, O4) dwóch ligandów silanotiolanowych oraz trzema atomami tlenu pochodzącymi z trzech cząsteczek wody. Na uwagę zasługuje kąt walencyjny S1-Ba-S2 wynoszący 158,5⁰. Obecność cząsteczek wody powoduje, że poszczególne silanotiolanowe fragmenty łączą się wiązaniami wodorowymi w większe agregaty.

Literatura

- W. Wojnowski, M. Wojnowska, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering, Z. anorg. allg. Chem., 530 (1985) 79
- [2] W. Wojnowski, M. Wojnowska, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering, Z. anorg. allg. Chem., 535 (1986) 56
- [3] K. Baranowska, J. Chojnacki, W, Wojnowski, I. Krossing, Acta Cryst. E58, (2002) m 569

MAKROCZĄSTECZKOWE TRI-*TERT*-BUTOKSYSILANOTIOLANY METALI BLOKU s

<u>Elżbieta Jesionka</u>, Anna Ciborska, Jarosław Chojnacki, Katarzyna Baranowska, Wiesław Wojnowski

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, ul. G. Narutowicza 11/12 80-952 Gdańsk, email: elchem@go2.pl

W reakcji tri-*tert*-butoksysilanotiolu z metalami bloku *s* powstają tri-*tert*butoksysilanotiolany tych metali [1]. Związki te stanowią dogodne substraty w syntezach kompleksów silanotiolanowych metali przejściowych. Charakteryzują się one również różnorodnością tworzonych układów [2, 3]. Ostatnie prace doprowadziły do uzyskania nowej grupy związków, w których rentgenowska analiza strukturalna wykazała, iż tworzą one dwa typy makrocząsteczkowych układów, w których powtarzające się motywy powiązane są ze sobą wiązaniami koordynacyjnymi i / lub wiązaniami wodorowymi (rys. 1, 2) oraz poprzez cząsteczki rozpuszczalnika (rys.3).



Rys. 1 Struktura cząsteczkowa tri-tert-butoksysilanotiolanu sodu



Rys. 2 Struktura cząsteczkowa hydratowanego tri-tert-butoksysilanotiolanu potasu



Rys. 3 Struktura cząsteczkowa solwatowanego 1,2-dimetoksyetanem tri-*tert*-butoksysilanotiolanu litu



Rys. 4 Projekcja czaszowa solwatowanego 1,2-dimetoksyetanem tri-*tert*-butoksysilanotiolanu litu

Wyróżniającą cechą tych związków jest obecność hydrofilowego rdzenia z otoczką hydrofobowych grup *t*-butylowych, co przykładowo ilustruje projekcja czaszowa związku, którego strukturę przedstawia rysunek 3.

Literatura

- [1] M. Wojnowska, W. Wojnowski, Z. anorg. allg. Chem., 403 (1974) 179
- [2] S. Chadwick, U. Englich, K. Ruhlandt Senge, Organometallics, 16, (1997) 5792
- [3] K. Baranowska, J. Chojnacki, W, Wojnowski, I. Krossing, Acta Cryst. E58, (2002) m569

STRUKTURA KRYSTALICZNA DWÓCH BROMKOWYCH POCHODNYCH 1,2-BIS-(4,5-DIHYDRO-1H-IMIDAZOL-2-YL)ETANU

J. Kalinowska – Tłuścik, M. Janas, B. J. Oleksyn, A. Zabrzeńska, K. Ostrowska

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. R. Ingardena 3, 30 – 060 Kraków

Amidyny są związkami biologicznie aktywnymi (leki antybakteryjne, przeciwgrzybicze i antynowotworowe). Wpływają one również na wzrost aktywności niektórych antybiotyków. Wprowadzenie grupy amidynowej do cząsteczki penicyliny wzmacnia jej aktywność antybakteryjną, natomiast w przypadku antracykliny aktywność antynowotworową. Z powodu różnorodnej aktywności farmakologicznej amidyny są wciąż atrakcyjnym obiektem badań [1].



Rys 1. Wzór półstrukturalny 1,2-bis-(4,5-dihydro-1h-imidazol-2-yl)etanu

W wyniku prób przeprowadzenia reakcji 1,2-bis-(4,5-dihydro-1h-imidazol-2yl)etanu z Br₂, otrzymano pomarańczowe monokryształy. Po rekrystalizacji z etanolu otrzymano kryształy o znacznie jaśniejszym zabarwieniu. Pomiar dyfraktometryczny wykonano dla obu odmian na dyfraktometrze Kappa CCD firmy Brucker Nonius, przy zastosowaniu promieniowania MoK_a, λ =0.71073Å. Do rozwiązania problemu fazowego zastosowano metody bezpośrednie (dla związku 1 program SHELXS97 [2], dla związku 2 program SIR92 [3]). W tabeli 1 zestawiono dane krystalograficzne oraz wstępne wyniki udokładniania przy pomocy programu SHELXL97 [2].

Tabela 1: Dane krystalograficzne oraz wstępne wyniki udokładniania dla obu analizowanych struktur

	związek 1	związek 2		
	Parametry komórki	•		
a [Å]	11.2595(2)	5.4590(2)		
b [Å]	11.2715(2)	11.3430(4)		
c [Å]	12.2573(3)	11.6880(4)		
α [°]	81.1080(10)	90		
β [°]	80.6940(10)	93.0700(14)		
γ [°]	85.9160(10)	90		
V [Å ³]	1514.96(5)	722.70(4)		
Z	2	4		
ρ [g/cm ³] (obliczona)	2.139	1.673		
Układ krystalograficzny	trójskośny	jednoskośny		
Grupa przestrzenna	P-1	$P2_1/c$		
Wstępne wyniki udokładniania				
R1 dla $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0496	0.0398		
wR2 dla $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0784	0.0752		
$GooF na F^2$	1.031	1.098		

Na rysunku 2 przedstawono jednostki asymetryczne oraz komórki elementarne dla obu analizowanych związków. W strukturze krystalicznej związku 1 i 2 zaobserwowano szereg podobieństw struktury molekularnej. Charakterystyczna jest w przybliżeniu płaska budowa pierścienia pięcioczłonowego, co jest wynikiem sprzężenia występującego między wolną parą elektronową na aminowym atomie azotu i wiązaniem podwójnym przy atomie iminowym [4]. Wszystkie iminowe atomy azotu ulegają protonacji, co powoduje wystąpienie zjawiska tautomerii [5]. Zaobserwowano również tworzenie się kanałów rozciągających się wzdłuż kierunku [001].

W strukturze związku 1 stwierdzono obecność anionów trójbromkowych Br_3 . Jony te są prawie liniowe i w przybliżeniu symetrycznie rozłożone wokół centralnego atomu (d=2.5Å), jak to ma miejsce w wielu organicznych związkach posiadających takie ugrupowanie [6]. Na upakowanie cząsteczek w komórce elementarnej wpływ mają głównie wiązania wodorowe typu N-H····Br⁻. Charakterystyczną cechą jest preferowanie powstawania tego typu wiązań z wolnym anionem bromkowym raczej niż z Br_3 . Ze względu na dużą symetrię badanego substratu, dwie cząsteczki występują w jednostce asymetrycznej w postaci "połówek" odtwarzanych przez centrum inwersji w pozycji (0;0;0.5). W przypadku tych cząsteczek wzajemne ułożenie pierścieni jest w przybliżeniu równoległe. Dla jednej z cząsteczek zaobserwowano wzajemne odchylenie pierścieni w przybliżeniu o kąt 83°.



Rys. 2 Jednostki asymetryczne i komórki elementarne (rzut wzdłuż kierunku [100]) otrzymanych struktur (ORTEP 3.0 [7])

Dla związku 2 struktura jest mniej skomplikowana. Jak można zauważyć, związek 1 w środowisku pozbawionym bromu traci z kryształu brom i zastąpuje go np. cząsteczką wody, jak to ma miejsce w naszym przypadku. Jednostka asymetryczna zawiera jedynie pół cząsteczki substratu. Pozostała część odtwarza się poprzez centrum inwersji znajdujące się dokładnie w centrum wiązania C-C mostka łączącego pierścienie (pozycja w komórce elementarnej (0;0;0.5)).

Segregacja w krysztale obszarów o ładunku dodatnim i obszarów o ładunku ujemnym może sugerować interesujące właściwości fizykochemiczne tych układów.

Literatura:

- [1] J. Oszczapowicz, J. Osek; J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1998, Vol. 2, 1919-1923
- [2] G.M. Sheldrick, SHELXS97 and SHELXL97. 1997, University of Göttingen, Germany
- [3] A. Altomore, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliarch, J. Appl. Cryst. 1993, Vol. 26, 343-350
- [4] J. Jaroszewska Manaj, J. Oszczapowicz, W. Makulski; J.Chem.Soc., Perkin Trans., 2001, Vol. 2, 1186-1191
- [5] M. Kubicki, Acta Cryst., 2004, B60, 191-196
- [6] G.L. Breneman, R.D. Willett, Acta Cryst., 1969, B23, 1073-1076
- [7] R.J. Farrugia, J. Appl. Cryst., 1997, Vol. 30, 565

STRUKTURA KRYSTALICZNA DIKARBOKSYLOWYCH POCHODNYCH SULFONYLOALKANOWYCH – POTENCJALNYCH SŁODZIKÓW

J. Kalinowska–Tłuścik¹, M. Janas¹, B.J. Oleksyn¹, V. Łysiak², J. Polański²

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. R. Ingardena 3, 30 – 060 Kraków ²Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40 – 006 Katowice

Poszukiwanie nowych niskokalorycznych substancji słodzących jest wciąż bardzo aktualnym zadaniem. Wysoka konsumpcja sacharozy jest bowiem pryczyną wielu schorzeń jak na przykład: otyłość, cukrzyca II typu czy pospolita próchnica zębów [1].

Wiele spośród obecnie stosowanych słodzików zawiera atom siarki lub grupę sulfonylową. Niektóre pochodne kwasów arylosulfonyloalkanowych zostały już przebadane organoleptycznie, a ich smak rozpoznany jako słodki [2].

W ramach badań struktury potencjalnych słodzików otrzymano monokryształy dwóch dikarboksylowych pochodnych arylosulfonyloalkanowych (Rys.1), dla których testy organoleptyczne nie zostały jeszcze przeprowadzone. Wiadomo jednak, że analogiczne monokarboksylowe pochodne (brak grupy -COOH przy pierścieniu aromatycznym) są słodkie [2].



Rys 1. Wzory półstrukturalne badanych związków:

Związek 1: kwas 2-[(1-karboksy-4-metylocykloheks-3-en-1-ilo)sulfonylo]benzoesowy Związek 2: kwas 2-[(1-karboksy-3,4-dimetylocykloheks-3-en-1-ilo)sulfonylo]benzoesowy

Pomiary dyfraktometryczne wykonano na dyfraktometrze Kappa CCD firmy Brucker Nonius, przy zastosowaniu promieniowania MoK_{α}, λ =0.71073Å. Do rozwiązania problemu fazowego zastosowano metody bezpośrednie (program SIR92 [3]). W tabeli 1 zestawiono dane krystalograficzne oraz wstępne wyniki udokładniania z użyciem programu SHELXL97 [4].

Struktura molekularna obu związków jest bardzo podobna. Pierścień sześciowęglowy przybiera konformację półkrzesła. Struktury krystaliczne różnią się (Rys.2). W krysztale związku 1 występują silne międzycząsteczkowe wiązania wodorowe typu O…H-O głównie pomiędzy grupami karboksylowymi i cząsteczką wody. Brak dimerów charakterystycznych dla analogicznych monokarboksylowych pochodnych arylosulfonyloalkanowych [5]. Pierścienie benzenowe wykazują częściowy staking (d=3.6Å).

W części asymetrycznej komórki elementarnej związku 2 znajdują się dwie cząsteczki przy czym w jednej z nich występuje częściowe nieuporządkowanie (prawdopodobnie o charakterze statycznym) w ułożeniu pierścienia alifatycznego względem pozostałej części cząsteczki. Dominujący wpływ na upakowanie mają również silne wiązania wodorowe typu O…H-O tworzące się naprzemiennie pomiędzy grupą karboksylową przy pierścieniu aromatycznym jednej cząsteczki i analogiczną

grupą przyłączoną do pierścienia alifatycznego drugiej cząsteczki, przesuniętej o translację w kierunkach: [100] i [010].

Tabela 1: Dane kr	vstalograficzne ora	z wstepne wy	vniki udokładniania	dla struktur zwia	izku 1 i zwiazku 2
Tuberu T. Dune Ki	y sturograne die	iz wolępne w	ymiki uuokiuumumu	and bulantar Livit	įzku i i związku z

	związek 1	związek 2		
Wzór sumaryczny	$\mathrm{C_{15}H_{16}O_6S} \cdot$	$C_{16}H_{18}O_6S$		
	Parametry komórki			
a [Å]	7.7130(3)	9.7220(2)		
b [Å]	9.7930(23)	12.8330(3)		
c [Å]	11.6820(6)	13.7030(4)		
α [°]	95.4530(11)	84.6450(10)		
β [°]	101.0470(11)	71.5730(10)		
γ [°]	108.5330(27)	84.6730(10)		
V [Å ³]	809.51(6)	1611.25(7)		
Z	2	4		
$D_{\rm X}[{\rm g/cm}^3]$	1.405	1.395		
Układ krystalograficzny	trójskośny	trójskośny		
Grupa przestrzenna	P-1	P-1		
Wstępne wyniki udokładniania				
R1 dla $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0533	0.0587		
wR2 dla $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.1460	0.1518		
$GooF na F^2$	1.054	1.034		

Płaszczyzny utworzonych w ten sposób pierścieni są odchylone wzajemnie o około 10° tworząc coś w rodzaju naprzemiennego łańcucha wzdłuż kierunku [010]. Tutaj również występuje częściowy stacking między pierścieniami cząsteczek, przkształconych przez centrum inwersji. Dla cząsteczki nieuporządkowanej jest on nieznacznie słabszy.



Rys. 1. Jednostki asymetryczne w strukturze związków 1 i 2 [6]

Tworzenie się wiązań wodorowych oraz występowanie oddziaływań hydrofobowych sugeruje, że istnieje możliwość oddziaływania z receptorem smaku słodkiego. Właśnie takie interakcje, w odpowiedniej relacji przestrzennej, są najprawdopodobniej warunkiem koniecznym do wyzwolenia kaskady przekaźników umożliwiających nam odczuwanie smaku słodkiego [7].

Literatura:

- [1] N. Chaudhari, S.C. Kinnamon, The Lancet 2001, Vol. 358, 2101-2102
- [2] V. Lysiak, A. Ratajczak, A. Mencel, K. Jarzembek, J. Polanski, *Bioorg. Med. Chem.*, 2005, Vol. 13, 671-675
- [3] A. Altomore, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliarch, J. Appl. Cryst. 1993, Vol. 26, 343-350
- [4] G.M. Sheldrick, SHELXS97 and SHELXL97. 1997, University of Göttingen, Germany
- [5] badania własne
- [6] R.J. Farrugia, J. Appl. Cryst., 1997, Vol. 30, 565
- [7] L.B. Kier, J.Pharm. Sci., 1972, Vol. 61, 1394-1397

THE PACKING MOTIFS IN THE CRYSTALS OF N-SUBSTITUTED SUCCINIMIDES WITH CONFIRMED ANTICONVULSANT ACTIVITY

Agnieszka Dzierżawska-Majewska^a, <u>Janina Karolak-Wojciechowska^a</u> and Jolanta Obniska^b

^aInstitute of General and Ecological Chemistry, Technical University, 90-924 Łódź, Poland; ^bDepartment of Pharmaceutical Chemistry, Jagiellonian University Medical College, 30-688 Kraków, Poland



$$\label{eq:constraint} \begin{split} \mathbf{X} &= \mathbf{C}\mathbf{H}_2,\,\mathbf{N}\mathbf{H}\\ \mathbf{R} &= \mathbf{H},\,\mathbf{C}\mathbf{H}_3,\,\mathbf{C}\mathbf{l},\,\mathbf{C}\mathbf{F}_3,\,\mathbf{COOH} \end{split}$$

In our reaserch programe concerning compounds with confirmed biological activity, we have focused our attention on varius geomerical phenomena, important for ligand – receptor interactions [1]. In this aspect, beside molecule conformation, also intermolecular interactions of the molecules in the crystal should be taken into account. As epilepsy is a civilization disease, recently near 50 millions people in the world have been expecting help. For that reason, systematic search for new effective anticonvulsants has been still in focus of medicinal chemistry. All studied by us new succinimides with

potential anticonvulsant activity are the subject of pharmacological and supplemental studies focused on drug design. Taking the above into consideration, we have oriented our recent structural study with new N-substituted-3-spiro-succinimides (see Schemat) to precise analysis of intermolecular interactions in the crystals. We have supposed that it would help us to recognize the connections pattern of succinimides to the respective receptor [2].

In view of one-atomic linker X (NH or CH₂), studied compounds have been divided into two groups of derivatives: N-amino and N-benzyl-derivatives respectively. The electronegativity of linking atoms is different. Therefore, the different opportunity of H-bond formation has been evident. Nevertheless, related main packing motif in both groups of derivatives has been identified. Thus, supramolecular synthons (dimmers or chains) are created with participation of linking atom (X = C or N) as the bonds of X - H···O = C. The weaker interactions [C(ph)- H(ph)···O = C] join the synthons into three-dimensional net within the crystals [3, 4].

Carboxyl oxygen atoms not identically participated as proton acceptor in the strongest H-bonds. This has been in agreement with different depths of MEP minimum in proximity of particular oxygens.

^[1] Kwiatkowski, W., Karolak – Wojciechowska, J. (1993). SAR and QSAR in Envir. Reas. 1 233-244.

^[2] Karolak-Wojciechowska, J., Fruziński. A. (2004). Pure Appl. Chem., 76, 959-964.

^[3] Obniska, J., Dzierżawska-Majewska, A., Zagórska, A., Zajdel, P., Karolak-Wojciechowska J. (2004) *IL Farmaco* – submitted

^[4] Dzierżawska-Majewska, A., Obniska, J., Karolak-Wojciechowska, J. (2004). J.Mol.Struct. – submitted

This study was partly supported by the KBN grand Nr 3P05F 024 25.

STRUKTURA KRYSTALICZNA 2(C₁₂H₁₃N₂)ReO₄I₃

Andrzej Kochel

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot Curie 14, 50-383 Wrocław andrzej@wchuwr.chem .uni.wroc.pl

Związek 2(C₁₂ H₁₃ N₂) ReO₄ I₃ otrzymano na drodze syntezy z (NH)₂ReI₆ w roztworze wodnym. Krystalizuje on w układzie trójskośnym grupie Pī o parematrach komórki elementarnej a=9.667(2), b=12.096(2), c=14.185(3) Å, α =66.41(3), β =85.10(3), γ =74.07(3) °, Z=2, V=1461.1(5) Å³. Długość wiązania I-I w anionie I₃⁻ wynosi 2.9369(8) Å i jest porównywalna z wratościami otrzymanymi wcześniej dla I₃⁻ [1]. W krysztale w kierunkach [100] i [010] można wyróżnić układ warstwowy, jedną z warstw tworzą kationy 4,4'-dimetylo-2,2'-bipirydylowe i aniony ReO₄⁻ drugą natomiast aniony I₃⁻.



Fig 1. Upakowanie w krysztale dla 2(C₁₂ H₁₃ N₂) ReO₄ I₃

[1] Schmidt-Brucken B., Abram U., Z.Anorg.Allg.Chem. 2001, 627, 7-8

HETEROLEPTYCZNE TRI-*tert*-BUTOKSYSILANOTIOLANY MANGANU(II) - STRUKTURA ZWIĄZKÓW TYPU [Mn{SSi(OBu^t)₃}₂(NC₅H₄X)(MeOH)_y] gdzie X=H, Me oraz y=0, 2

Anna Kropidłowska, Jarosław Chojnacki i Barbara Becker

Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

Tytułowe związki można otrzymać w dwustopniowej reakcji [1]. Pierwszy etap, wspólny dla wszystkich, prowadzi do nietrwałego, bardzo łatwo utleniającego się kompleksu silanotiolanowego manganu(II) zawierającego metanol [2] (reakcja 1), który to kompleks w reakcji z zasadą heterocykliczną L daje końcowy produkt (reakcja 2):

$$MnCl_2 + 2 (Bu^tO)_3SiSH + 2 Et_3N \xrightarrow{MeOH} [Mn\{SSi(OBu^t)_3\}_2(MeOH)_m]_n$$
(1)

$$[Mn\{SSi(OBu^{t})_{3}\}_{2}(MeOH)_{m}]_{n} \xrightarrow{L} [Mn\{SSi(OBu^{t})_{3}\}_{2}(MeOH)_{p}(L)_{r}]$$

$$(2)$$

Niedawno przedstawiono pierwsze wyniki badań uzyskanych w przypadku gdy L było imidazolem, bądź jego pochodną [3] oraz fenantroliną czy bipirydylem [4]. Wśród otrzymanych związków znalazły się nie zawierające metanolu (p=0), ale także takie, w których część MeOH pozostała związana z metalem i w produkcie pełniła rolę **trzeciego** liganda (p=1). Między nimi znalazł się np. związek kompleksowy o rdzeniu MnNOS₂, czyli bardzo podobnym do ZnNOS₂, obecnego w dehydrogenazie alkoholowej (LADH) i, jak się wydaje, niezwykle trudnego do odwzorowania.

Obecnie przedstawiamy wyniki badań dotyczące kompleksów, w których ligandem L jest jedna z czterech zasad heterocyklicznych: pirydyna (<u>1</u>) oraz jej metylowe pochodne α -(<u>2</u>), β -(<u>3</u>) lub γ -pikolina (<u>4</u>). Także w ich przypadku wynik nie jest oczywisty, na co wskazują widma FTIR produktów reakcji przedstawione na rysunku dla związków <u>1</u> i <u>4</u>. Trzeba przy tym dodać, że widmo związku <u>2</u> jest bardzo podobne do widma związku <u>1</u>, a widmo związku <u>3</u> do pokazanego widma związku <u>4</u>.



Widma wskazywały, że związki <u>1</u> i <u>2</u> oraz <u>3</u> i <u>4</u> są parami zbliżone, ale drobne różnice sugerowały też, że w <u>1</u> i <u>2</u> (i tylko w nich!) ligandem jest prawdopodobnie także

metanol (słabe, ale wyraźne pasmo z maksimum przy ok. 3640-3650 cm⁻¹), pochodzący z substratu bądź będący wynikiem stosowania MeOH jako środowiska reakcji. Analiza elementarna związków <u>1-4</u> (nietrwałe) nie pozwalała rozstrzygnąć ile cząsteczek metanolu znajduje się w kompleksach <u>1</u> i <u>2</u>. Obecność **dwóch** cząsteczek MeOH jako ligandów w tych kompleksach (pierwsze związki tego typu) oraz ich brak w kompleksach <u>3</u> i <u>4</u> potwierdzono metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono związki <u>1</u> i <u>4</u> (pominięto atomy H), reprezentujące dwa różne typy budowy – zwraca uwagę fakt, że w obydwu przypadkach rdzeń związku ma skład MnNO₂S₂ i atom metalu stanowi centrum zniekształconej bipiramidy trygonalnej, z atomami tlenu w pozycjach aksjalnych. Fakt, że kompleks z pirydyną (<u>1</u>) wiąże aż dwie molekuły metanolu może specjalnie nie dziwi, ale dlaczego jest to preferowane akurat w przypadku α-pikoliny (<u>2</u>) a nie np. γ-pikoliny (<u>4</u>) już zastanawia.



Rys.1 [Mn{SSi(OBu^t)₃}₂(MeOH)₂(Py)] <u>1</u> (elipsoidy 50%) (100 K, R=8.61 %, układ jednoskośny, C2/c) Wiązanie wodorowe O4-H^{...}O2 2.751 Å Mn-S 2.446(2), Mn-N 2.230(7), Mn-O 2.238(5), Si-S 2.076(2) Å,

Si-S-Mn 109.76(8) °

Różnice w pozornie podobnych związkach:



Rys. 3 - kompleks <u>1</u> *Rys.* 4 - kompleks <u>2</u> (*na rysunkach pominięto grupy tert-butylowe oraz atomy H*)

Literatura

- [1] A. Kropidłowska, B. Becker, YoungChem 2004, Jurata, Abstracts, 65
- [2] B. Becker, A. Kropidłowska, Zjazd Wiosenny SSPTChem, Puławy 2004, Materiały, 63
- [3] A. Kropidłowska, J. Chojnacki, B. Becker, XIV Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz 2004, Abstracts, 90
- [4] A. Kropidłowska, B. Becker, *Chemické Listy*, 98 (2004) 793; A. Kropidłowska, A. Kot-Wasik, B. Becker, *XLVII Zjazd PTChem i SITPChem*, *Wrocław 2004*, Materiały, Tom I, s. 268



Rys. 2 $[Mn{SSi(OBu^{t})_{3}}_{2}(\gamma-Pic)]$ <u>4</u> (elipsoidy 30%) (298 K, R=10.6 %, układ rombowy, *Pbcn*)

Mn-S 2.421, Mn-N 2.198, Mn-O 2.373, Si-S 2.068 Å, Si-S-Mn 85.4° (wartości średnie)

Mniejsza zawada przestrzenna w $\underline{1}$ niż w $\underline{2}$ może tłumaczyć inne usytuowanie ligandów MeOH (rys. 3 i 4). ($\underline{2}$, (100 K, R=8.64 %, jednoskośny, *C2/c*) Mn-N 2.180(4), Mn-O 2.258(2), Mn-S 2.440 (1), Si-S 2.071(2) Å.

RENTGENOWSKA ANALIZA STRUKTURALNA 4-O-ACETYLO-3-AZYDO-2,3-DIDEOKSY-β-D-*ARABINO*-HEKSOPIRANOZYD METYLU)URONIANU METYLU – PREKURSORA CUKROWEGO AMINOKWASU

Beata Liberek^a, Dorota Tuwalska^a, Artur Sikorski^a, <u>Antoni Konitz^b</u>

^aWydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Sobieskiego 18, 80-952 Gdańsk ^bWydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

Cukrowe aminokwasy są grupą biomolekuł, które oferują strukturalną różnorodność grup funkcyjnych i dlatego są wartościowym narzędziem w pracach nad mimetykami biologicznie aktywnych związków typu oligosacharydów, peptydów, glikokoniugatów[1,2]. Ponadto, sztywny pierścień cukrowy z dołączonymi grupami funkcyjnymi, takimi jak hydroksylowa, aminowa i karboksylowa, może być wykorzystany jako platforma, do której zakotwiczone są punkty farmakologicznego rozpoznania o dobrze zdefiniowanej orientacji przestrzennej[3].

Wychodząc z 6,3-laktonu kwasu D-glukozuronowego zsyntezowano 4-Oacetylo-3-azydo-2,3-dideoksy- β -D-*arabino*-heksopiranozyd metylu)uronian metylu (1, Rys. 2), który jest prekursorem cukrowego aminokwasu o pierścieniu piranozowym. Przy okazji syntezy związku (I) wyodrębniono kryształy 1,2,5-tri-O-acetylo-6,3- β -Dglukuronolaktonu (II), których struktura krystaliczna jest prezentowana.



(I)

(II)

Oba związki krystalizują w grupie przestrzennej jednoskośnej P2₁, z parametrami: **(I)** – a = 10,267(2) Å, b = 7,474(1)Å, c = 10,387(2)Å, β = 115,01(3)°; **(II)** – a = 8,315(2) Å, b = 8,383(2)Å, c = 10,017(2)Å, β = 96,88(3)°. Struktury udokładniono do wskaźnika rozbieżności R₁= 0,0404 (I) oraz R₁= 0,0849 (I>2\sigma(I)). Badania finansowane przez Komitet Badań Naukowych w ramach grantu DS / 8361-4-0134-5.

Literatura:

[1]. Z. Györgydeak, J. Thiem, Carbohydr. Res. 1995, 268, 85-92.

- [2]. Y. Suhara, M. Ichikawa, J. E. K. Hildreth, Y. Ichikawa, Tetrahedron Lett. 1996, 37, 2549-2552.
- [3]. S. A. W. Gruner, E. Locardi, E. Lohof, H. Kessler, Chem. Rev. 2002, 102, 491-514.

BUDOWA KRYSTALICZNA I CZĄSTECZKOWA CHLORKU 1-BUTYLO – 3 – CYKLODODECYLOOKSYMETYLOIMIDAZOLIOWEGO

M. Królikowska, P. Sass

Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, pl. Marii Skłodowskiej – Curie 2, 60 – 965 Poznań.

Prezentowana praca jest kontynuacją badań strukturalnych czwartorzędowych soli amoniowych. Celem badań jest analiza wpływu budowy i aranżacji przestrzennej cząsteczek na aktywność biologiczną związku [1,2].

Badany chlorek 1-butylo-3-cykloododecylooksymetyloimidazoliowy został otrzymany przez dr. A. Skrzypczaka z Zakładu Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej [3].

Krystalizację prowadzono w układzie octan etylu – metanol. Strukturę krystaliczną wyznaczono za pomocą danych uzyskanych z pomiaru na dyfraktometrze czterokołowym KM–4 z użyciem promieniowania CuK_{α} .

Związek ten krystalizuje w centrosymetrycznej grupie przestrzennej P – 1 układu trójskośnego o parametrach komórki elementarnej: a = 8,078(2) [Å], b = 8,517(2) [Å], c = 16,743(3) [Å], a = 81,62(3) [°], β = 77,27(3) [°], γ = 78,94(3) [°]. Zebrano 4614 danych na 233 udokładnianych parametrów, R = 0,0550, wR2 = 0,1504, Goof = 1,001.

Budowę cząsteczki przedstawiono na rysunku 1.

W strukturę wbudowane są cząsteczki wody, które tworzą silne wiązania wodorowe typu O–H...Cl. Obserwuje się również oddziaływania typu C–H....Cl.



Rys.1 Budowa cząsteczki chlorku 1-butylo-3 dodecylooksymetyloimidazoliowego

Praca finansowana z tematu 32-171/05-DS.

Literatura:

- Królikowska M., Skrzypczak A, Konferencja międzynarodowa Surfactants and dispersed systems in theory and practice, SURUZ, pp.227-230, Polanica Zdrój, 31.05. – 04.06, 2005.
- [2] Skrzypczak A., Błaszczak J, jak wyżej, pp.169-173,
- [3] Skrzypczak A., jak wyżej, , pp.381-384,

STRUKTURA KRYSTALICZNA I CZĄSTECZKOWA CHLORKU 3-CYKLODODECYLOOKSYMETYLO-1-ETYLO IMIDAZOLIOWEGO

M. Królikowska, A. Habdas

Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań

Prezentowana praca jest kontynuacją badań strukturalnych czwartorzędowych soli amoniowych.[1, 2]. Celem tych badań jest znalezienie zależności między budową cząsteczek i ich aktywnością biologiczną [3]. Przedstawiony związek został otrzymany przez dr. A. Skrzypczaka z Zakładu Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej [4]: Chlorek 3-cyklododecylooksymetylo-1-etylo imidazoliowy otrzymano w reakcji:

$-R=C_2H_5$

Krystalizację prowadzono przez powolne odparowanie z rozpuszczalnika w układzie octan etylu – heksan – metanol, w temperaturze 4°C. Wyselekcjonowany kryształ poddano badaniom strukturalnym na dyfraktometrze czterokołowym KM-4 stosując promieniowanie CuK α . Zebrano 4328 refleksów na 211 udokładnianych parametrów. Analizowany związek krystalizuje w centrosymetrycznej grupie przestrzennej układu jednoskośnego P2(1)/c. Parametry komórki elementarnej wynoszą odpowiednio a = 15,907(3)Å, b = 9,102(2)Å, c = 13,996(3)Å, α = 90,00°, β = 95,58°, γ = 90,00°. Końcowa wartość współczynnika rozbieżności wynosi R=0,0731, wR2=0,2008, GooF=1,068.

Budowę chlorku 3-cyklododecylooksymetylo-1-etylo imidazoliowego przedstawiono na rysunku 1, natomiast ułożenie cząsteczek w komórce elementarnej na rysunku 2.

W krysztale wbudowane są cząsteczki wody, które tworzą silne wiązania wodorowe typu O-H...Cl. o geometrii opisanej poniżej:

D-H	d(D-H)	d(HA)	<dha< th=""><th>d(DA)</th><th>Α</th></dha<>	d(DA)	Α
O1W-H1W	1.051Å	2.051Å	173.88°	3.099Å	Cl1
O1W-H2W	1.034Å	2.136Å	173.87°	3.166Å	Cl1

A-53



Rys. 1. Budowa cząsteczki z oznaczeniem numeracji atomów.



Rys. 2. Ułożenie cząsteczek w komórce elementarnej.

Praca finansowana z tematu 32-171/05-DS.

Literatura:

- [1] Królikowska M., Kuzio I., Badanie struktury krystalicznej i molekularnej czwartorzędowych soli amoniowych, XLI Konserwatorium Krystalograficzne, Wrocław 23-25 czerwiec,1999.
- [2] Królikowska M., Skrzypczak A., Surfactants and dispersed systems in theory and practice, SURUZ, pp. 227-230, Polanica Zdrój, 31.05. 04.06, 2005. [3] Skrzypczak A., Błaszczak J., Surfactants and dispersed systems in theory and practice, SURUZ, pp.169-173, Polanica Zdrój, 31.05 04.06, 2005.
- [4] Skrzypczak A., Surfactants and dispersed systems in theory and practice, SURUZ, pp.381-384, Polanica Zdrój, 31.05 04.06, 2005.

THE INTERMOLECULAR FORCES GOVERNING THE SUPRAMOLECULAR STRUCTURE IN 6-NITRO-2,3-XYLIDINE

Rafał Kruszyński

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz, 90-924 Łódź, Poland

In different nitroanilines, the architectures of supramolecular structures are mainly determined by the intermolecular N—H···O hydrogen bonds [1]. Introducing the other substituents like halogens, amines, carboxylic acids or even methyl groups can more or less influence the whole supramolecular assembly [2-6]. For example in iodonitroanilines the iodo···nitro interactions are substantial in supramolecular aggregation [1] like it was also for iodobenzenoid compounds [7-11]. In these compounds the hydrogen bonds determines mainly the two-dimensional supamolecular structure. The third dimension is achieved mainly by aromatic π ··· π stacking interactions [12]. However the supramolecular architectures of compounds containing strong electron donor / acceptor substituents are widely studied [13-16], there is only small number of reports on influence of methyl group substitued aromatic rings on supramolecular architecture. Thus the synthesis and structural investigations of 6-nitro-2,3-xylidine was undertaken.

The 6-nitro-2,3-xylidine is a very compact molecular system possessing five different units which can participate in intermolecular interactions: electron donor nitro group, strong electron acceptor amine group, weak electron acceptor methyl and aromatic CH groups and π -electrons.

A perspective view of the structure together with the atom numbering scheme is showed in Fig. 1. All interatomic distances can be considered as normal. The benzene ring can be considered as planar (the maximum deviation 0.0092(11) Å occurs for C3



atom). The N1, N2, C7, C8 atoms deviates, respectively, -0.044(2)-0.036(2)by 0.034(3) and -0.050(3) Å from weighted least squares plane of benzene ring. The weighted least squares plane calculated through the atoms of nitro group makes the angle of $2.30(15)^{\circ}$ with above plane. It is caused by N-H…O intramolecular hydrogen bond [17,18] (Table 1, Fig. 1). In the structure exist two additional intramolecular interactions:

C—H···O and C—H···N (Table 1, Fig. 1), which according to Desiraju & Steiner [18] can be classified as weak hydrogen bonds. This last interaction is responsible for disorder of methyl group (indicated by C7 atom) hydrogen atoms over two sites,

because it competes with steric hindrance of methyl group indicated by C8 atom. The molecules of title compound are linked via medium strength intermolecular N—H···O hydrogen bonds [17,18] (Table 1) to the one-dimensional chain along crystallographic *c* axis. Except mentioned, it can be found two additional short contacts: C8—H8A··· π^{i} (symmetry code: (i) -x+1,-y+1,-z; D··· π distance 3.612(2) Å, H··· π distance 2.76 Å, D— H··· π angle 148.1°) and π ··· $\pi^{i,ii}$ stacking interactions (symmetry code: (ii) -x+0.5,-y+1.5,-z; ring centroids distances 4.845(2) and 3.733(2) Å, perpendicular distance between symmetry coplanar rings 3.530(2) and 3.467(2) Å, angles between linking ring centroids vector and normal to one of planes 43.2(2) and 21.7(2)°, respectively). In these way the hydrogen bonded chain is expanded to the three-dimensional net.

Table 1. Hydrogen-bonds for title compound [A and deg.].

D-HA	d(D-H)	d(HA)	d(DA)	<(DHA)
N(2)-H(2A)O(1)	0.88	2.02	2.654(2)	128.2
N(2)-H(2B)O(2)#1	0.88	2.24	3.0371(19)	149.4
C(6)-H(6)O(2)	0.93	2.34	2.665(2)	100.0
C(7)-H(7A)N(2)	0.96	2.33	2.818(2)	110.5

Symmetry transformation used to generate equivalent atom: #1 x, -y+2, z-1/2

Literatura

- Garden, S. J., Fontes, S. P., Wardell, J. L., Skakle, J. M. S., Low, J. N., Glidewell, C. (2002) Acta Cryst. B58, 701-709.
- [2] Ploug-Sůrensen, G. & Andersen, E. K. (1986). Acta Cryst. C42, 1813-1815.
- [3] Tonogaki, M., Kawata, T., Ohba, S., Iwata, Y. & Shibuya, I. (1993). Acta Cryst. B49, 1031-1039.
- [4] Ellena, J., Goeta, A. E., Howard, J. A. K., Wilson, C. C., Autino, J. C. & Punte, G. (1999). Acta Cryst. B55, 209-215.
- [5] Cannon, D., Glidewell, C., Low, J. N., Quesada, A. & Wardell, J. L. (2001). Acta Cryst. C57, 216-221.
- [6] Ferguson, G., Glidewell, C., Low, J. N., Skakle, J. M. S. & Wardell, J. L. (2001). Acta Cryst. C57, 315±316.
- [7] Allen, F. H., Goud, B. S., Hoy, V. J., Howard, J. A. K. & Desiraju, G. R. (1994). J. Chem. Soc. Chem. Commun. pp. 2729-2730.
- [8] Thalladi, V. R., Goud, S., Hoy, V. J., Allen, F. H., Howard, J. A. K. & Desiraju, G. R. (1996). Chem. Commun. pp. 401-402.
- [9] Masciocchi, N., Bergamo, M. & Sironi, A. (1998). Chem. Commun. pp. 1347-1348.
- [10] Ranganathan, A. & Pedireddi, V. R. (1998). Tetrahedron Lett. 39, 1803-1806.
- [11] McWilliam, S. A., Skakle, J. M. S., Low, J. N., Wardell, J. L., Garden, S. J., Pinto, A. C., Torres, J. C. & Glidewell, C. (2001). Acta Cryst. C57, 942-945.
- [12] Hunter, C. A. & Sanders J. K. M. (1990) J. Am. Chem. Soc. 112, 5525-5534.
- [13] Rychlewska, U. & Warżajtis, B. Acta Cryst. (2001). B57, 415-427.
- [14] Kelly, C. J., Skakle, J. M. S., Wardell, J. L., Wardell, S. M. S. V., Low, J. N. & Glidewell, C. Acta Cryst. (2002). B58, 94-108
- [15] Glidewell, C., Howie, R. A., Low, J. N., Skakle, J. M. S., Wardell, S. M. S. V. & Wardell J. L. Acta Cryst. (2002). B58, 864-876
- [16] Glidewell, C., Low, J. N., Skakle, J. M. S., Wardell, S. M. S. V. & Wardell J. L. Acta Cryst. (2004). B60, 472-480
- [17] Taylor, R. & Kennard, O. (1982). J. Am. Chem. Soc. 104, 5063-5070.
- [18] Desiraju, G. R. & Steiner, T. (1999). The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology. Oxford University Press, Oxford.
REACTIVITY OF PALLADIUM INORGANIC SALTS TOWARD 1-OXO-1-PHENYL-3-(DIPHENYLPHOSPHORYL)PHOSPHOLANE

Wanda Wieczorek^{1,2}, Lesław Sieroń², Rafał Kruszyński²

¹Institute of Chemistry and Environmental Protection, Jan Długosz University, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-201 Częstochowa, Poland ²Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz, Żeromskiego 116 90-924 Łódź, Poland

The design of cation binding compounds for biological, environmental or recycling purposes is of crucial importance [1]. The development of new technologies, based on binding cations, is restrained by properties of used ligands. Thus, compounds like crown ethers [2], podands or cryptands [3,4], were recently widely studied [5-7]. Crown ethers and cryptands selectively and specifically bind cations, and their significance, especially for medical purposes, is well known. There is great need of agents which interact with a wider group of compounds. The main disadvantage of podands is their low selectivity [8]. It seems desirable to extend the research to compounds with multiple pendent arms, with relatively flexible skeleton and large substituents, which can restrict the size and geometry of bonded cations. Complexation depends not only on an appropriate topography, but also on neutralising the charge on cation. Thus introducing —P=O or —P=S groups should affect the selectivity of compound.

The aim of our study was to confirm reactivity and complexing possibilities of 1-oxo-1-phenyl-3-(diphenylphosphoryl)phospholane toward different inorganic palladium salts. Solid state studies if not directly applicable to the solution phase are important in this area, as they involve the key molecules, and can confirm the type of cation binding [9]. The title compound can show different reactivity toward the same salts in dependence on synthesis conditions. As an example can be used the palladium chloride complex which can be prepared as 1:1 and 1:2 adduct (PdCl₂:Ligand).



A-55



Adduct 1:2



Acknowledgements

This work was financed by statutory funds allocated by the Ministry of Scientific Research and Information Technology to the Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz.

References

- Bashall, A.; McPartlin, M.; Murphy, B. P.; Powell H. R.; Waikar, S. J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1994) 1383-1390.
- [2] Pedersen, C. J., J. Am. Chem. Soc. (1967), 89, 7017-7036.
- [3] Lehn, J. M. Acc. Chem. Res. (1978), 11, 49-57.
- [4] Mathieu, F; Metz, B; Moras, D; Weiss, R. J. Am. Chem. Soc. (1978), 100, 4412-4416.
- [5] Hancock, R.D.; Maumela, H.; Dousa, A. S. Coord. Chem. Rev. (1996), 148, 315-347, and references cited therein; Tsykube, H. Coord. Chem. Rev. (1996), 148, 1-17, and references cited therein.
- [6] Costamagna, J.; Ferraudi, G.; Matsuhiro, B.; Campos-Vallette, M.; Canales, J.; Villagran, M.; Vargas, J.; Aguirre, M. J. Coord. Chem. Rev. (2000), 196, 125-164, and references cited therein.
- [7] Lukes, I.; Kotek, J.; Vojtisek, P.; Hermann, P. Coord. Chem. Rev. (2001), 216-217, 287-312, and references cited therein.
- [8] Pujo-Bouteille, A.; Lamande, L.; Lopez, L.; Cazaux, L.; Bellan, J. Tetrahedron (1998), 54, 3817-3826.
- [9] G.W. Gokel, , Chem. Soc. Rev. (1992), 39-47.

ELECTRONIC STRUCTURE OF ENDOMORPHIN-2 ANALOGS CONTAINING NAL⁴ MODIFICATIONS

Rafał Kruszyński¹, Anna Janecka²

¹Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz, Żeromskiego 116 90-924 Łódź, Poland ²Department of Medicinal Chemistry, Medical University, Lodz, Poland

Endomorphin-1 (Tyr-Pro-Trp-Phe-NH₂) and endomorphin-2 (Tyr-Pro-Phe-Phe-NH₂) originally isolated from bovine [1] and later from human [2] brain show high affinity (Ki = 0.36 nM and 0.69 nM, respectively) for the μ -opioid receptor. They also have very high selectivity for μ - over δ - and κ -receptors [1] and therefore are considered to be endogenous ligands for this receptor.

Although related to each other, the sequences of endomorphins are quite distinct from traditional opioids (enkephalins, endorphins and dynorphins) in which the first four amino acids are Tyr-Gly-Gly-Phe, and which lack the amidated N-terminus. Endomorphin-2 is structurally related to morphiceptin (Tyr-Pro-Phe-Pro-NH2), derived from enzymatic digest of milk protein, β -casein, as they both share the same N-terminal Tyr-Pro-Phe sequence and differ only in position 4 (Phe and Pro, respectively). Endomorphin-1 has the same N-terminal tripeptide sequence Tyr-Pro-Trp as another brain μ -receptor ligand, Tyr-W-MIF-1 (Tyr-Pro-Trp-Gly-NH₂) [3, 4].

High affinity of endomorphin-1 and-2 for the μ -opioid receptor *in vitro* is consistent with *in vivo* antinociceptive activity [5-8]. Endomorphins significantly increase nociceptive thresholds after spinal and supraspinal administration [5, 9, 10] and these effects are blocked by non-specific opioid antagonist naloxone and μ -selective β -funaltrexamine (1). Endomorphins did not elicit antinociception in μ -opioid receptor knockout mice, which are also insensitive to morphine [11]. Several papers have been published concerning antinociceptive effects of endomorphin-1 and/or-2 after intracerebroventricular (i.c.v.) [1, 5, 12, 13], intrathecal (i.t.) [1, 5, 7, 14, 15] or peripheral [11] administration in mice or rats in different pain tests.

In the present study we investigated the electronic structures of endomorphin-2 analogs with 1-Nal and 2-Nal, in L or D-configuration, in position 4. This leads to explanation of these analogs biological properties. Binding affinities for the μ -receptor shows that [1-Nal⁴]- and [2-Nal⁴]-endomorphin-2 interacted poorly with μ -receptor, displaying 15- and 30-fold lower affinity than endomorphin-2 (IC₅₀ = 97.7 ± 1.76 nM and 154 ± 3.90 nM, respectively). In the functional GPI assay [1-Nal⁴]endomorphin-2 was a weak μ -agonist and was essentially inactive in the MVD assay. [2-Nal⁴]endomorphin-2 was about 20-fold weaker μ -agonist than the endomorphin-2 parent peptide in the GPI assay. In the MVD assay, this compound was a weak partial δ-agonist and therefore was about 5 times more μ -selective than endomorphin-2, as indicated by the MVD/GPI IC50 ratio. Peptides with D-1-Nal and D-2-Nal in position 4 were μ -agonists with 7- and 10-fold lower affinity than endomorphin-2, respectively, in the binding assay, weak μ -antagonists in the GPI assay and were inactive in the MVD assay.

Acknowledgements

This work was financed by statutory funds allocated by the Ministry of Scientific Research and Information Technology to the Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz.

References

- [1] Zadina, J.E., Hackler, L., Ge, L.J. & Kastin, A.J. (1997) Nature 386, 499-502.
- [2] Hackler, L., Zadina, J.E., Ge, L.J., Kastin, A.J. (1997) Peptides 18, 1635-1639.
- [3] Erchegyi, J., Kastin, A.J., Zadina, J.E. (1992) Peptides 13, 623-631.
- [4] Hackler, L., Kastin, A.J., Erchegyi, J., Zadina, J.E. (1993) Neuropeptides 24,159-164.
- [5] Goldberg, I.E., Rossi, G.C., Letchworth, S.R., Mathis, J.P., Ryan-Moro, J., Leventhal, L., Su, W., Emmel, D., Bolan, E.A. and Pasternak G.W. (1998) *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **286**, 1007-1013.
- [6] Ohsawa, M., Mizoguchi, H., Narita, M., Nagase, H., Kampine, J.P., and Tseng L.F., (2001) J. Pharmacol. Exp. Ther. 298, 592-597.
- [7] Stone, L.S., Fairbanks, C.A., Laughlin, T.M., Nguyen, H.O., Bushy, T.M., Wessendorf, M.W., Wilcox, G.L. (1997) *Neuroreport* 8, 3131-3135.
- [8] Tseng, L.F., Narita, M., Suganuma, C., Mizoguchi, H., Ohsawa, M., Nagase, H., Kampine J.P. (2000) J. Pharmacol. Exp. Ther. 292, 576-583.
- [9] Sakurada, S., Zadina, J.E., Kastin, A.J., Katsuyama, S., Fujimura, T., Murayama, K., Yuki, M., Ueda, H., Sakurada, T. (1999) *Eur. J. Pharm.* **372**, 25-30.
- [10] Shane, R., Wilk, S., Bodnar, R.J. (1999) Brain Res. 815, 278-286.
- [11] Horvath, G. (2000) Pharmacol. Ther. 88, 437-463.
- [12] Yamaguchi, T., Kitagawa, K., Kuraishi, Y. (1998) Jpn. J. Pharmacol. 78, 337-343.
- [13] Ronai, A.Z., Timar, J., Mako, E., Erdo, F., Gyarmati, Z., Toth, G., Orosz, G., Furst, S., Szekely, J.I. (1999) *Life Sci.* 64, 145-152.
- [14] Chapman, V., Diaz, A., Dickenson, A.H. (1997) Br. J. Pharmacol. 122, 1537-1539.
- [15] Przewlocka, B., Mika, J., Labuz, D., Toth, G., Przewlocki, R. (1999) Br. J. Pharmacol. 367, 189-196.

TIME-RESOLVED SAXS STUDY OF CRYSTALLIZATION OF POLY(ETHYLENE OXIDE) AND ITS BLEND WITH STYRENE BASED IONOMER

Cz. Ślusarczyk¹, K. Suchocka-Gałaś²

¹ Institute of Textile Engineering and Polymer Materials, University of Bielsko-Biala, Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, Poland ² Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University, Torun, Poland

Polymer blends represent one of the most important fields in polymer science due to the strong economic incentives arising from their use. The study of polymer blends where one component is a crystallizable linear polymer and the other is an ionomer e.g. a polymer containing a small fraction of ionic comonomer, typically neutralized with metal cations, has received less attention in recent years. In a such crystalline/amorphous blend crystallization is accompanied with the segregation of amorphous diluent [1]. These processes are determined by the interplay between the diffusion coefficent of an amorphous component molecules and the crystal growth rate. The presence of ionic groups in amorphous component causes the strong intermolecular interactions which influence both of these factors and taking them into account is important to understand the blend crystallization.

In the earlier works [2, 3] we used "static" SAXS experiments and differential scanning calorimetry (DSC) to determine the miscibility and morphology of blends of poly(ethylene-oxide) (PEO) and styrene-acrylic acid (S-AA) copolymers neutralized with alkali metals (Na⁺, Li⁺). In this study, we investigated the effects of blend composition and the content of ionic groups in amorphous ionomers on the segregation of amorphous component. It was found that PEO is partially miscible with styrene based ionomers due to ion-dipole interactions and that ionomers segregated interfibrillarly.

In the present paper we focus on non-isothermal crystallization (via timeresolved small- and wide-angle X-ray scattering experiments) of neat PEO and its 50/50 blend with ionomer containing 6.4 mol% of sodium acrylate (ANa). For the blend at temperatures below 20 °C we have observed a modest increase of the lamellar layer thickness, while the long period remains the same within experimental uncertainty. This is in agreement with crystallization at a lower degree of supercooling (ΔT) and diffusion of the ionomer into interfibrillar regions during the course of crystallization. The lowering of ΔT is related to the depression of the melting point (T_m) of the PEO in the blend as it was revealed by DSC experiments [2]. The T_m -depression results from interactions between components of the PEO/S-ANa system.

^[1] Runt, J. P. in *Polymer Blends*, edited by D. R. Paul & C. B. Bucknall, pp. 167-186. New York: Wiley (2000).

^[2] Ślusarczyk, Cz., Suchocka-Gałaś, K., J. Fabia & Włochowicz, A. J. Appl. Cryst. (2003) 36, 698-701.

^[3] Suchocka-Gałaś, K., Ślusarczyk, Cz. & Włochowicz, A. Eur. Polym. J. (2000) 36, 2167-2174.

SULFONAMIDES AND DHFR INHIBITORS. III. STEREOELECTRONIC EFFECTS GOVERNING CONFORMATION OF SULFAMERAZINE

Katarzyna Sowińska, Jakub Wojciechowski and Wojciech M. Wolf

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź, Łódź, Poland. E-mail: wmwolf@p.lodz.pl

Sulphonamides are structural analogues of p-aminobenzoic acid which is essential for the synthesis of folic acid in bacteria. Folate is required for the synthesis of nucleic acids in both bacteria and mammals. However, mammals obtain their folic acid with diet and do not synthesize it, whereas bacteria do. Sulphonamides compete with paminobenzoic for the active site of the enzyme dihydropteroate synthetase. Therefore sulphonamides inhibit growth of bacteria but do not kill them. Sulfamerazine has bacteriostatic activity similar to that of sulfamethoxazole. It is often applied together with DHFR inhibitors.

Conformation of sulfonamides is often controlled by the charge transfers existing between the sulfonyl group and nitrogen atom. These interactions prompt the nitrogen lone pair to be positioned *anti* in respect to the S-C bond and help to counteract the high electron-withdrawing capacity of the sulfonyl groups. Finally, they reduce the large positive charge present on sulfur atom. The most pronounced interactions have been examined using the Weinhold's Natural Orbital Theory and will be discussed in detail.

Crystal data: a = 11.1892(5) b = 8.3503(4), c = 14.0191(7) Å, $\beta = 99.398(4)^{\circ}$, $P2_{1/c}$, MoK α radiation, KUMA Diffraction KM4 diffractometer, 15698 measured reflections, 2348 unique data, $R_{int} = 0.025$, wR2 = 0.101, conventional R = 0.0366(2323 reflections with F>4 σ (F)), S = 1.07.



Fig. 1. Structure of the novel sulfamerazine polymorph. Displacement ellipsoids are displayed at the 50% probability level.

The authors would like to acknowledge support from the Polish State Committee for Scientific Research, project 3 T09A 036 26.

BADANIE Σ(r_i)² CZĄSTECZEK CIEKŁYCH KRYSZTAŁÓW HOMOLOGU CB n (5-9)

Przemysław Adamski

Instytut Fizyki Politechniki Łódzkiej ul Wólczańska 219 93-005 Łódź e-mail ifb1@p.lodz.pl

Ciekłe kryształy należa do substancji chemicznych, których własności fizyczne są intensywnie badane. Badajac wartości współczynników załamania światła ne i no oraz gestości ciekłych kryształów można dowiedzieć się wielu szczegółów dotyczacych samej cząsteczki ciekłego kryształu. Ze wspomnianych wyżej wartości makroskopowych jesteśmy w stanie, korzystając z właściwych teorii polaryzacji cieczy, obliczyć składowe tensora polaryzowalności cząsteczki α_{\parallel} , α_{\perp} oraz ich anizotropię (α_{\parallel} - α_{\perp}). Badania stosunku ($\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$) w zależności od temperatury pozwoliły na rozdzielenie tensora polaryzowalności α_{\parallel} , α_{\perp} na sumę dwu tensorów $\alpha_{\parallel 1}$, $\alpha_{\perp 1}$ oraz $\alpha_{\parallel c}$, $\alpha_{\perp c}$.[1,2] Tensor $\alpha_{\parallel 1}$, $\alpha_{\perp 1}$ jest nazywany tensorem odległościowym bo na jego składowe ma wpływ zmiana odległości elektron proton w każdym atomie cząsteczki przy zmianie temperatury próbki ciekłego kryształu. Zmiany te są wywołane wpływem sił van der Walssa na atom bedacy układem złożonym. Siły te jednoczśnie wpływaja na zmiane stanu skupienia cieczy o własnościach ciekłego kryształu. W pracy Wolkenszteina [3] można znaleźć związek składowych tensor $\alpha_{\parallel 1}$, $\alpha_{\perp 1}$ z sumą kwadratów rzutów wektora odległości elektron proton w atomach cząsteczki ciekłego kryształu. W oparciu o powyższe związki Autor uzasadnił wzór wiążący jednocześnie te składowe z kwadratem odległości $\Sigma(r_i)^2$. Matematyczna postać wzoru: $\Sigma(r_i)^2 = (Z r_o)^{1/2} [(\alpha_{\perp 1})^{1/2} +$ $(1/2)(\alpha_{\parallel 1})^{1/2}$]. Ponieważ składowe tensora $\alpha_{\parallel 1}$, $\alpha_{\perp 1}$ są liniową funkcją temperatury to i wielkość $\Sigma(r_i)^2$ jest linowa funkcja temperatury, i maleje ze wzrostem temperatury. W tej pracy badano podobne zależności temperaturowe wielkości $\Sigma(r_i)^2$ cząsteczek homologu CB n (5-9) dla jednej długości fali śiatła, co umożliwiło opracowanie nowych zależności odpowiednich wartości $\Sigma(r_i)^2$ od nowego parametru jakim się okazała masa cząsteczkowa M ciekłych kryształów. Na wykresach liniowej zależności $\Sigma(r_i)^2$ od temperatury można wyróżnić charakterystyczne wartości $\Sigma(r_i)^2$ dla dwu temperatyr: T_o temperatura przejścia cieczy do stanu ciekłego kryształu i T_c temperatury krystalizacji do ciała stałego.

СК	M g/mol	$y=a_4\Delta T + b_4$	$\Sigma(r_i)^2_{To} 10^{-16} cm^2$	$\Sigma(r_i)^2_{Tc} 10^{-16} cm^2$
CB 5	249.4	$y = 0.0293 \Delta T + 312.4$	312.4	312.69
CB 6	263.4	y= 0.1578 ΔT +328.57	328.57	330.8
CB 7	277.4	y =0.1696 ΔT + 347.49	347.49	349.6
CB 8	291.4	$y = 0.2613 \Delta T + 361.27$	361.27	365.2
CB 9	305.5	$y = 0.1144 \Delta T + 382.52$	382.52	385.53

Tabela I. Zależność $\Sigma(r_i)^2_{To}$ i $\Sigma(r_i)^2_{Tc}$ od masy cząsteczkowej ciekłych kryształów.

Obie te wartości zebrano w Tabeli I wraz ze znanymi masami cząsteczkowymi ciekłych kryształów badanych. Na podstawie tych danych wykreślono zależność $\Sigma(r_i)^2_{To}$ i $\Sigma(r_i)^2_{Tc}$ od masy cząsteczkowej M ciekłych kryształów. Oba wykresy okazały się liniami

prostymi o różnych nachyleniach. Otrzymane równania prostych metodą najmniejszych kwadratów mają następujące postaci matematyczne:.

$$\Sigma(\mathbf{r}_i)^2_{T_0} = 1.2382 \text{ M} + 2.8501 \qquad \mathbf{R}^2 = 0.9965$$

 $\Sigma(\mathbf{r}_i)^2_{T_c} = 1.285 \text{ M} - 7.7202 \qquad \mathbf{R}^2 = 0.9989$

Punkt przecięcia tych prostych otrzymany z odpowiedniego równania wynosi 227 g/mol gdy masa czasteczkowa ciekłego kryształu o numerze 4 z badanego homologu wynosi 235. g/mol. Następny ciekły ktyształ ze wspomnianego homologu CB 3 ma mase M = 220.6 g/mol. Z wykresu przedstawiającego obie linie opisane wspomnianymi równaniami wynika, że ciecze o ciężarze cząsteczkowym poniżej 227 g/mol nigdy nie będą posiadać własności ciekłego kryształu. Wynika stąd, że ciecz o symbolu CB 3 nigdy nie wykaże własności ciekłokrystalicznych. Ciecz o symbolu CB 4 powinna mieć własności ciekłokrystaliczne, ale są one trudne do zaobserwowania bo 235 i 227 g/mol są liczbami bardzo bliskimi. Z badanego homologu dopiero CB 5 wykazał własności ciekłego kryształu. Ciekłych kryształów należy się spodziewać wśród cieczy o ciężarze cząsteczkowym powyżej wartości 227 g/mol. Autor opracowania badał zależność $\Sigma(r_i)^2$ T_{c} i $\Sigma(r_i)^2 T_c$ od masy czasteczkowej M ciekłych kryształów do jej wartości ponad 400 g/ mol. Trudno jest coś powiedzieć o zachowaniu się tej prostej powyżej wspomnianej wyżej masy cząsteczkowej. Dodatkowo wiemy, że są ciecze o masie cząsteczkowej wiekszej od wartości 227 g/mol, które nie sa ciekłymi kryształami. Jak można wyjaśnić to zjawisko?. Autor uważa, że problem leży w istnieju dwu zjawisk w omawianym zagadnieniu. Mianowicie siły van der Walssa przy zmianie temperatury próbki cieczy zmieniają odległości międzycząsteczkowe i równocześnie odległości elektronóe od jąder w atomach cząsteczki. Otrzymane liniowe zależności $\Sigma(r_i)^2$ To i $\Sigma(r_i)^2$ To od masy cząsteczkowej M ciekłych kryształów. dotyczą tylko ciekłych kryształów. W przyrodzie mogą istnieć takie ciecze, które osiągają stan stały dla wartości $\Sigma(r_i)^2 T_c$ mniejszej od wartości $\Sigma(r_i)^2$ _{Tc} leżącej na prostej przejścia ze stanu izotopowej cieczy do ciekłego kryształu. Taka cciecz nie będzie mieć własności ciekłokrystalicznych. Dwie ciecze o identycznych ciężarach cząsteczkowych muszą się różnić ilością różnych pierwiasków w cząśteczce przy tej samej masie cząsteczkowej oraz konfiguracją wiązań chemicznych. Obie te różnice wpływają na fakt otrzymywania różnych watrości $\Sigma(r_i)^2 T_c$ i $\Sigma(r_i)^2 T_{o}$. Jeżeli wystąpi relacja $\Sigma(r_i)^2 T_{c} < = \Sigma(r_i)^2 T_{o}$. to ta ciecz nie będzie mieła własności ciekłokrystalicznej, bo wcześniej zamieni się na ciało stałe. Tylko ciecze o zależności odwrotnej są ciekłymi kryształami. Dzieki przeprowadzonym przez Autora badaniom poznaliśmy wielkość decydującą o własnościach ciekłokrystalicznuch cieczy i jej zależność od masy cząsteczkowej M. Ponadto wiemy, że siły van der Walssa są tymi, które decydują nie tylko o zmianach stany skupienia materi ale również o istnieniu własności ciekłokrystalicznych cieczy. Wiemy również, że przyczyną isnienia ciekłych kryształów należy szukać w różnicach konfiguracji cząsteczek cieczy. Badania powyższe nie zamykaja możliwości dalszych badań w tej dziedzinie.

LITERATURA

[1]. P. Adamski Study of square of sum of electronand proton distance in $C_nH_{2n+1}OC_6H_4C(O)OH$ in Liquid Crystals. Chemistry, Physics, and Applications. Jozef ⁻mija editors, Proceedings of SPIE Vol. 4147 pp. 160 (2000)

[2]. P. Adamski. Why certain liquid have the liquid crystal properties?. in XV Conference on Liquid Crystals, edited by Józef ⁻mija, Proceedings of SPIE Vol. 5565 (SPIE Bellingham, WA, 2004) pp 223-228.

[3]. M. Volkenstein M. A. Elysevitz B. J. Ctepanov "Molecular Oscillations" T II Electrooptic Molecule Oscillations" State Publishers of Techno-theoretical Literature Moscow (1949) 82

WYKORZYSTANIE APARATU "XSTRESS 3000" DO OKREŚLENIA ZAWARTOŚCI MARTENZYTU ODKSZTAŁCENIA I ZMIAN PROFILI DYFRAKCYJNYCH W FOLII AUSTENITYCZNEJ

Bogdan Banaś, Krzysztof Junik, Bartłomiej Fassa

Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej Wrocław, Smoluchowskiego 25

Stale austenityczne typu AISI należą do materiałów, w których pod wpływem odkształcenia plastycznego może zachodzić przemiana martenzytyczna. W wyniku przemiany faza γ Fe (austenit) o strukturze FCC przemienia się w martenzyt o strukturze tetragonalnej lub heksagonalnej. Ta cecha zwiększą zdolność stali do plastycznego formowania, jak również polepsza jej odporność korozyjną. Stale tego typu mogą być wykorzystywane jako materiały z pamięcią kształtu. Przemiana fazowa i deformacja plastyczna powodują zmiany w strukturze krystalicznej materiału, które wpływają na kształt i szerokość profilu dyfrakcyjnego.

Zastosowano metodę określania austenitu szczątkowego [1],[5] do wyznaczenia **zawartości martenzytu odkształcenia** w deformowanej plastycznie stali austenitycznej AISI 304. Określono zmiany szerokości połówkowych linii dyfrakcyjnych **FWHM** jak i szerokości integralnych β dla obydwu faz. Wykorzystano klasyczną metodę określania szerokości integralnej linii dyfrakcyjnej [4]:

$$\beta = \int I(x) dx / I_{\max}$$

gdzie I(x), I_{max} oznaczają kolejno intensywności w punkcie x i intensywność maksymalną profilu.

Szacowano wielkości krystalitów i zniekształcenia sieciowego austenitu przy wykorzystaniu tylko jednej linii dyfrakcyjnej[3]. Jako wzorzec wykorzystano linie dyfrakcyjne krzemu (Si).

Pomiary wykonano na aparacie RTG XSTRESS 3000. Stosowano filtrowane promieniowanie lampy chromowej CrK(filtr V). Badano próbki stali austenitycznej AISI 304 w postaci folii o grubości ok. 100 µm i szerokości 4 mm po statycznej próbie rozciągania. Odkształcenie próbki wyniosło około 32%.

Pomiary przeprowadzono w 3-ech punktach o wielkości powierzchni naświetlania 1 mm² w odległości od miejsca złomu:

punkt 1	0 - 1 mm
punkt 2	1 - 2 mm
punkt 3	2 - 3 mm

Zawartości martenzytu odkształcenia określano metodą bezpośredniego porównania [1] wykorzystując linie dyfrakcyjne {220} austenitu i {211} martenzytu. Zawartości martenzytu w poszczególnych punktach pomiaru przedstawione są w tabeli 1, a zmiany szerokości połówkowej linii dyfrakcyjnej, szacowane wielkości krystalitów i zniekształceń sieci austenitu przedstawia tabela 2.

Tabela 1. Procentowa zawartość martenzytu w różnej oc	dległości od miejsca złomu
---	----------------------------

odległość od złomu [mm]	0-1	1-2	2-3
zawartość martenzytu %	25.4	17.8	9.0

Tabela 2. Zmiany szerokości połówkowej, wielkości krystalitów i zniekształceń sieci linii {220} austenitu w różnej odległości od miejsca złomu.

odległość od złomu [mm]	0-1	1-2	2-3
FWHM [°20]	1.646	1.530	1.418
Wielkość krystalitów[A]	448	559	773
Zniekształcenie sieci[%]	0.00242	0.00224	0.00210



Rys.1 Linie (220) austenitu po separacji składowej $K_{\alpha 2}$ kolejno od góry dla zawartości 91, 83 i 75% austenitu.

Literatura

- 1. B.D.Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley (1978).
- 2. H.P.Klug, L.E.Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, John Wiley(1974), New York.
- 3. J.I. Langford, J.Appl.Cryst. 11. 10. (1978).
- 4. Th.H.De Keijser, J.I. Langford, E. J.Mittemeijer, A.B.Vogels, J.Appl.Cryst. 15. 308.(1982).
- 5. ASTM E 975-95: Standard Practise for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation.

OTRZYMYWANIE I CHARAKTERYSTYKA MONOKRYSZTAŁÓW NADPRZEWODNIKÓW WYSOKOTEMPERATUROWYCH $Pb_2Sr_2(R,Ca)Cu_3O_{8+\delta}, R = Y, Tb$

Ewa Bukowska, Grzegorz Dyl¹, Andrzej Zaleski, Tomasz Plackowski

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, P Nr.1410, 50-950 Wrocław2 ¹Uniwersytet Wrocławski, Pl. Uniwersytecki1, 50-137 Wrocław

Monokryształy nadprzewodników wysokotemperaturowych $Pb_2Sr_2(R,Ca)Cu_3O_{8+\delta}$, R=Y, Tb otrzymano metodą krystalizacji ze stopionego PbO. Opisano metodę wzrostu monokryształów i sposobu ich wyizolowania z topnika oraz wpływ warunków krystalizacji na wielkość i właściwości kryształów. Zaprezentowano wyniki badań mikroskopowych (SEM) i analiz składu chemicznego (EDX). Skład fazowy i strukturę określano metodą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej. Wykonano analizy termograwimetryczne (TG, DTA) w powietrzu oraz w atmosferze tlenu i argonu. Charakterystykę właściwości nadprzewodzących kryształów przeprowadzono metodą pomiaru podatności magnetycznej.

STRUCTURAL CHANGES IN In(Ga,Al)As/InP SYSTEM ANNEALED UNDER HIGH HYDROSTATIC PRESSURE

J. Bąk-Misiuk¹, A. Shalimov¹, K. Orlińska¹, A. Misiuk², J. Kaniewski², E. Lusakowska¹, J. Muszalski², W. Wierzchowski³, K. Wieteska⁴, and W. Graeff⁵

¹Institute of Physics, PAS, Al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw ²Institute of Electron Technology, Al. Lotnikow 46, 02-668 Warsaw ³Institute of Electronic Materials Technology, Wolczynska 133, 01-919 Warsaw ⁴Institute of Atomic Energy, 05-400 Swierk-Otwock ⁵DESY HASYLAB, Notkestrasse 85, D-22603 Hamburg

During last years considerable research activity has been devoted to study the mechanism by which misfit strain relaxation occurs in thin layer systems. Such relaxation in $A^{III}B^V$ semiconductor layers is usually accompanied by a creation of misfit dislocations. The α dislocations are much more mobile than the β ones. For the case of tensile and compressively strained layers, the α dislocation are oriented in the [-110] and [110] directions, respectively. It has been reported that the layer under compression relaxes symmetrically along the two <110> directions, whereas the layers under tension relax asymmetrically [1]. Depending on the growth conditions, the In(Ga,AI)As layers grown on the InP substrate can be both under compressive or tensile strain due to lattice parameter differences. The high temperature – high pressure (HT - HP) treatment of the AlGaAs/GaAs, GaMnAs/GaAs and InAlAs/InP samples has been reported to induce the changed defect structure of layers as well as to affect strongly their optical and electrical properties (see e.g [2]).

In this paper an influence of the HT - HP treatment on crystallographic properties of compressively or tensile strained In(Ga,Al)As layers, in dependence on their primary defect structure and primary strain state, are investigated by X-Ray (also synchrotron, at DESY HASYLAB) methods.

The surface topographs of some investigated samples are presented in Fig.1.

Additional tensile strain is created in effect of the HT - HP treatment. This strain results from the differences of bulk modulus and of thermal expansion coefficient of the layer and substrate materials. The changes of structural properties of the In(Ga,AI)As layers subjected to high temperature - high pressure treatment at 670 K - 1.2 GPa strongly depend on the initial strain state and defect structure. After the HT - HP treatment, the changed strain state has been evidenced only in the tensile strained layers. The high pressure treatment results in the increased misfit dislocation density; it depends on the primary defect structure of the layers and substrate.

After the treatment, reciprocal space maps of the sample labelled **1** showed an increase of the diffuse scattered intensity when the [-110] direction was perpendicular to the diffraction plane (Fig. 2). Such behaviour is a characteristic feature of the increased misfit dislocations density being created in the structure. In this case the dislocation density changes at least at the $1 \cdot 10^4$ cm⁻¹ level have been detected [3]. However, the dislocation density was still too small to be reliably detected by a relaxation - induced shift of layer peak in the reciprocal space maps. It means that changes of the in - plane lattice parameter are within the limit of experimental error, $\pm 4 \cdot 10^{-4}$ Å.

In the case of structure 2, an increase of the out – of - plane lattice parameter for about $(8\pm2)\cdot10^{-4}$ Å has been detected, indicating on rather small relaxation effect.



Fig.1. X-ray synchrotron surface topographs of InGaAs/InP samples.



Fig. 2. (004) reciprocal space maps of $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$, recorded along [-110] direction, before (**a**) and after HT – HP treatment (**b**).

For the compressively strained layer, the kind and density of dislocations were estimated using the method proposed by Kaganer [4]. The $In_{0.53}All_{0.47}As$ layer (3) under compressive strain relaxes symmetrically along the two <110> directions. For the case of [110] direction, it has been found that the 90° dislocation have been created only. For the case of [-110] direction, the 90° as well as 60° dislocations have been found.

The densities of dislocations oriented in the both $\langle 110 \rangle$ directions are the same. Contribution of 60° and 90° dislocations is equal to 65% and 35%, respectively. No changes of the dislocation density after the HT - HP treatment have been observed but the contributions of 60° and 90° dislocations have been modified. Along the [110] direction, the contributions of 60° and 90° dislocations are determined as equal to 60% and 40%, respectively. On the other hand, the contributions of 60° and 90° dislocations along the [-110] direction are, respectively, 20% and 80%.

References

- G. Salvati, C. Ferrari, L. Lazzarini, L. Nasi, A.V. Drigo, M. Berti, D. De Salvador, M. Natali, and M. Mazzer, *Appl. Surf. Sci.*, 188 (2002) 36.
- [2] A. Shalimov, J. Bak-Misiuk, J. Kaniewski, A. Misiuk, J. Domagala, E. Kowalczyk, phys. stat. sol (c), 2 (2005) 1948.
- [3] V. Grossman, H. Hainke, K. Leonardi, D. Hommel, J. Cryst. Growth, 214/215 (2000) 247.
- [4] V. M. Kaganer, R. Kohler, M. Schmidbauer, R. Opitz, B. Jenichen, Phys. Rev. B, 55 (1997) 1793.

<u>Acknowledgments</u>. This work was partially supported by the State Committee for Scientific Research (Republic of Poland) (Grant No72/E-67/SPB/5.PR UE/DZ27/2003-2005) and by G1MA-CI-2002-4017 (CEPHEUS).

STRUKTURA KRZEMU IMPLANTOWANEGO AZOTEM I WYGRZANEGO W WARUNKACH PODWYŻSZONEGO CIŚNIENIA HYDROSTATYCZNEGO

¹A. Misiuk, ²J. Bąk-Misiuk, ²K. Orlińska, ¹A. Barcz, ³B. Surma, ¹M. Prujszczyk

¹Instytut Technologii Elektronowej, Al. Lotników 46, 02-668 Warszawa ²Instytut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa ³Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Separacja elektryczna przypowierzchniowej warstwy monokrystalicznego krzemu od podłoza poprzez implantację jonami azotu (istotna dla mikroelektroniki w aspekcie wytwarzania struktur typu SOI) napotyka na znaczne problemy, m. in. z powodu generacji dyslokacji oraz niejednorodnej granicy między azotkową warstwą zagrzebaną i Si. Wygrzewanie Si:N w warunkach wysokiego ciśnienia hydrostatycznego (HP) stwarza w tym aspekcie interesujące perspektywy [1-3]. W prezentowanej pracy zbadano wpływ HP na strukturę Si:N wygrzewanego w temperaturze do 1400 K (HT).

W celu wytworzenia Si:N, monokrystaliczny krzem otrzymany metodą Czochralskiego (Cz-Si) implantowano N_2^+ (dawka, D = 1x10¹⁷ cm⁻², 140 keV). Cz-Si:N wygrzewano następnie przez 1 – 10 godzin w warunkach HP argonu do 1,4 GPa.

Strukturę defektowa próbek badano metodami rentgenowskimi (w tym wykonywano mapy sieci odwrotnej, RMSO, dla refleksu 004), fotoluminescencyjnymi (PL) oraz elektronomikroskopowymi. Profile koncentracji domieszek okreslano przy pomocy spektroskopii jonów wtornych (SIMS).

W przypadku Cz-Si:N wygrzewanego w 723 – 920 K stwierdzono generację mozaikowej struktury warstwowej (Rys. 1).

Struktura warstwowa zanika w przypadku wygrzewania próbek w 1270 K i wyższych temperaturach, jakkolwiek obserwowano pewną mozaikę w przypadku wygrzewania Cz-Si:N w warunkach cisnienia zbliżonego do atmosferycznego (Rys. 2A). Wygrzewanie w 1400 K w warunkach wysokich HP prowadzi do znaczącego polepszenia struktury (Rys. 2B). Wydatny wpływ HP na doskonałość strukturalną wygrzewanego Cz-Si:N potwierdzają badania PL i elektronomikroskopowe.

Jak wynika z badań SIMS (Rys. 3), wygrzewanie w warunkach HP wywiera ponadto znaczący wpływ na rozkład wgłebny azotu oraz tlenu, geterowanego do zaburzonego przez implantację obszaru z objętości zawierajacego tlen Cz-Si.



Rys. 1. RMSO od Si:N poddanego wygrzaniu przez 10 godzin w 923 K pod cisnieniem 10⁵ Pa (A) i 1,1 GPa (B). Osie w jednostkach 20 π/λ ; λ - długość fali.

A-63



Rys. 2. RMSO od Si:N poddanego wygrzaniu przez 5 godzin w 1400 K pod cisnieniem 10⁷ Pa (A) i 1,4 GPa (B). Osie w jednostkach 20 π/λ ; λ - długość fali.



Rys. 3. Profile koncentracji azotu i tlenu w Cz-Si:N, bezpośrednio po implantacji oraz wygrzanego przez 5 godzin w 1400 K pod ciśnieniem 10^5 Pa i 1,4 GPa.

Jak wykazały pomiary fotoluminescencyjne, koncentracja niedużych defektów azotkowych ulega zmniejszeniu wraz z HP; widmo PL od Cz-Si:N wygrzanego w 1400 K – HP przez 5 godzin jest podobne jak widmo PL wyjściowego, nieimplantowanego Cz-Si. Jak wykazały badania elektronomikroskopowe, grubość warstwy wzbogaconej w azot ulega zmniejszeniu; w podobny sposób ulegają zanikowi nieregularności na granicy warstwy azotkowej i krzemu.

Efekt podwyższonego ciśnienia atmosfery gazowej na regenerację struktury krystalicznej wygrzewanego Cz-Si:N jest uwarunkowany wpływem HP na ruchliwość atomów azotu, kinetykę ich reakcji z atomami krzemu oraz na niedopasowanie sieciowe na granicy Si_3N_4/Si .

Literatura

- [1] J. Bak-Misiuk, A. Misiuk, W. Paszkowicz, A. Shalimov, J. Härtwig, L. Bryja, J.Z. Domagala, J.Trela, W. Wierzchowski, K. Witeska, J. Ratajczak, W. Graeff, *J. Alloys Comp.*, **362** (2004) 275.
- [2] W. Rzodkiewicz, A. Kudła, A. Misiuk, B. Surma, J. Bak-Misiuk, J. Härtwig, J. Ratajczak, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 7 (2004) 399.
- [3] B. Surma, A. Misiuk, A. Wnuk, A. Bukowski, W. Rzodkiewicz, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 7 (2004) 405.

MOŻLIWE ZMIANY SYMETRII UPORZĄDKOWANEJ FAZY NISKOTEMPERATUROWEJ KRYSZTAŁÓW A₂MnCl₄·2H₂O (A = Cs, Rb)

Maria Członkowska, Zbigniew Tylczyński

Wydział Fizyki, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Umultowska 85, 61-614 Poznań

Kryształy należące do rodziny opisanej ogólną formułą $A_2BY_4 \cdot 2H_2O$ (gdzie $A = NH_4$, K, Rb, Cs; B = Cu, Mn, Ca, Ni; Y = Cl, Br) z jonami Mn²⁺, Ca²⁺ i Ni² w temperaturze pokojowej wykazują symetrię trójskośną z grupą przestrzenną P $\overline{1}$, Z = 1 [1]. Ich strukturę tworzą oktaedry wodno-halogenowe. Jony chloru tworzą na płaszczyźnie *a-b* kwadrat, a pozycje wszystkich oktaedrów są równocenne. Jak dotychczas nie ma informacji o strukturalnych przejściach fazowych w tej grupie kryształów. Natomiast obserwowano w nich strukturę domenową [1], choć natura tych domen nie została opisana. Oba kryształy w temperaturach krigenicznych podlegają uporządkowaniu antyferromagnetycznemu [2].

Obserwacja domen w świetle spolaryzowanym wykazała ich ferroelastyczny charakter. Co więcej, w temperaturach bliskich temperaturze dehydratacji, zaobserwowano jej reorganizację. Zespolona przenikalność dielektryczna obu kryształów, wykazała w pobliżu 260 K anomalię zarówno części rzeczywistej, jak urojonej, a także istnienie poniżej tej temperatury niskoczęstotliwościowej dyspersji. Pomiary zmiany polaryzacji w funkcji temperatury, jak również kształt anomalii dielektrycznej pozwalają wnioskować o słabym ferroelektrycznym charakterze przemiany w 260 K.

W pracy zawarto również rozważania dotyczące symetrii hipotetycznej fazy prototypowej oraz niskotemperaturowej fazy ferroelektrycznej.



Struktura domenowa w krysztale Cs₂MnCl₄·2H₂O (powiększenie×5)

Struktura domenowa w krysztale Cs₂MnCl₄·2H₂O (powiększenie×10)

A-64



Rzeczywista część przenikalności dielektrycznej kryształu Cs₂MnCl₄·2H₂O.



Urojona cześć przenikalności dielektrycznej kryształu Cs₂MnCl₄·2H₂O.

Literatura:

- [1] Jensen, S.J.: Acta Chem. Scand. 18 (1964) 2085.
- [2] McElearney, J.N., Forstat, H., Bailey, P.T., Ricks, J.R.: Phys. Rev. B13 (1976) 1277.

SAMOORGANIZUJĄCE SIĘ KRYSZTAŁY EUTEKTYCZNE TbScO₃/Tb₃Sc₂Al₃O₁₂

Ryszard Diduszko, Dorota Anna Pawlak, Katarzyna Kolodziejak

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska133, 01-919 Warszawa

W niniejszej pracy prezentowane są samoorganizujące się mikrostruktury tlenkowe otrzymane przy pomocy metody mikro-wyciągania (*ang. micro-pulling down*) na bazie kierunkowej krystalizacji dwufazowych eutektyków. Metoda mikro-wyciągania została rozwinięta w Japonii w latach dziewięćdziesiątych jako metoda do otrzymywania włókien monokrystalicznych. Pozwala ona na otrzymanie monokrystalicznych włókien o średnicy ok. 150 – 3000 μ m, o teoretycznie nieograniczonej długości w szerokim zakresie prędkości wzrostu. W niniejszej pracy wykorzystujemy te metodę do otrzymywania włókien/kryształów eutektyków.

Prezentowane struktury, jako materiały periodycznie uporządkowane w skali mikrometrowej, mogą być w przyszłości wykorzystane jako kryształy fotoniczne [1]. Technologia fotoniczna ma szansę w przyszłości częściowo zastępić elektronikę w systemach kontroli i przesyłu informacji.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie regularnego eutektyku o strukturze włókien jednej fazy uporządkowanych w matrycy innej fazy. Z wstępnych doniesień wiadomo, że eutektyk Tb₃Sc₂Al₃O₁₂ /TbScO₃ może krystalizować w takiej formie[2]. Metodą mikro-wyciągania otrzymano kryształy eutektyku Tb₃Sc₂Al₃O₁₂/TbScO₃ o różnym stosunku objetości fazy granatu do fazy perowskitu: 3:1, 2:1, 1:1, 1:2. Kryształy o każdym z tych składów otrzymano z prędkością wyciągania 0.15 mm/min, natomiast kryształ o składzie V(mol)_{TSAG}:V(mol)_{TSP}=2:1 otrzymano z nastepujacymi prędkościami wyciągania: 0.15, 0.3, 0.45, 1, 5 mm/min.



Przykładowy obraz SEM przekroju poprzecznego włókna kryształu eutektycznego. Matryca – struktura granatu Tb $_3$ Sc $_2$ Al $_3$ O $_{12}$, mikrowłókna – struktura perowskitu Tb(Sc $_{1-x}$ Al $_x)$ O $_3$

A-65

Przeprowadzono pomiary proszkowe i analizę Rietvelda otrzymanych włókien eutektyków krystalicznych. Obraz dyfrakcyjny wskazał, że włókna są układem dwufazowym, złożonym ze struktur perowskitu i granatu. Wartości wyznaczonych parametrów strukturalnych przedstawiono w poniższej tabeli. Z obliczeń wynikało, że w strukturze granatu Tb₃Sc₂Al₃O₁₂ (matryca włókna) pozycje skandu i glinu są podstawiane przez jeden rodzaj jonów, natomiast w strukturze perowskitu Tb(Sc_{1-x}Al_x)O₃ prawdopodobnie pozycja B, oprócz skandu może być częściowo obsadzona przez jony glinu (ok. 10%)

Wyniki analizy Rietvelda:

Wyjściowe	Perowskit			Granat	Wyznaczone	
udziały	$Tb(Sc_{1-x}Al_x)O_3$ (SG: Pbnm)			$Tb_3Sc_2Al_3O_{12}$	udziały	
molowe	x ≈ 0.1			(SG: I a -3 d)	molowe	
P:G						P:G
	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]	a [Å]	
1:3	5.4312	5.6861	7.8533	242.5	12.3866	1:2.3
1:2	5.4313	5.6877	7.8492	242.5	12.3858	1:1.5
1:1	5.4314	5.6901	7.8543	242.7	12.3863	1:1
2:1	5.4320	5.6912	7.8540	242.8	12.3876	1.7:1

Literatura

[1] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan, Nature, 386 (1997) 143.

[2] D.A. Pawlak, G. Lerondel, I. Dmytruk, Y. Kagamitani, S. Durbin, T. Fukuda, J. Appl. Phys. 91 (2002) 9731.

CHARACTERIZATION OF FERROELECTRIC Pb_{1-x}Ge_xTe AND GeTe LAYERS

V. Domukhovski*, R. Diduszko, R. Kikaleishvili, V. Osinniy, P. Dziawa, B. Taliashvili, K. Dybko, E. Łusakowska, A. Boratyński, A. Mycielski, T. Story

Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warsaw

IV-VI compound semiconductors such as SnTe and GeTe are well known ferroelectric materials. At the ferroelectric transition temperature (as high as 650 K in

GeTe), the structural



Fig 2. Electrical properties of PbGeTe layer on BaF₂ substrate

electrical properties and ferroelectric transition temperature in these materials is of practical importance [2]. In this work, we discuss the growth of thin monocrystalline layers of GeTe and $Pb_{1-x}Ge_xTe$ as well as analyze their crystallographic (see Fig.1) and



Fig.4. Comparison of Ge content in PbGeTe obtained EDXRF and XRD methods.

electrical properties (see Fig.2). The use of epitaxial layers permits, particular, in the extension of the solubility range of Ge ions in PbTe up to 40 at.%.The layers of PbGeTe and GeTe were grown on BaF_2 (111) substrates by molecular beam epitaxy technique. X-ray diffraction (XRD) analysis performed at room temperature (RT) revealed the rhombohedral (ferroelectric) crystal structure for GeTe [3] layers but the rock salt (paraelectric) structure for $Pb_{1-x}Ge_{x}Te$ layers (in the entire range of Ge content studied) (see Fig.3). For PbGeTe layers with large Ge content (x>0.2) the crystal lattice has the rock salt structure at RT but the rhombohedral one at about 100 K. The total content of Ge ions in PbGeTe layers was determined from the energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) analysis. The content of Ge in PbGeTe alloy was also evaluated based Vegard law (XRD on the measurements) (see Fig.4). For PbGeTe layers with Ge content x<0.1 both techniques give the same Ge concentrations

indicating that PbGeTe is a regular substitutional alloy. For larger Ge content (0.1<x<0.4) the total Ge composition (x_T) determined by the EDXRF analysis substantially exceeds the composition given by the XRD measurements (x_{XRD}). The difference x_T-x_{XRD} continuously increases with an increase of Ge composition and indicates that in Pb_{1-x}Ge_xTe (x>0.1) layers a substantial part of Ge ions occupies interstitial lattice positions.

Work supported within 6th *Framework Program (project Nosce Memorias)*

References:

- [1] D.Hohnke, H.Holloway, S.Keiser, J.Phys.ChemSolids, 33 (1972), 2053-2062
- [2] K.Rabe, J.Joannopoulos, Physical ReviewB, 36, N.12, (1987), 6631-6639
- [3] T.Chattopadhyay, J.Bouchrle, H.Schnering, J.Phys.C: Solid State Phys., 20 (1987), 1431-1440

KWAZIKRYSZTAŁY GENEROWANE METODĄ WZROSTU

Michał Duda, Janusz Wolny

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Krystalografia klasyczna jest jedną z najlepiej poznanych dziedzin fizyki. Jedno-, dwu-, trój-, cztero- i sześciokrotne osie symetrii prowadzą do 230 grup przestrzennych, które podzielone są na 7 układów krystalograficznych. Istnienie skończonej liczby elementów symetrii pozwala na wygenerowanie dowolnej struktury krystalicznej.

Rok 1982 można nazwać przełomowym w krystalografii. Odkryte przez Dana Shechtmana kwazikryształy zmusiły naukowców do modyfikacji wielu poglądów na podstawowe problemy krystalografii. Okazało się, że lokalne reguły przylegania wystarczają, aby w widmie dyfrakcyjnym pojawiły się dobrze wyprofilowane piki, inaczej mówiąc wystarczające jest uporządkowanie bliskiego zasięgu, które prowadzi do dalekozasięgowego uporządkowania. Reguły te nie wymagają jednak istnienia sieci krystalicznej opartej na trzech wektorach bazowych, a co za tym idzie, nie zabraniają istnienia struktur o symetrii pięciokrotnej!

Niniejsza praca przedstawia opis układów o symetrii zabronionej. Na wstępie opisane zostały odpowiedniki kwazikryształów jedno-, dwu- i trójwymiarowe, co ma istotne znaczenie w zrozumieniu zjawisk w układach wielowymiarowych.



Ciąg Fibonacciego, struktura Penrose'a, dodekaedr.

Omówiono także program stworzony do generacji struktur o symetrii zabronionej. Przedstawiono charakterystykę programu, jego statystyki. Poruszone zostały również główne problemy pojawiające się przy pisaniu tego typu projektów.



Schemat generacji struktury, przykładowa struktura, struktura zbliźniaczona.

Kolejnym ważnym aspektem są widma dyfrakcyjne kwazikryształów. W skali długości wektora rozproszenia rzuca się w oczy, że niezależnie od wielkości struktury piki dyfrakcyjne powstają niemalże zawsze w tych samych miejscach. Jednak przejście do skali logarytmicznej odsłania periodyczność obrazu dyfrakcyjnego!

Jak się okazuje, istotne znaczenie ma tutaj czynnik skalowania, który powoduje, że widma dyfrakcyjne dla różnej wielkości struktur nakładają się na siebie.

Wygodnym zabiegiem do analizy kwazikryształów jest przejście do przestrzeni pięciowymiarowej, jako naturalnego rozłożenia struktury na pięć wektorów bazowych. Przestrzeń pięciowymiarową możemy z kolei podzielić na dwuwymiarową przestrzeń fizyczną (przestrzeń równoległa), dwuwymiarową przestrzeń fazonową (przestrzeń prostopadła), oraz jednowymiarowa przestrzeń prostopadłą. Każda z nich posiada swoją bazę jako odpowiednie rzuty wektorów bazowych przestrzeni pięciowymiarowej.

Odpowiednia analiza przestrzeni fazonowej może okazać się pomocna przy zrozumieniu budowy kwazikryształów jako układów nieperiodycznych.



Orientacja wektorów bazowych przestrzeni pięciowymiarowej, hodografy pól fazonowych.

Ciekawym aspektem pracy okazuje się analiza defektów struktury podczas dołączania kolejnych trójkątów Robinsona. Możemy stwierdzić, że jest ich skończona ilość, co więcej, podzielić je na dwie znacznie różniące się od siebie grupy.



Przykładowe błędy ułożenia podczas dołączania trójkątów Robinsona.

BADANIA RENTGENOWSKIE KOMPOZYTÓW DO ZASTOSOWAŃ BIOMEDYCZNYCH

Ludwik Górski

Instytut energii atomowej, 05-400 Otwock Świerk

Hydroksyapatyty (HAP) stanowią grupę materiałów budzącą rosnące zainteresowanie ze względu na ich biokompatybilność. Występują one w układach kostnych ludzi i zwierząt. Dlatego obecność kompozytów a bazie HAP w implantach kostnych i endoprotezach ułatwia pokonanie bariery immunologicznej. Stopy tytanu uważane za jeden z najbardziej wytrzymałych materiałów w biotechnologii pokrywane są z tych względów powłoką z hydroksyapatytów. Niska wytrzymałość mechaniczna HAP skłania ku tworzeniu kompozytów celem jej podniesienia.Badano różne formy hydroksy i fluoroapatytów oraz kompozyty zawierające m.in. oprócz HAP tlenki glinu i cyrkonu w postaci proszków i powłok natryskiwanych plazmowo. Stwierdzono występowanie form nano i polikrystalicznych oraz niewielkie różnice w obrazie dyfrakcyjnym przed i po natryskiwaniu.

Dalsze prace w tej problematyce o wymiarze badawczym i aplikacyjnym są jeszcze kontynuowane.

STUDIES ON THE STRUCTURE OF Al₂O₃ - TiO₂ COATINGS WITH THE USE OF DIFFRACTION AND MICROSCOPIC METHODS

L. Górski *, A. Pawłowski **

* Institute of Atomic Energy, 05-400 Otwock -Świerk, Poland. ** Institute of Metallurgy and Material Science, Polish Academy of Sciences, Reymonta 25, 31-007, Kraków, Poland.

The studied coatings deposited on metallic substrate by plasma spraying process belong to the group of thermal barrier coatings (TBC). They consist of two layers : - metallic bondcoat of NiCrAlY type,

- external ceramic layer $Al_2O_3 + 40$ wt.% TiO₂,

Coatings consisting aluminum titanate Al_2TiO_5 as a crystalline phase show during the performed experiments highest resistance on thermal fatigue conditions. Structure of the above coatings was studied by various methods:

- X-ray diffraction (XRD),

- Scanning electron microscopy (SEM),

- Transmission electron microscopy (TEM) combined with selected area electron diffraction (SAED),

- Energy dispersive spectroscopy (EDS) -composition analysis.

These last methods with high resolving power have given new information about coatings structure in nanoscale particularly in the areas near to the phase boundary metal – ceramics [1,2]. Two different crystal forms : columnar crystals enriched in Al_2O_3 and equiaxial crystals consisting mainly Al_2TiO_5 have been found. Some discrepancies in composition and crystallite sizes have been also observed. The phase composition on the coating surface and inside of it differs slightly each other. After long time annealing the above fluctuations slowly disappear and variations directed to the state nearer to thermodynamical equilibrium have been observed.

References

1. L. Górski, A. Pawłowski, Acta Phys. Pol., Vol. 102,295 (2002).

2. A. Pawłowski, T. Czeppe, L. Górski, Arch. of Metallurgy, Vol. 47,400 (2002).

CRYSTAL STRUCTURES OF THE RCuPbS₃ (R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb AND Lu) COMPOUNDS

L. D. Gulay¹, I. D. Olekseyuk¹, M. Wołcyrz², J. Stępień-Damm² and A. Pietraszko²

¹Department of General and Inorganic Chemistry, Volyn State University, Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine ²Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, ul. Okólna 2, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland

New series of quaternary compounds RCuPbS₃ (R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) was prepared using methods of high-temperature synthesis. Crystal structures of these compounds (space group *Cmcm*, Pearson symbol oC28-4) were determined by means of X-ray single crystal diffraction (a = 0.3925(1) nm, b = 1.2916(4) nm, c = 1.0161(3) nm, R1=0.0376 (HoCuPbS₃); a = 0.3916(1) nm, b = 1.2934(3) nm, c = 1.0106(2) nm, R1=0.0304 (ErCuPbS₃); a = 0.3911(1) nm, b = 1.2956(3) nm, c = 1.0064(3) nm, R1=0.0441 (YbCuPbS₃); a = 0.3899(1) nm, b = 1.2920(4) nm, c = 1.0030(3) nm, R1=0.0320 (LuCuPbS₃)) and X-ray powder diffraction (a = 0.39413(3) nm, b = 1.2885(1) nm, c = 1.0262(1) nm, $R_{Bragg}=0.0907$ (TbCuPbS₃); a = 0.39096(3) nm, b = 1.29539(9) nm, c = 1.0078(1) nm, $R_{Bragg}=0.0943$ (TmCuPbS₃)).



The crystal structure of the $RCuPbS_3$ (R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) compounds can be described as a packing of R-centered octahedra, Cu-centered tetrahedra and Pb-centered trigonal prisms.

PRZEMIANY FAZOWE W POWŁOKACH TLENKOWYCH I WĘGLIKOWYCH NATRYSKIWANYCH PLAZMOWO I PRZETAPIANYCH ZA POMOCĄ WYSOKOENERGETYCZNYCH ŹRÓDEŁ CIEPŁA

Józef Iwaszko

Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska, ul. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa e-mail: iwaszko@mim.pcz.czest.pl

Unikalna kombinacja własności cieplnych i mechanicznych, z jaką mamy do czynienia w przypadku tworzyw tlenkowych i weglikowych, plasuje je w gronie najbardziej atrakcyjnych i perspektywicznych materiałów powłokowych. Ich formowanie w powłokę odbywa się najczęściej na drodze natryskiwania plazmowego, metoda PVD (Physical Vapour Deposition), CVD (Chemical Vapour Deposition), badź HVOF (High Velocity Oxy-Fuel). Wybór danej metody uwarunkowany jest nie tylko względami merytorycznymi i metodycznymi, ale również aspektami ekonomicznymi. Metoda cieszaca się niesłabnacym zainteresowaniem jest natryskiwanie plazmowe. Jest to spowodowane, między innymi, możliwością osadzania bardzo szerokiej gamy materiałów powłokowych na metalicznych, ceramicznych, a nawet polimerowych podłożach, łatwości obsługi, rozpowszechnieniem i szybkościa realizacji. Powłoki natryskiwane plazmowo poddawane są coraz częściej dodatkowej obróbce cieplnej, sprowadzającej się z reguły do ich powierzchniowego przetopienia. Zabieg ten, wykonywany najczęściej za pomocą wysokoenergetycznych źródeł ciepła, ma na celu podwyższenie parametrów eksploatacyjnych warstwy.

Ze względu na warunki w jakich formowana jest powłoka, jak i charakter późniejszej obróbki cieplnej, w materiale powłokowym moga mieć miejsce złożone transformacje fazowe, których konsekwencją jest ukształtowanie się warstwy o składzie chemicznym i fazowym odbiegającym od pierwotnego. Zmiany te wynikać mogą zarówno ze specyfiki procesu natryskiwania plazmowego, charakteru późniejszej obróbki, jak też rodzaju materiału powłokowego i jego własności fizykochemicznych. Znajomość aspektów fazowych jest szczególnie ważna w sytuacji, gdy wystapienie danej przemiany fazowej powodować może zniszczenie powłoki, badź utratę jej funkcji użytkowych np. na skutek zmiany poziomu naprężeń własnych. Ranga powyższego zagadnienia skłoniła autorów niniejszego opracowania do prześledzenia zmian w składach fazowych 'popularnych' kompozycji tlenkowych (ZrO₂, Al₂O₃) i węglikowych (WC, Cr₃C₂) na poszczególnych etapach ich modyfikacji, począwszy od proszku użytego do natryskiwania, a na powłoce przetopionej skończywszy, zgodnie z następującym schematem: proszek \rightarrow powłoka natryskiwana \rightarrow powłoka przetopiona. Rentgenowskim badaniom składu fazowego poddano następujące kompozycje powłokowe: ZrO₂-8%Y₂O₃; ZrO₂-20%Y₂O₃; ZrO₂-24%MgO; Al₂O₃-13%TiO₂; Cr₃C₂-25%Ni-Al; W₂C/WC-16%Co. Powłoki przetopiono za pomocą lasera CO₂ oraz metody spawalniczej TIG. Badania składu fazowego wykonano za pomocą dyfraktometru Seifert XRD-3003, wykorzystując filtrowane promieniowanie $\lambda_{CuK\alpha 1}=0.15418$ nm oraz $\lambda_{CoK\alpha 1} = 0.17902$ nm.

Streszczenie uzyskanych wyników badań:

Przeprowadzone badania rentgenowskie wykazały szereg istotnych zmian w składach fazowych analizowanych kompozycji powłokowych. Najbardziej istotne składowe tych zmian prezentowane są poniżej:

- Badania powłok ZrO₂ ujawniły w warstwach natryskiwanych i przetopionych, obecność dwóch dominujących postaci krystalograficznych ZrO₂, a mianowicie odmiany tetragonalnej i regularnej. Postać jednoskośna ZrO₂ obecna była jedynie w ilościach śladowych. Fakt ten dowodzi skuteczności użytych stabilizatorów MgO i Y₂O₃, uniemożliwiających zajście przemiany martenzytycznej: ZrO₂ (tetragonalny) → ZrO₂ (jednoskośny). Badaniom składu fazowego poddano próbki przetopione z zastosowaniem różnych parametrów prądowo-napięciowych, co pozwoliło dokonać oceny wpływu przyjętych parametrów przetapiania na charakter ewentualnych przemian fazowych i typ powstających postaci krystalograficznych ZrO₂. Ponieważ wykonane analizy wykazały brak istotnych zmian w składach fazowych badanych próbek, można zatem przyjąć, że w zakresie użytych parametrów obróbki, stabilizacja dwutlenku cyrkonu była w pełni skuteczna.
- Badania powłok Al₂O₃ poddanych zabiegowi przetopienia wykazały istnienie wyraźnej zależności pomiędzy składem fazowym a parametrami prądowonapięciowymi przeprowadzonej obróbki. Zwiększenie gęstości mocy prowadziło do zintensyfikowania przemiany polimorficznej $\gamma_{A12O3} \rightarrow \alpha_{A12O3}$, czego konsekwencją był wzrost udziału stabilnej termodynamicznie fazy α -Al₂O₃, kosztem dominującej w materiale natryskiwanym, metatrwałej postaci $\gamma - Al_2O_3$. Badania mikrostrukturalne nie wykazały jednak, bv W następstwie przemiany $\gamma_{Al2O3} \rightarrow \alpha_{Al2O3}$, miała miejsce utrata przez powłokę jej funkcji ochronnych.
- Cechą charakterystyczną powłok wykonanych z węglika chromu była wyraźna dominacja fazy Cr₇C₃ nad węglikiem Cr₃C₂. Obecność związku Cr₇C₃ ujawniona została zarówno w warstwach natryskiwanych, jak i przetopionych. Powstanie fazy węglikowej o niższej zawartości węgla niż wyjściowa postać Cr₃C₂ zawierająca 13.3%C to, jak należy sądzić, efekt odwęglającego charakteru atmosfery i wysokiej temperatury, oddziaływujących na tworzywo powłokowe w trakcie przeprowadzanych operacji. Należy przy tym także uwzględnić wpływ ultraszybkiego chłodzenia sprzyjającego powstawaniu faz z układu Cr-Cr₇C₃.
- W przypadku kompozycji powłokowych opartych na węgliku wolframu, badania rentgenowskie proszku wykazały obecność 4 faz: W₂C, WC, β-Co i niewielkiej ilości Co₆W₆C, z których zdecydowanie dominującym był związek W₂C. Wyraźnie odmienny skład fazowy stwierdzono w powłokach natryskiwanych i przetopionych. Cechą znamienną był zwłaszcza zanik, bądź osłabienie refleksów od węglika WC, a to w następstwie jego rozpadu (w przeciwieństwie do WC, węglik W₂C w warunkach natryskiwania i przetapiania ulega jedynie stopieniu i ewentualnie odwęgleniu). Dlatego zanik refleksów od WC i dominacja fazy W₂C wydają się być w pełni uzasadnione. Na szczególną uwagę zasługuje ponadto nieobecność refleksów od Co i pojawienie się odbić od złożonych, metastabilnych faz węglikowych, będących z reguły kompilacją W, Co i C, które zidentyfikowano jako Co₆W₆C i Co₇W₆. Fakt ten tłumaczyć należy wpływem szybkiej krystalizacji, sprzyjającej powstawaniu struktur i faz nierównowagowych.

Praca finansowana ze środków KBN, projekt nr 4T08C03823

MORPHOLOGY AND THE KINETICS OF THE CRYSTAL GROWTH

M. Jakubczyk

Institute of Chemistry and Environmental Protection, Jan Długosz University, al. Armii Krajowej 13/15, 42-201 Częstochowa, Poland

The mechanistic influences of the solvent are two stages: firsty by changing the total number of growth sites through modification of the surface energeties and secondly by decreasing the fraction of sites available for growth as a results of solvent adsorption at the surface. The impurities present in mother phase lead to changes in growth rates and morphology of crystals. It may be an adsorbet at kinks, ledges or terraces of a growning crystal face.

Adsorption of an impurity is belived to have effect on three parameters, namely, on the thermodynamic and kinetic terms involved in the growth models and on the crystal solubility. Some impurities are practically immobile after adsorption an the crystal face, while others are mobile and may easily desorb from the surface.

It is easy to realize two extreme cases of impurity particles are capable of adsorbing at binles while immobile impurity particles will mainly absorb at the surface terrace. However, in both cases some contributin due to adsorption at ledges is also possible.

The theoretical models if follows of growth prodiet opposite effects of impurities on growth kinetics. The overall morphology of a crystal consist of faces growing at the lowest rates. A change in the growth mechanism of face can occur with a change in the supersaturation used for growth. This may result in a change in the relative growth rates of different face appearing in the morphology, and consequently the morphology of the growing crystal may undergo change with a change in the supersaturation used.

The applied model substance to investigate growth kinetics and morphology of crystal faces was the ammonium oxalate monohydrate. The direct observations of crystal growth were carried out due to a specially constructed set for a microscope and camera CCD connected with a computer. Crystal faces, important from the morphological point of view for this crystals, underwent the observation of the growth (110). Elements of the surface on the slopes of the hillocks were observed (110) their source is in the spiral dislocation.



The rate of mobility of layers on the spiral slope depends on the growth condition.

References:

- [1] C. Forno J. Crystal Growth 21,64 (1974).
- [2] A. Chernov, L. Rashkowich J. Crystal Growth 84,389 (1987).
- [3] G. Gilmer, R. Ghez, N Cabrera J. Crystal Growth 8,79 (1971).
- [4] M. Jakubczyk, H. Frej, G. Kopyciak Visnik Lvivskowo Univiersiteta, Serija Fiziki 31, p117 (1998).

STRUCTURAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF Co₆₆Ni₁₂Si₉B₁₃ AMORPHOUS ALLOY DURING THE CRYSTALLIZATION PROCEES

Ewa Jakubczyk^a and Mieczysław Jakubczyk^b

^aInstitute of Physics, ^bInstitute of Chemistry and Environmental Protection, Jan Długosz University, Al. Armii Krajowej 13/15,42 – 200 Częstochowa, Poland

The changes of the physical properties reflect structural relaxation in metallic glasses. Generally, it is known that the metallic glasses are metastable and a different degree of metastability is invoked by different factors, i.e. composition and method of the preparation, including also its parameters. The standard methods to investigate the phase transitions are : electrical resistivity, DSC, X-ray diffraction and optical or electron microscopy.

The aim of the paper is to investigate the thermally stimulated phase transitions of $Co_{66}Ni_{12}Si_{9}B_{13}$ metallic glass by the standards methods and by the Hall effect. The stimulation of the structural changes was carried out by isochronal annealing (4h) at different temperatures (573K-823K) to obtain the complete crystallization. As a result of these researches we state that the crystallization process of Co₆₆Ni₁₂Si₉B₁₃ metallic glass leads to the creation of crystalline phases in the amorphous matrix i.e. at the temperature 673K phase α -(Co,Ni) and at the temperature 773K phases (Co,Ni)₂B and (Co,Ni)₃B. The process of the annealing of the alloy leads to the systematic decrease of the electrical resistivity, Hall resistivity and the spontaneous Hall coefficient, and the creation of the crystalline phase is related to the abrupt value decrease of these parameters. The results of the Hall resistivity and the results obtained by other methods corelate very well. Moreover, the measurements of the Hall effect proves that during the transition from the amorphous to crystalline state is the preservation of the macroscopic ferromagnetic order. Fig.1 shows microstructure of samples as-received and after the final annealing (823K). The created phases were also verified by calculations of the quantum chemistry method.



Fig.1. The microstructure of $Co_{66}Ni_{12}Si_9B_{13}$ alloy: a) as-received , b) annealed at the temperature 823K.

INFLUENCE OF IRON CONTENS ON INCREASE OF STRUCTURAL STABILITY OF M₇₈Si₉B₁₃ METALLIC GLASS

E. Jakubczyk^a, M. Jakubczyk^b, Z. M. Stępień^a

^a Institute of Physics, ^b Institute of Chemistry and Environmental Protection, Jan Długosz University, Al. Armii Krajowej 13/15,42 – 200 Częstochowa, Poland

Amorphous structure of the metallic glasses is a metastable state. Considering the various applications, the conservation of the amorphous state or the transition to either partial or complete crystallization is important. Both the composition and the method of the production of the metallic glasses are factors which determine the energetic and structural initial state, which influences on a number of "frozen" crystallization centers. Besides, the initiation and the kinetics of crystallization depends on on the way of crystallization. All types of the structural changes are accompanied by the changes of the physical properties. The aim of this paper is determination of the temperature range of stability the structure of the $Co_{78}Si_9B_{13}$ and $Fe_{78}Si_9B_{13}$ metallic glasses by the typical methods (electrical resistivity, DSC, X-ray diffraction) and also by the Hall effect (Fig.1). The dependences $\rho_H = f(B_0)$ in case of the ferromagnetic substances, so called the anomal Hall effect, is described by the equation

$$\rho_{\rm H} = R_0 B_0 + R_{\rm s} M \ (B_0$$

(where R_o and R_s are the ordinary and spontaneous Hall coefficients respectively and $M(B_o)$ magnetization of the sample) and is a characteristic dependence for each state during the crystallization of these alloys (Fig.1). The result of the Hall resistivity correlate with the other methods. The studies were performed for the isochronally annealed samples (4h) at different temperatures (573K-823K). The creation of the crystalline phases out the amorphous matrix corresponds the distinct decrease of the Hall and electrical resistivities and the spontaneous Hall coefficient. The created phases were also verified by calculations of the quantum chemistry method. The investigations proved that the $Fe_{78}Si_9B_{13}$ alloy has a wider range of the structural temperature stability compared to $Co_{78}Si_9B_{13}$. The substitution Co with Fe starts crystallization at higher temperature.



Fig.1. Hall resistivity $\rho_{\rm H}$ vs. applied magnetic induction B₀ for annealed alloys.

SINGLE CRYSTAL STRUCTURE INVESTIGATION OF ErCoSi COMPOUND

J.Kończyk¹, P.Demchenko², O.Bodak^{1,2}, R.Matvijishyn², B. Marciniak¹

 ¹ Institute of Chemistry and Environment Protection, Jan Dlugosz University, ul. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Czestochowa, Poland
 ² Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko Lviv National University, Kyryla i Mefodiya str., 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: bodak@franko.lviv.ua

This work presents the results of the X-ray single crystal investigation of ErCoSi intermetallic compound. The existence of ErCoSi-compound was firstly reported in [1], but the crystal structure was determined by powder method. The single crystal was extracted from the sample of approximately composition $Er_{40}Co_{40}Si_{20}$ that was melted under an argon atmosphere in an arc furnace with a water-cooled copper bottom (Tigetter). Single crystal has been investigated using Laue and Weissenberg methods, then on automatic single-crystal diffractometer Xcallibur CCD (monochromatized Mo Karadiation). The structure solution and refinement of crystal structure were performed using SHELXS-86 [2] and SHELXL-97 [3] programme package. The absorption correction was performed with the assistance of program DIFABS [4]. Experimental and crystallographic data are given in Table.

Compound	ErCoSi				
Structure type	TiNiSi				
Space group	Pnma				
Pearson symbol	oP12				
Lattice parameters, Å	a = 6.777(4) $b = 4.118(2)$ $c = 7.143(3)$				
Absorption coefficient, mm ⁻¹	50.205				
Theta range for data	4.15 to 32.11 °				
collection					
Limiting indices	0<=h<=9, 0<=k<=6, 0<=l<=10				
Reflections collected / unique	372 / 372				
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²				
Data / restraints / parameters	372 / 6 / 20				
Goodness-of-fit on F ²	1.250				
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0583, wR2 = 0.1375				
R indices (all data)	R1 = 0.0612, wR2 = 0.1391				
Extinction coefficient	0.0000(12)				
Largest diff. peak and hole	$3.061 \text{ and } -3.145 \text{ e. } \text{\AA}^{-3}$				
Atomic coordinates and displace	ements: $x y z$, U_{11} , U_{22} , $U_{33} U_{13}$ (Å ²)				
Er (4 <i>c</i>)	0.0067(1) 1/4 0.008(3) 0.011(1) 0.004(1)				
	0.6933(1) 0.001(1)				
Co (4 <i>c</i>)	0.3477(4) 1/4 0.011(1) 0.010(1) 0.005(1)				
	0.4357(4) 0.000(1)				
Si (4 <i>c</i>)	0.2021(8) 1/4 0.008(2) 0.012(2) 0.003(2)				
	0.1030(8) 0.000(2)				

References

- [1] V.I. Yarovets, Investigation of ternary systems Y-{Fe, Co, Ni}-Si and related systems, crystal structures and some physical properties of ternary compounds, Ph.D. Thesis, Ivan Franko Lviv State University, Lviv, 1979.
- [2] G.M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for crystal structure determination, University of Göttingen, Germany, 1986.
- [3] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for crystal structure refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [4] N. Walker, O. Stewart, Acta Cryst. A, 1983, Vol. 39, 158.

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF COPPER DOPED GLASSES PREPARED BY ION EXCHANGE

Ludwina Krajczyk, M. Szmida, B. Macalik and M. Suszyńska

Institute of Law Temperature and Structure Research, P AS, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

It is well known that mechanical properties of brittle materials are dependent on their surface state. Flaws in the surface and residual stresses are factors that affect crack propagation and fracture of glasses and ceramics. The aim of the work described was to study the effect of chemical and thermal treatment (ion exchange and hydrogenation, respectively) upon some of the mechanical characteristics of soda lime silicate (SLS) glass.

The composition of the commercially available g1ass (in wt %) was as follows: 72.9% of SiO₂, 12.6% of Na₂O, 6.5% of CaO, 4.5% of MgO, 1.8% of Al₂O₃ and 1.7% of other compounds. Samples about 1 mm thick were -subjected to chemical treatment in a molten CuCl bath at 900 K for different time periods. Thermal annealing of the exchanged specimens in gaseous hydrogen modifies the effectiveness of the Na⁺ \leftrightarrow Cu⁺ exchange and reduces the valence of the entering cuprous and cupric ions changing the current ratio of the cuprous - to - cupric ions.

For mechanical characteristics the indentations were performed using a Vickers indenter diamond lip; the loads applied (with a 15 s dwell time) ranged from 1 to 30 N. The lengths of the radial cracks produced by the indentation were measured using an optical microscope, approximately 15 s after each indentation. The results were critically compared with those obtained previously for silver and potassium exchanged SLS glasses of nearly the same chemical composition [1, 2].

Electron microscopy studies were performed to reveal the nanoscopic morphology in the doped SLS glasses. For these purposes extraction and carbon-shadowed replicas have been prepared.

Figure 1 shows indentation-cracks (part a) and a load-dependence of the relative frequency of the crack appearance, α , in different SLS glass samples (part b and c); the crack formation resistance, P_c, is the load for which $\alpha = 50\%$.



Fig. 1: Crack-formation (part a) and the crack formation resistance (part b) for SLS glasses containing different forms of various metallic dopants (part c).

Figure 2 shows same data obtained by TEM observations of SLS samples pretreated chemically and thermally in a hydrogen atmosphere.



Fig.2: TEM micrographs of replicated SLS glass surfaces with the copper and copper oxide nanoparticles (part a) and the matrix morphology (part c) are shown for samples exchanged at 900 K for different time and hydrogenated at 770 K for 5 h.

It has been stated that the crack formation resistance, P_c , of the SLS glass exchanged at 900 K in CuCl increases with the exchange time. The attained values are distinctly larger for hydrogenated specimens; for instance, the values obtained after 2 h of exchange and then hydrogenated (Fig.1, curve 5 and 4) are 17 N and 9.6 N, respectively. This effect is comparable with that detected previously for potassium [1] and much larger than that induced by silver [2], see curves 5, 3 and 4 in Fig. 1.

It is worth to note that the mobile cuprous ions have ionic radius comparable with that of sodium, hence pure geometrical factors are not decisive for the improvement of the mechanical characteristics. On the other hand, silver ions are much larger than sodium and comparable with potassium ions. Taking into account only the geometrical relations, it is not possible to explain the strengthening effects induced by copper, which are distinctly larger than those detected for the larger silver ions. While the large ionic polarizability characteristic of silver could explain the relatively low strengthening effects detected in silver-doped samples, the ionic polarizability of the cuprous ions is somewhere between silver and potassium. It is probably the oxidation of cuprous to cupric ions, which induces strong changes in the matrix morphology (see Fig.2 c) and strong interactions with the non-bridging oxygens, similar to the case of potassium. For hydrogenated samples, however, the colloidal particles of copper and copper oxide have no electrostatic interaction with the surrounding matrix, and the induced strengthening effects are probably related with the "new" geometry additionally weakened by viscous stress relaxation.

It has been shown that ion exchange of SLS glasses in a CuCl bath provides a useful technique for introducing compressive stresses into the near-surface layer of the material, and these stresses affect the glass microstructure and mechanical characteristics in an extraordinary way. Further investigations are needed for a quantitative description of the behaviour of the phase-separated species in the glassy matrix.

References

[I] K.J. Berg, P. Grau, M. Petzold, M. Suszyńska, *World Scientific*, Singapore, 1993, p. 914
[2] K.J. Berg, P. Grau, D. N. Woźny, M. Petzold, M. Suszyńska, Mater. Chem. Phys., 40 (1995) 131

CZYNNIK STRUKTURALNY DLA DEKAGONALNYCH KWAZIKRYSZTAŁÓW – DOPASOWANIE STRUKTURY

Bartłomiej Kozakowski, Janusz Wolny

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH Kraków

Dekagonalne kwazikryształy (np. idealna struktura Penrose'a, stopy AlNiCo [1] i inne) charakteryzują się periodycznym ułożeniem kolejnych warstw atomów, które to w obrębie warstwy przyjmują położenia nieperiodyczne. Istnieje wiele modeli próbujących w sposób ogólny wskazać miejsca ułożeń atomów należących do kwaziperiodycznych warstw. Wśród nich należy wymienić: "cut-and project method" [2], metoda klastrowa [3], metoda statystyczna [4], na której oparta jest ta praca i inne.

Punktem początkowym procesu dopasowania struktury jest wykonanie analizy Pattersona ze zmierzonego, lub numerycznie wyznaczonego dla modelowej struktury, widma dyfrakcyjnego. Pozwala ona określić wstępne pozycje atomów wewnątrz tzw. średniej komórki elementarnej [4] (metoda statystyczna) lub w obrębie 5D komórki elementarnej ('cut-and-project method'). W następnej kolejności przeprowadza się proces udokładniania otrzymanych wyników. W tym celu minimalizuje się funkcję błędu Δ :

$$\Delta = \left(\frac{I_{zmierzone} - I_{teoretyczne}}{I_{zmierzone}}\right)^2 \tag{1}$$

określającą stopień dopasowania do zmierzonego widma dyfrakcyjnego obliczanych teoretycznie natężeń pików dyfrakcyjnych. W wykorzystywanym wzorze na czynnik strukturalny parametryzuje się zmienne określające położenia, prawdopodobieństwo obsadzenia węzła rombu dużego lub małego i inne. Minimalizacja polega na takim doborze tych parametrów, aby teoretycznie obliczone widmo dyfrakcyjne było jak najbliższe (wtedy $\Delta \rightarrow 0$) widmu zmierzonemu.

W naszej pracy wykorzystujemy zaproponowany w [5] i [6] czynnik strukturalny dla dowolnie dekorowanego dekagonalnego kwazikryształu, w którym za jednostki strukturalne zostały wybrane duży i mały romb. Wzór ten w uproszczonej postaci jest równy:

$$F = \operatorname{re}\left(\sum_{\alpha=1}^{5} \left(F_{L} \sum_{l=1}^{n_{L}} p_{l} \exp(\mathbf{i}\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{l}) + F_{S} \sum_{s=1}^{n_{S}} p_{s} \exp(\mathbf{i}\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{s})\right)\right)$$
(2)

gdzie \mathbf{k}_{\parallel} położenie piku dyfrakcyjnego, a $\mathbf{r}_{l(S)}$ jest wektorem określającym położenie z prawdopodobieństwem $p_{l(S)}$ atomu wewnątrz małego (*s*) lub dużego (*l*) rombu. Wielkości F_L oraz F_S dla każdej dopasowywanej struktury oblicza się tylko raz, co bardzo przyspiesza obliczenia numeryczne. Wielkości te są czynnikami strukturalnymi dla atomów leżących w węźle rombu dużego i małego, który w naszych obliczeniach bierzemy za początek układu odniesienia. Ze względu na fakt, że każdy typ rombu występuje w pięciu orientacjach obróconych względem siebie o 72°, czynnik
strukturalny składa się z sumy pięciu składników uwzględniających ten obrót. Suma od l=1 do $l=n_l$ oznacza sumę po wszystkich atomach dekorujących duży romb. Analogicznie jest dla małego rombu.

Dla ilustracji sposobu dopasowywania, zostało przygotowane numerycznie z klastra obejmującego około 150 000 punktów, widmo idealnej struktury Penrose'a, do którego zostały dopasowane metodą gradientową prawdopodobieństwa obsadzenia węzłów rombu dużego i małego: w sumie 6 parametrów:

Nr iteracji	D	uży romb	(L)	mały romb (S)			
	p_{A}	p_{D}	$p_{\rm B} = p_{\rm C}$	p_{A}	p_{D}	$p_{\rm B} = p_{\rm C}$	Δ
Wart. początk.	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	302.38
1	0.175	0.257	0.227	0.253	0.250	0.182	63.21
5	0.137	0.253	0.306	0.249	0.281	0.170	3.17
10	0.178	0.190	0.317	0.423	0.338	0.119	0.072
40	0.208	0.200	0.311	0.400	0.390	0.087	$12 \cdot 10^{-5}$
53	0.200	0.200	0.300	0.400	0.399	0.099	8·10 ⁻⁵
teoretyczne wartości	0.200	0.200	0.300	0.400	0.400	0.100	0

Tabela 1. Dopasowanie prawdopodobieństw obsadzenie węzłów struktury Penrose'a

W pierwszym kroku dopasowania wszystkim dopasowywanym parametrom przypisaliśmy tą samą wartość: 0.25. Już po kilku krokach (koło 10) błąd dopasowania spadł do kilku procent, a po około 50 krokach uzyskaliśmy wartości bardzo bliskie teoretycznym, z błędem dopasowania na poziomie tysięcznych procenta.

Wynik ten pokazuje dwie istotne rzeczy: po pierwsze wyprowadzony wzór (2) jest poprawny, a po drugie, że do dopasowywania widm kwazikryształów można stosować te same metody, które stosuje się w klasycznej krystalografii.

Literatura:

[1] H. Takakura, A. Yamamoto, A.P. Tsai; Akta Cryst. (2001) A57 576-585

[2] N.G. de Bruijn, Proc. K. Ned. Akad. Wet. Ser. A 43 39 (1981).

[3] P. Gummelt, Geometriae Dedicata 62 1 (1996).

[4] J. Wolny, Philosophical Magazine A 77 395 (1998).

[5] B. Kozakowski and J. Wolny, Structure factor for decorated Penrose tiling.

http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0503/0503464.pdf, (2005).

[6] B.Kozakowski, J. Wolny. XLVI Konwersatorium Krystalograficzne B-24 (2004)

WZORZEC KRZEMU W PRECYZYJNYCH POMIARACH PARAMETRÓW SIECIOWYCH

Jacek Kucytowski, Krystyna Wokulska

Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, 40-007 Katowice, ul. Bankowa 12 wokulska@us.edu.pl

Rozwój technologii monokryształów, szczególnie W dziedzinie półprzewodników, wymaga coraz lepszych technik dla subtelnej charakterystyki strukturalnej. W kryształach niemal doskonałych nawet niewielkie ilości defektów punktowych w postaci obcych atomów, wakansów lub ich klasterów wprowadzają niejednorodność gęstości elektronowej. Dla takich kryształów można wyznaczyć niezwykle małe zmiany parametrów sieciowych. Niektóre z metod dyfrakcyjnych, o precyzji pomiaru parametru sieciowego $\delta a/a \sim 10^{-6} - 10^{-7}$, pozwalają na udokładnienie pomiaru do tego samego rzędu wielkości. Tylko w przypadku niezwykle skomplikowanej techniki interferometrii rentgenowskiej z równoczesną interferometrią laserową można mówić o pomiarze bezwzględnym. Długość światła laserowego zgodna jest z międzynarodowym standardem.

W metodach rentgenowskich, tylko gdy pomiar prowadzony jest z najwyższą precyzją w systemie metrycznym, możemy w niektórych przypadkach mówić o wartościach rzeczywistych (bezwzględnych) parametrów sieciowych. Takie pomiary pozwalają na wyznaczenie wartości wzorcowych międzypłaszczyznowych odległości - *d*, a w konsekwencji rozmiarów komórek elementarnych dla danego materiału. Wielkości takie stają się wzorcem przydatnym w badaniach materiałów niestechiometrycznych i posiadających inne defekty.

Wielkością krytyczną dla uzyskania wartości wzorcowych parametrów sieciowych jest długość fali stosowanego promieniowania - λ , która obecnie jest już znana w skali metrycznej z dokładnością $\Delta\lambda \sim 10^{-7} - 10^{-8}$ nm. Absolutne długości promieniowania rentgenowskiego wyznaczone zostały przez Höltzera i in.[1] dla miedzi, chromu, kobaltu, manganu, żelaza i niklu. Długość promieniowania Cu K α_1 jest $\lambda = 0.154059292 \pm 5 \times 10^{-7}$ nm.

Monokryształy krzemu o bezdyslokacyjnej strukturze stały się doskonałym materiałem wzorcowym do testowania metod wyznaczenia parametru sieciowego. Taki wzorcowy monokryształ krzemu WASO 9 [2] otrzymany został metodą wielokrotnego topienia strefowego w Wacker Chemitronic w Burghausen. Monokryształ ten, o bezdyslokacyjnej strukturze, zawierał śladowe ilości zanieczyszczeń, przede wszystkim tlen o koncentracji $N_0 = 2 \times 10^{15}$ cm⁻³ i węgiel o koncentracji $N_C = 9 \times 10^{15}$ cm⁻³. Parametr sieciowy monokryształu WASO 9 wyznaczono w jednostkach metrycznych i wynosił w próżni, w temperaturze 22,5°C, $a = 0,543101989 \pm 3,4 \times 10^{-8}$ nm [2].

Do pomiarów parametrów sieciowych kryształów WASO 9 wykorzystano metodę Bonda stosowaną powszechnie do kryształów niemal doskonałych [3]. Parametr sieciowy skorygowano do temperatury 20°C stosując liniowy współczynnik rozszerzalności termicznej $\alpha = [2.51 + 0.0087(T - 293.0) \text{ K} \pm 0.05] \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}[4]$. Uwzględniono także zmiany parametrów pod wpływem ciśnienia atmosferycznego. Poprawiony parametr wyniósł $a = 0.543098367 \pm 5.2 \times 10^{-8} \text{ nm}$. Po uwzględnieniu śladowych ilości zanieczyszczeń, tlenu i węgla, wyznaczone zostały parametry sieciowe "idealnie czystego" monokryształu krzemu Si^P, którą możemy uważać za wartość wzorcową $a = 0.543098396 \pm 5.2 \times 10^{-8}$ nm [3].

W naszym laboratorium mierzony był wielokrotnie kryształ wzorcowy Si:Cz za pomocą metody Bonda. Wyznaczone wartości parametrów sieciowych, po uwzględnieniu wszystkich aberracji, przedstawione są w Tabeli 1.

Tab. 1. Parametry sieciowe wzorca Si_K, długość fali CuK α_1 wg. Holzera [1] $\lambda = 0.15405929 \pm 5 \times 10^{-7}$ nm, temp. $20^{\circ}C$.

Pomiar	<i>a</i> [nm]
1986 rok – Katowice	$0,543\ 098\ 983\pm7{\times}10^{-7}$
1987 rok – Katowice	$0,543\ 099\ 189\pm7{\times}10^{-6}$
1990 rok – Katowice	$0,543\ 099\ 614\pm5{\times}10^{-7}$
1995 rok – Katowice	$0,543\ 099\ 141\pm 3\times 10^{-7}$
2003 rok - Katowice	$0,543\ 099\ 379\pm1{ imes}10^{-6}$
2005 rok – Katowice	$0,543\ 099\ 250\pm 4\times 10^{-7}$

W badaniach materiałów polikrystalicznych krzemu dla wyznaczania parametrów sieciowych stosuje się wzorzec SRM 640c sporządzony w NIST [5]. Wartość parametru sieciowego tego wzorca przygotowanego z najwyższą starannością wynosi $a = 0.54311946 \pm 9.2 \times 10^{-7}$ nm dla tem. 22,5°C (dla 20°C $a = 0.5431160225 \pm 9.2 \times 10^{-7}$ nm).

Pomimo zastosowania wyrafinowanych technik pomiarowych i obliczeniowych występuje ewidentna, przy tej skali dokładności ($\Delta a/a = 10^{-6}$) różnica $\Delta a = 1.8 \times 10^{-5}$ nm pomiędzy wzorcem polikrystalicznym i monokrystalicznym.

Przedstawione porównanie wykazuje możliwości i zakres stosowania wzorców parametrów sieciowych dla krzemu, zarówno w polikrystalicznej jak i monokrystalicznej postaci.

Należy jednak podkreślić, że przy zbliżonej precyzji, dokładność zapewnia wyłącznie wzorzec monokrystaliczny. Dlatego został wykorzystany do wyznaczania wielu stałych fizycznych: poprawiono wartość stałej Avogadra $N_A = 6.0221353(20) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, wprowadzono nowy wzorzec masy (kg), udokładniono wartość stałej Plancka $h = 6,6260693 \times 10^{-24} \pm 1.7 \times 10^{-7}$ Js, a dane te znalazły się w tablicach CODATA - *Committee on Data for Science and Techn*ology [6]. Nauka o materiałach dostała doskonały materiał do badania stechiometrii struktury i wpływu defektów na właściwości nowych materiałów.

Literatura:

[1] Hölzer G., Fritsch M., Deutsch M., Härtwig J., Förster E.: Phys. Rev. A 56 (1997), 4554.

- [2] Windisch D., Becker P., phys. stat. sol. (a), 118 (1990), 379.
- [3] Härtwig J., Bąk-Misiuk J., Berger H., Brühl H.-G., Okada Y., Grosswig S., Wokulska K., Wolf J.: *phys. stat. sol.* (a), 142 (1994), 19.
- [4] Okada Y., Tokumaru Y.: J. Appl. Phys. 56 (1984), 314.
- [5] Cline J.P., Deslattes R.D., Staudenmann J-L., Kessler E.G., Hudson L.T., Henins A., Cheary R.W.: NIST Certificate: SRM 640c, NIST, Gaihersburg, MD 20899, USA (2000), 1
- [6] Cohen E.R., Taylor B.N.: CODATA Bulletin, Pergamon Press (1986), 63, p.25.

DYFRAKCJA PROSZKOWA JAKO METODA KONTROLI PROCESU OTRZYMYWANIA NANOWYMIAROWEGO La_{0.8}Sr_{0.2}CrO₃ METODĄ GLICYNOWĄ

Jerzy Kowalczyk^{*}, <u>Aleksandra Lubińska^{*}</u>, Marek Wołcyrz^{**}

^{*}Politechnika Wrocławska, Wydział Chemii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław ^{**}Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

Sposób otrzymywania nanowymiarowego perowskitowego chromianu lantanowo-strontowego, materiału stosowanego w budowie elementów wysokotemperaturowych ogniw paliwowych – SOFC [1], metodą glicynową [2] oparty jest na silnie egzoergicznej reakcji chemicznej zachodzącej w fazie stałej:

 $6 \text{ Me}(\text{NO}_3)_3 + 10 \text{ NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} = 3 \text{ Me}_2\text{O}_3 + 20 \text{ CO}_2 + 25 \text{ H}_2\text{O} + 14 \text{ N}_2$

Me(NO₃)₃ to azotany metali La, Sr, Cr (wzięte w odpowiednich ilościach), z których powstają w trakcie powyższej reakcji odpowiednie tlenki. Reagują one w podwyższonej temperaturze (w trakcie reakcji temperatura dochodzi do 1100 K) dając w efekcie chromian lantanowo-strontowy o strukturze perowskitu.

W trakcie syntez optymalizowano ilość glicyny mieszanej ze stałymi ilościami azotanów lantanu, strontu, chromu, tak dobranych by otrzymać produkt o składzie $La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$ i określonej wielkości krystalitów

Dla określenia składu fazowego otrzymywanego produktu ($La_xSr_{1-x}CrO_3$) użyto metody proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). W oparciu o zmierzone widma dyfrakcyjne (dyfraktometr STOE) przeprowadzono analizę jakościową otrzymanych widm w oparciu o bazę danych krystalograficznych PDF-2 [3] i określono wielkość krystalitów zsyntezowanych proszków stosując metodę Scherrera.

Przeanalizowano widma XRD dla preparatów otrzymanych bezpośrednio po syntezie oraz prażonych w temperaturach 1000 K i 1200K.

Na podstawie analizy widm dyfrakcyjnych stwierdzono, że:

- Ilość dodanej glicyny decyduje o przebiegu reakcji syntezy chromianu lantanowostrontowego. Minimalna ilość glicyny niezbędnej dla przebiegu reakcji to około 10% teoretycznego optimum (1 mol glicyny na 2 mole jonów azotanowych). Przy ilościach glicyny powyżej 10% teoretycznego optimum w wyniku syntez zawsze otrzymywano chromian lantanowo-strontowy o strukturze perowskitu.
- 2. Intensywność pików i wielkość krystalitów w widmie XRD perowskitowego chromianu lantanowo-strontowego wzrasta z temperaturą prażenia "surowego" produktu.

Literatura

[3] Baza danych PDF-2, ICDD (1997)

^[1] Dane z: www.usfcc.com

^[2] L. R. Pedersen i wsp., Patent US, 5.114.702 (1992)

DYFRAKCYJNA TOPOGRAFIA RENTGENOWSKA MONOKRYSZTAŁÓW SrLaGaO₄

A. Malinowska^{1,2,3}, M. Lefeld-Sosnowska¹, A. Pajączkowska³, A. Kłos³

¹Instytut Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego, ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa ²Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej, ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa ³Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133,01-919 Warszawa

Monokryształy SrLaGaO₄ (SLG) znajdują zastosowanie jako materiał podłożowy dla wysokotemperaturowych nadprzewodzących warstw epitaksjalnych. Pozwala na to ich duża stabilność chemiczna i strukturalna, własności dielektryczne oraz wartości parametrów sieciowych zapewniające dobre dopasowanie sieci warstwy i podłoża. Kryształy stosowane jako podłoża powinny charakteryzować się idealną strukturą krystaliczną. Dlatego też badania defektów mają istotne znaczenie dla potencjalnych zastosowań tych kryształów.

Monokryształy SLG krystalizują w układzie tetragonalnym o grupie przestrzennej I4/mmm (struktura typu K_2NiF_4). Wartości parametrów sieciowych są następujące: a = 0,3843 nm, c = 1,268 nm.

Kryształy SLG sa przezroczyste dla światla widzialnego (rys.1) i wykazują barwy od jasnożółtej do zielonej, zależnie od warunków hodowli, w szczególności od zawartości tlenu w atmosferze w komorze aparatury Czochralskiego [1].

Celem pracy było badanie realnej struktury kryształów SLG hodowanych w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie metodą Czochralskiego w atmosferze azotu z dodatkiem tlenu (0,17% i 0,7% at.) [2].

Defekty struktury krystalicznej w monokryształach SrLaGaO₄ badane były metodą dyfrakcyjnej topografii rentgenowskiej projekcyjnej w transmisji (przy użyciu promieniowania MoK α_1) i w odbiciu (przy użyciu promieniowania MoK α_1) i CuK α_1).

Badane próbki były wycięte prostopadle do osi wzrostu [001] z części kryształu bliskiej zarodka (tzw. stożka) oraz z końca kryształu. Każda z nich była polerowana mechanicznie i chemicznie.

Kryształy hodowane w atmosferze N_2 z dodatkiem 0,17% at. O_2 w obszarze rdzenia wykazują liniowe kontrasty dyfrakcyjne, układajace się w kierunkach krystalograficznych {100} lub {110}. W próbce wyciętej z końca kryształu tworzą one jakby siatkę, widoczną jako białe kontrasty na zdjęciu transmisyjnym (rys.2a), zaś jako czarne kontrasty na zdjęciu odbiciowym (rys. 2b). Natura tych defektów nie jest jeszcze określona. Obszar obrzeża rdzenia tego kryształu zawiera duże ilości defektów, dających dalekozasięgowe odkształcenia sieci, powodując znaczne zmiany zdolności odbijającej kryształu.

Kryształy, hodowane w atmosferze N_2 o zawartości 0,7% at. O_2 , wykazują także róznice w obecnych w tych dwóch obszarach defektach. W obszarze rdzenia obserwowane są drobne czarne kontrasty o dużej gęstości. Ponadto, w próbkach, wyciętych z końca kryształu i z części przyzarodkowej, w rdzeniu powstały obszary, wyraźnie ograniczone kontrastem czarnym i otaczającymi ten makrodefekt kontrastami

białymi. Deformację sieci w obszarze tego defektu badano przy użyciu synchrotronowej topografii w wiązce białej [4].

Obszar obrzeża rdzenia w kryształach hodowanych w atmosferze N_2 z dodatkiem 0,7% at. O_2 jest silnie zdeformowany. Długie, liniowe, czarne kontrasty o kierunkach {100} oddzielają obszary, wykazujące biały kontrast dyfrakcyjny. W tym obszarze występuje silna deformacja sieci, co wykazały badania prowadzone za pomocą synchrotronowej topografii przekrojowej [4].



Rys. 1. Zdjęcie z mikroskopu optycznego Rys. 2. Topogramy : a) zdjęcie transmisyjne, b) odbiciowe

Czarne liniowe kontrasty na obrzeżu rdzenia mogą być związane z tworzącą się w procesie wzrostu kryształu strukturą komórkową i odpowiadać obszarom granic komórek. Jak wykazały badania metodą skaningowej mikroskopii elektronowej, linie te wykazują obecność fazy polikrystalicznej. Ponadto, badania prowadzone z przystawką EDS wykazały w obszarze linii obecność domieszki chromu, osadzonej w nich prawdopodobnie w procesie polerowania powierzchni kryształu. Tłumaczyłoby to znaczną różnicę w kontraście linii obserwowaną między topografiami transmisyjnymi a odbiciowymi, na których ten kontrast jest bardzo silny (rys. 2a). Obecność chromu może też być powodem silnego kontrastu tych linii, obserwowanego na zdjęciach optycznych (rys. 1).

Tworzenie się struktury komórkowej może towarzyszyć wzrostowi ściankowanemu kryształu [5]. Występuje ona w obszarze otaczającym ścianę o dużej powierzchni, jaką stanowi w tym przypadku rdzeń kryształu rosnący na ścianie (001). Morfologia zewnętrzna badana w pracy [6] wykazuje obecność ściany (001) w obszarze rdzenia oraz ścian (103) i (101) w obszarze otaczającym rdzeń kryształu.

- A. Pajaczkowska, A. Kłos, D. Kasprowicz i M. Drozdowski, J. Cryst. Growth 198/199 (1999) 440-443.
- [2] A. Pajączkowska, A. Gloubokov, Progr. Cryst. Growth and Charact. 36 (1998) 23.
- [3] M. Lefeld-Sosnowska, A. Malinowska, A. Pajaczkowska, A.Kłos, Book of Abstracts of 4th Intern. Conf. On Solid State Crystals; Materials and Applications, and 7th Polish Conf. On Crystal Growth, Koscielisko–Zakopane, May 16-20 2004, p. A 22.
- [4] K. Wieteska, W. Wierzchowski, W. Graeff, M. Lefeld-Sosnowska, E. Wierzbicka, A. Malinowska, *J.Alloys and Comp.* (w druku).
- [5] D.T.J. Hurle, B. Cockayne, w *Crystal growth defects by X-ray methods*, red. B.K. Tanner, D.K. Bowen, Plenum Press, New York, 1980, ss. 46-72.
- [6] A. Pajączkowska, A. Gloubokov, A. Kłos, C.F. Woensdregt, J.Cryst.Growth 171 (1997) 387.

POWSTAWANIE NANOKRYSTALITÓW La₂O₃ O STRUKTURZE REGULARNEJ W TRANSMISYJNYM MIKROSKOPIE ELEKTRONOWYM

Małgorzata Małecka, Leszek Kępiński

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław M.Malecka@int.pan.wroc.pl

Jedną z metod otrzymywania nanocząstek jest prowadzenie reakcji w mikroemulsji. Mikromicele fazy rozproszonej (wodnej) działają jak pojedyncze mikroreaktory i pozwalają na otrzymanie rozdzielonych nanocząstek produktu o wąskim rozkładzie rozmiarów [1].



Rys. 1. Mikromicela – mikroreaktor.

Tlenek lantanu otrzymuje się poprzez kalcynację wodorotlenku lub soli lantanu. W powietrzu w temperaturze powyżej 600^{0} C La₂O₃ krystalizuje w strukturze o symetrii heksagonalnej (struktura typu A) [2]. Tlenek lantanu o strukturze regularnej - typu C - (nie otrzymany dotychczas jako czysta faza) można otrzymać przez termiczny rozkład LaI₃ w 750⁰C w obecności węgla [3].



Rys. 2. Dyfraktogram elektronowy La_2O_3 o strukturze regularnej przedstawiony w postaci zdjęcia oraz profilu intensywności.

Bezpostaciowe nanocząstki prekursora La_2O_3 uzyskane w procesie prowadzonym w mikroemulsji badano za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (Philips CM-20). Okazało się, że próbka krystalizuje pod wiązką, a otrzymany dyfraktogram elektronowy wskazuje na istnienie krystalitów tlenku lantanu o strukturze regularnej (rysunek 2). Otrzymane krystality mają wąski rozkład rozmiarów i średni rozmiar 5 nm (rysunek 3). W opierciu o wyniki Imanaka et al. [4] wywskaźnikowano dyfraktogram elektronowy (rysunek 2) i obliczono parametr komórki elementarnej La₂O₃ jako $a_0 = 10,7$ Å.







Uważamy, że tlenek lantanu o strukturze regularnej utworzył się ze względu na nietypowe warunki panujące w mikroskopie, tzn. wysoką próżnię i działanie wysokoenergetycznej wiązki elektronowej. Kolejną przyczyną takiego zachowania La_2O_3 może być obecność węgla w próbce (surfaktant), jak to sugerowali Imanaka et al. [3].

- [1] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, and C. J. O'Connor, Chem. Rev., 2004, 104, 3893-3946
- [2] G. Adachi, N. Imanaka, Chem. Rev., 1998, 98, 1479-1514
- [3] N. Imanaka, T. Masui, Y. Kato, Journal of Solid State Chemistry, 178 (2005) 395-398

BADANIA PRODUKTÓW REAKCJI BaBi₃O_x z TiO₂ W WYSOKOTEMPERATUROWEJ PRZYSTAWCE RENTGENOWSKIEJ

*Witold Mielcarek, **Slavko Bernik,*Krystyna Prociów,*Joanna Warycha

*Instytut Elektrotechniki, Oddział Wrocław, ul. M.Skłodowskiej – Curie 55/61 50-369 Wrocław, Poland **Josef Stefan Institute, Jamova 39, 000-100 Ljubliana, Slovenia

Warystory są elementami, które służą do ochrony układów elektrycznych lub elektronicznych przed sporadycznymi wzrostami napięć. Ich zdolność do redukcji przepięć wynika ze specyficznego przebiegu ich charakterystyk prądowo-napięciowych polegającym na tym, że niewielkie wzrosty napięcia powodują lawinowy wzrost prądu upływu – do 10⁵ A. Klasyczna technologia wytwarzania warystorów polega na spiekaniu mieszaniny tlenku cynku z niewielką ilością tlenków innych metali: Bi, Co, Mn, Sb i Ni, z których, chociaż każdy ma swoistą rolę do spełnienia, kluczowym jest tlenek bizmutu, który ma decydujący wpływ na nieliniowość charakterystyki U-I warystora. W omawianym układzie tlenków zachodzi szereg reakcji i procesów formujących strukturę warystora.

Podstawowym procesem zachodzącym w trakcie spiekania warystora jest wysokotemperaturowa (1050°C) reakcja fazy pirochlorowej $Bi_2(Zn_{4/3}Sb_{2/3})O_6$ z tlenkiem cynku. W wyniku reakcji powstaje spinel $\alpha Zn_7Sb_2O_{12}$ i uwalnia się Bi_2O_3 , który w tej temperaturze jest w postaci ciekłej. Tlenek bizmutu wraz z rozpuszczonymi w nim domieszkami wnika w obszary międzyziarnowe i modyfikując je, wpływa również na własności elektryczne warystora, które w dużej mierze zależą również od wielkości ziaren. Powstający spinel działa hamująco na wzrost ziaren tlenku cynku.

W omawianej pracy rozpatrzono możliwość zastosowania innego rodzaju "trigera" reakcji uwalniającej tlenek bizmutu. Zamiast pirochloru, zastosowano tlenek barowo bizmutowy o składzie $BaBi_3O_x$, a jako reagent, zamiast ZnO, występuje tlenek tytanu.

Pomiary wykonano stosując rentgenowską przystawkę wysokotemperaturową GPWT 1500, aparatem rentgenowskim DRON-1 wykorzystując promieniowanie Co filtrowane Fe. Preparat naniesiono na płytkę platynową. Wyniki pomiarów dla wybranych temperatur zestawiono na rys.1.



Rys.1 Dyfraktogramy faz krystalicznych:

w – próbki wyjściowe;
 s–próbki mierzone przy obniżaniu temperatury;

k - po wygrzaniu mierzone w tempera turze pokojowej. Jak się okazało, preparat wyjściowy, pomimo niestechiometrycznego składu, zawierał tlenek BaBiO_{2.77} (PDF 38-1151), i TiO₂ (PDF 21-1272 –anataz). – Tabela 1.

Measure	1	38-11! Ba Bi (51 02.7	21-127 Ti 02	72	4- 80 Pt	02	Residu Patter	ial m
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	L 1 07 4 L0 2 38 100 72 1 55 18 35 22 51 4 90 2 34 37	4.348 3.077 2.179 1.949 1.779	30 100 70 50 90	3.521 2.375 1.890	100 20 35	2.262	100 50	3.410	-96 2 0 -19 -82 -48 -96 -33 -53

Tabela 1. Dyfraktogram wyjściowej próbki 'w' (BaBi₃O_x + TiO₂), T=21°C.

Po podgrzaniu do 700°C zanikają linie TiO₂, przy czym nie pojawiają się również linie nowych związków. W temperaturze 800°C zanikają linie BaBiO_{2.77}, pojawia się szeroki refleks odpowiadający stanowi amorficznemu i słabe linie niezidentyfikowanej fazy. Występują również, w wyniku odsłonięcia podłoża, dwie linie Pt. Dalszy wzrost temperatury do 850°C i następnie spadek do 825°C (temperatura topnienia tlenku bizmutu) nie powoduje wyraźnych zmian w dyfraktogramach. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej dominującą fazą krystaliczną jest tlenek bizmutu w formie β (PDF 27-50) – Tabela 2.

Measured		4- 802		27- 50		Residu	al	
Pattern		Pt		β Bi2 O3		Patter	n	
$\begin{array}{c} 21.58\\ 29.63\\ 32.64\\ 39.03\\ 46.55\\ 48.52\\ 49.92\\ 52.88\\ 54.29\\ 57.47\end{array}$	4.780 3.501 3.186 2.679 2.265 2.179 2.121 2.010 1.962 1.862	3 91 100 1 1 88 1	2.262	100	3.460 3.195 2.646 2.183 2.146 2.004 1.961 1.876	3 100 1 1 1 1 20 1	4.780	3 -2 -9 0 0 0 0 18 0

Tabela 2. Dyfraktogram próbki 'k', po cyklu pomiarowym, T=23°C.

W wyniku odziaływania temperatury w badanej próbce (BaBi₃O_x + TiO₂) już w temperaturze poniżej 700°C zanika tlenek tytanu nie powodując zmian jakościowych związku BaBiO_{2.77}. Nie pojawiają się również refleksy nowych faz krystalicznych. Jednak w wyniku przetopienia preparatu nastąpiło skrystalizowanie tlenku bizmutu w formie β . Przypuszczalnie tlenki tytanu i baru tworzą fazę subkrystaliczną lub roztwór w sieci tlenku bizmutu nie dopuszczając do rekrystalizacji BaBiO_{2.77}. Przebieg reakcji między wzbogaconą w tlenek bizmutu fazą BaBiO_{2.77} a tlenkiem tytanu prowadzący do powstania fazy β -Bi₂O₃ wskazuje, że fazę BaBiO_{2.77} można z powodzeniem zastosować w technologii warystorów.

Praca finansowana przez Departament Badań Naukowych Ministerstwa Nauki i Informatyki – projekt 3T10A 07726.

WYZNACZENIE OBJĘTOŚCI WAKANSU W PODSIECI WĘGLOWEJ WĘGLIKA CYRKONU

Dominik Senczyk

Politechnika Poznańska, pl. M. Skłodowskiej-Curie 5, 60-965 Poznań

Węglik cyrkonu $ZrC_{1-\Delta n}$ jest przykładem fazy niestechiometrycznej zawierającej strukturalne wakanse. W związku z tym podjęto próbę wyznaczenia objętości wakansu w podsieci węglowej tego węglika.

W tym celu przyjęto, że objętość jednej "cząsteczki" stechiometrycznego węglika ZrC o strukturze typu NaCl jest równa jednej czwartej objętości komórki elementarnej, ponieważ w komórce elementarnej fazy o strukturze NaCl znajdują się 4 formalne cząsteczki:

$$V_{ZrC} = \frac{1}{4} V_{k.el.} = \frac{1}{4} a^3,$$
(1)

gdzie: V_{ZrC} - objętość cząsteczki stechiometrycznego węglika ZrC, $V_{k.el.}$ - objętość komórki elementarnej węglika ZrC, a - parametr sieci krystalicznej węglika ZrC.

Z drugiej strony objętość jednej "cząsteczki" stechiometrycznego węglika ZrC o strukturze typu NaCl jest równa sumie objętości atomu cyrkonu v_{Zr} i atomu węgla v_C :

$$\mathbf{V}_{\mathrm{ZrC}} = \mathbf{v}_{\mathrm{Zr}} + \mathbf{v}_{\mathrm{C}}.\tag{2}$$

Na podstawie róności (1) i (2) możemy więc napisać:

$$\frac{1}{4}a^3 = v_{Zr} + v_C.$$
 (3)

Objętość atomu jest proporcjonalna do R^3 (R - promień atomowy). W dalszych rozważaniach przyjmiemy oznaczenie:

$$q = \frac{R_{Zr}}{R_C}, \qquad (4)$$

gdzie: R_{Zr}, R_C – promień atomowy odpowiednio cyrkonu i węgla. Przekształcamy równość (3):

$$\frac{1}{4}a^{3} = \frac{a^{3}}{4}\frac{q^{3}+1}{q^{3}+1} = \frac{a^{3}}{4}\frac{q^{3}}{q^{3}+1} + \frac{a^{3}}{4}\frac{1}{q^{3}+1} = v_{Zr} + v_{C},$$
(5)

$$v_{Zr} = \frac{a^3}{4} \frac{q^3}{q^3 + 1},$$
 (6)

$$v_{\rm C} = \frac{a^3}{4} \frac{1}{q^3 + 1}.$$
 (7)

Dla pewnego składu $ZrC_{1-\Delta n}$ mamy:

A-83

$$V = v_{Zr} + (1 - \Delta n) \cdot v_{C} + \Delta n \cdot v_{dC} = v_{Zr} + v_{C} + \Delta n \cdot (v_{dC} - v_{C}) = \frac{a_{n}^{3}}{4},$$
(8)

gdzie: a_n - parametr sieci zdefektowanego węglika $ZrC_{1-\Delta n}$ zawierającego Δn wakansów strukturalnych w podsieci węglowej.

Jednak uwzględniając równość (3) możemy równanie (8) przepisać w postaci:

$$v_{Zr} + v_{C} + \Delta n \cdot (v_{dC} - v_{C}) = \frac{a^{3}}{4} + \Delta n \cdot (v_{dC} - v_{C}) = \frac{a^{3}_{n}}{4}, \qquad (9)$$

$$\frac{a_n^3 - a^3}{4} = \Delta n \cdot \left(v_{dC} - v_C \right), \tag{10}$$

skąd:

a więc:

czyli

$$v_{dC} - v_C = \frac{a_n^3 - a^3}{4 \cdot \Delta n}.$$
 (11)

Jeżeli $\Delta n \rightarrow 0$, to $a_n \rightarrow a$ i dlatego:

$$v_{dC} - v_C = \frac{1}{4} \frac{\partial a_n^3}{\partial n}$$
(12)

$$\mathbf{v}_{\rm dC} = \frac{1}{4} \frac{\partial a_{\rm n}^3}{\partial \mathbf{n}} + \mathbf{v}_{\rm C}, \qquad (13)$$

lecz v_C jest określone wzorem (7) i wobec tego:

$$v_{dC} = \frac{1}{4} \frac{\partial a_n^3}{\partial n} + v_C = \frac{1}{4} \frac{\partial a_n^3}{\partial n} + \frac{a^3}{4} \frac{1}{q^3 + 1}$$
(14)

$$\mathbf{v}_{\rm dC} = \frac{1}{4} \left[\frac{\partial \mathbf{a}_n^3}{\partial \mathbf{n}} + \frac{\mathbf{a}^3}{1 + \mathbf{q}^3} \right]. \tag{15}$$

Na podstawie pomiarów zmian parametru sieci węglika cyrkonu [1] stwierdzono, że:

$$v_{C}^{ZrC} = 2,617 \cdot 10^{-30} \text{ m}^{3} \text{ i } v_{dC}^{ZrC} = (2,494 - 2,68n) \cdot 10^{-30} \text{ m}^{3}$$

gdzie: n - liczba wakansów strukturalnych w najbliższym otoczeniu atomu metalu.

Przedstawiona metoda może być wykorzystana do wyznaczenie objętości wakansu strukturalnego w podsieci węglowej wszystkich węglików metali przejściowych IV i V grupy układu okresowego pierwiastków.

Literatura

 D. Senczyk, The lattice parameters of MeC-type carbides, nitrides and carbonitrides of transition metals of IV and V group of the periodic system, XIth Conf. on Appl. Cryst., Sept. 10÷14, 1984, Kozubnik – Poland, Proc., p. 234÷239.

i ostatecznie:

PLAKATY – SESJA B POSTERS – SESSION B

STABILNOŚĆ KONFORMACYJNA MUTANTÓW RYBONUKLEAZY A

K. Kurpiewska¹, J. Font², M. Ribó², M. Vilanova² and K. Lewiński¹

 ¹ Zespół Krystalochemii Białek, Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki, Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
 ² Laboratori d'Enginyeria de Proteïnes, Departament de Biologia, Facultat de Ciències, Universitat de Girona, Campus de Montilivi, 17071 Girona, Spain

Stabilność struktur białkowych w świetle badań nad czynnikami wywołującymi choroby molekularne pozostaje obecnie kluczowym zagadnieniem czekającym na wyjaśnienie. Od kilkunastu lat grupa schorzeń nazywana również chorobami konformacyjnymi, do których zalicza się choroby neurodegeneracyjne takie jak chorobę Alzheimera i Parkinsona, ale także cukrzycę typu II i anemię sierpowatą, stanowi obiekt wszechstronnych intensywnych badań. Dotychczasowe rezultaty ujawniają ścisły związek pomiędzy wystąpieniem jednostki chorobowej, a pojawieniem się w organizmie nieprawidłowej struktury białka, prowadzącej często do formowania amyloidów, włókien i złogów [1]. W celu opracowania nowych terapii jak i w zakresie poszerzenia wiedzy na temat procesu fałdowania białek, prowadzonych jest szereg badań wykorzystujących inżynierię białek o zwiększonej lub zmniejszonej stabilności.

przeprowadzone Badania na białku modelowym tj. na wołowej trzustkowej rybonukleazie A (RNazie A) oraz na wariantach tego białka, w których wprowadzono mutacje pojedynczych aminokwasów, wykazały istotne różnice w stabilności zarówno temperaturowej jak i ciśnieniowej [2]. Proces denaturacji monitorowano przy zastosowaniu kalorymetrii różnicowej, spectroskopii UV i FTIR [3]. W wyniku analizy procesu fałdowania badanego białka zasugerowano istotny wpływ reszt V47, V54, V57, I81, I106 and V108 na stabilność cząsteczki RNazy A [4].



Rys. Miejsca mutacji w strukturze RNazy A

W celu wyjaśnienia wpływu mutacji na stabilność RNazy A przeprowadzono badania strukturalne. Otrzymano kryształy dla serii wariantów RNazy A, w których aminokwasy rdzenia hydrofobowego zostały zamienione na alaninę (tzw. alanine screening). Dla białek V47A, V54A, V57A, V108A oraz dla formy dzikiej wykonano niskotemperaturowe pomiary na dyfraktometrze Nonius KappaCCD z rozdzielczością 1.6 Å przy zachowaniu kompletności na poziomie powyżej 90%. Na podstawie rozwiązanych struktur dokonano analizy zmian w konformacji badanych białek.

Literatura

[1] C.Soto, FEBS Letters 498 (2001), 204-207

[2] Coll, M.G., Protasevich, I.I., Torrent, J., Ribó, M., Lobachov, V.M., Makarov, A.A. and Vilanova, M. Bioch. Bioph. Res. Comm. 265 (1999), 356-360

[3] Torrent, J., Connelly, J.P., Coll, M.G., Ribó, M., Lange, R., Vilanova, M., Biochemistry 38 (1999), 15952-15961

[4] Torrent, J., Rubens, P., Ribó, M., Heremans, K., Vilanova, M., Prot.Sci. 10 (2001), 725-734

UPORZĄDKOWANIE DALEKIEGO ZASIĘGU W ZWIĄZKACH KOMPLEKSOWYCH Z DWUSTOPNIOWYM PRZEJŚCIEM SPINOWYM

Joachim Kusz¹, Gabriela Bednarek¹, Hartmunt Spiering² i Philip Gütlich²

¹Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, Pl-40007 Katowice ²Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie, Johanes Gutenberg-Universität,Staudinger Weg 9, D-55099 Mainz, Germany

Związkiem kompleksowym, w którym po raz pierwszy odkryto dwustopniowe przejście spinowe, jest [Fe(pic)₃]Cl₂·EtOH. Pierwsze doniesienia o przejściu spinowym w tym związku pochodzą z 1967 roku [1]. Jednak dopiero w roku 1982 odkryto, że w kompleksie tym, w przedziale temperatur 114-121 K, występuje dwustopniowe przejście spinowe [2]. Odkrycie to stało się nowym wyzwaniem dla teorii opisujących zjawisko kooperatywnego oddziaływania w przejściach spinowych (SCO). Z rozważań teoretycznych i komputerowej symulacji Monte Carlo wynikało, że bez zmiany grupy przestrzennej lub bez powstania dodatkowego uporządkowania struktury, nie można wyjaśnić istnienia niepełnego lub dwustopniowego przejścia spinowego. Jednak pierwsze badania rentgenowskie związku [Fe(pic)₃]Cl₂·EtOH nie wykazały zmian grupy przestrzennej, ani powstania nadstruktury w przedziale temperatur 114-121K [3,4]. Zarówno faza wysokospinowa (HS) jak i niskospinowa (LS) opisana jest jednoskośną grupą przestrzenną P2₁/c (14), (Z=4) i na komórkę elementarną przypada jedna symetrycznie niezależna molekuła [3]. Badania ciepła właściwego wskazywały natomiast na redukcję entropii w powyższym przedziale temperaturowym, co sugerowało, że podczas przejścia spinowego rośnie stopień uporządkowania struktury [5]. Tak więc, Spiering i inni [6] wyszli z założenia, że skoro brak jest dalekozasięgowego uporządkowania podczas przejścia spinowego, to należy w modelu oddziaływań kooperatywnych założyć występowanie krótkozasiegowego porządkowania się molekuł LS oraz HS.

Ostatnie badania rentgenowskie, które miały rozstrzygnąć, czy podczas przejścia spinowego występuje rozpraszanie dyfuzyjne, jak sugerował Spiering, wykazały, że w przedziale temperatur 114-121K tworzy się nadstruktura, czyli powstaje dalekozasięgowe uporządkowanie molekuł [7,8]. Zmiana średniej długość wiązań w oktaedrach Fe-N₆ jest proporcjonalna do wartości $\gamma_{HT}(T)$, która mówi, jaka część molekuł znajduje się w danej temperaturze w stanie wysokospinowym. Powyższe porządkowanie się molekuł wysoko- i niskospinowych nie występuje w 10 K podczas efektu LIESST, pomimo że uzyskujemy wówczas tą samą wartość γ_{HT} [8].

- [1] G.A.Renovitch, W.A.Baker, J.Am.Chem.Soc., 89(1967)6377
- [2] H.Köppen, E.W.Köhler, H.Spiering, E.Meissner, P.Gütlich Chem.Phys.Lett.91(1982)348-352
- [3], B.A.Katz, C.E.Strouse, J.Amer.Chem.Soc., 101(1979)6214
- [4] L.Wiehl, G.Kiel, C.P.Köhler, H.Spiering, P.Gütlich. Inorg.Chem.25(1986)1565-1571
- [5] R.Jakobi, H.Spiering, P.Gütlich, J.Phys.Chem.Solids, 53(1992)267-275
- [6] H.Spiering, N.Willenbacher, Phys.Condens.Matter 1(1989)10089
- [7] D.Chernyshov, M.Hostettler, K.Trnroos, H.B.Bürgi Angew.Chem.Int.Ed. 42(2003)3825-3830
- [8] J.Kusz, D.Schollmeyer, H.Spiering, P.Güttlich, J.Appl.Cryst. 38(2005)528-536

ANALIZA INDEKSÓW AROMATYCZNOŚCI W CYKLOPENTADIENYLOWYCH KOMPLEKSACH GLINU

Izabela Madura, Kinga Leszczyńska, Antoni R. Kunicki i Janusz Zachara

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Przedstawione wyniki są kontynuacją analizy czynników wpływających na sposób związania ligandów cyklopentadienylowych (Cp) W strukturalnie scharakteryzowanych metaloorganicznych zwiazkach glinu, galu i indu. Z przeprowadzanych badań wynika, że w czterokoordynacyjnych kompleksach tych metali ligand Cp preferuje konformację antiperiplanarną względem pozostałych ligandów, i w konsekwencji charakter wiązania może zmieniać się od n^5 do n^1 z wyłaczeniem η^2 i η^4 . [1]

Celem niniejszej pracy jest krytyczna analiza zmian aromatyczności pierścieni Cp w badanych kompleksach w zależności od sposobu wiązania ligandu (parametrem charakteryzującym sposób wiązania ligandu jest tzw. ring slippage, czyli odległość metalu zrzutowanego na płaszczyznę pierścienia Cp od środka tego pierścienia). Aromatyczność obliczano w oparciu o geometryczne indeksy HOMA [2] i I_5 [3] dla wybranych kompleksów znalezionych w bazie CSD [4] oraz dla nowych związków glinu. Stwierdzono dobrą korelację pomiędzy charakterem wiązania Al–Cp (od η^1 do η^5) a aromatycznością pierścienia Cp i zidentyfikowano czynniki elektronowe odpowiedzialne za obserwowane zmiany.



Zmiana charakteru wiązań w pierścieniach Cp^- w zależności od sposobu wiązania z centrum metalicznym (M = Al, Ga, In)

Dodatkowo, dla szeregu nowych, prostych związków kompleksowych o stechiometrii R₃Al·L otrzymanych w reakcjach Cp₃Al i Cp₂AlMe z zasadami Lewisa zawierającymi centrum donorowe w postaci azotu pirydynowego przeanalizowano wpływ właściwości zasadowych ligandów na budowę sfery koordynacyjnej glinu i charakter wiązania Cp–Al. Sposób związania ligandu skorelowano ze zmianami aromatyczności Cp⁻ oraz pierścienia pirydynowego.

- [1] I. Madura, J. Zachara, A.R. Kunicki, XLVI Konwerstorium Krystalograficzne, Wrocław 2004.
- [2] T.M. Krygowski, M. K Cyranski, Chem. Rev., 101 (2001) 1385.
- [3] C. W. Bird, Tetrahedron, 41 (1985) 1409.
- [4] CSD version 5.26 of February 2005; Allen, F.H. Acta Cryst. B, 58 (2002) 380.

THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURES OF NEW BIOLOGICAL ACTIVE LIGAND AND ITS Pd COMPLEX

Magdalena Małecka^a, Elżbieta Budzisz^b

 ^a Department of Crystallography and Crystal Chemistry, University of Łódź, Pomorska 149/153, 90-236 Łódź, Poland, E-mail: malecka@uni.lodz.pl
 ^b Faculty of Pharmacy, Medical University of Łódź, Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź, Poland.



EB7312
orthorhombic Pbca
12.865(1)
8.276(1)
23.841(2)
Z=8 Stoe IPDS II
R_1 = 0.0346 for 1928 observed refl.

EB7314
monoclinic P2 ₁ /c
12.363(1)
7.407(1)
27.997(2)
94.08(1)
Z=2 Stoe IPDS II
R_1 = 0.0264 for 5898 observed refl.
7.407(1) 27.997(2) 94.08(1) Z=2 Stoe IPDS II R ₁ = 0.0264 for 5898 observed refl.

Since the discovery by Rosenberg [1] that cisplatin (*cis*-DDP, *cis*-diamminedichloroplatinum (II)) exhibits antitumour activity, extensive studies on platinum complexes with various ligands as potential antitumor agents have been performed.

Cisplatin has several disadvantages that include severe toxicity such as nephrotoxicity, neurotoxicity and emetogenesis.

For this reason we report here a continuation of our investigation [2,3] of the new ligands with the aim of preparing complexes

References

[1] B. Rosenberg, L. Van Camp, J. E. Trosko, H. V. Mansour, Nature, 1969, 222, 385-386.

[2] E. Budzisz, B. K. Keppler, G. Giester, M. Wozniczka, A. Kufelnicki, B. Nawrot, *Eur. J. of Inorg. Chem.* **2004**,4412-4419

[3] E. Budzisz, M.Małecka, M. Wozniczka, A. Kufelnicki J. Mol. Structure 2005 accepted

Acknowledgements

Financial support from Medical University of Łódź (grant No 502-13-287 to E.B.) the Polish State Committee for Scientific Research (grant No.3 T09A 138 26 to M.M.) is gratefully acknowledged. We also thank Professor W. Massa (University of Marburg) for help with data collection.

THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURES OF 'CAGE' FUNCTIONALIZED 1,3-DITHIOLANES

Magdalena Małecka^a, Lilianna Chęcińska^a, Jarosław Romański^b and Grzegorz Mlostoń^b

 ^a Department of Crystallography and Crystal Chemistry, University of Łódź, Pomorska 149/153, 90-236 Łódź, Poland. e-mail: malecka@uni.lodz.pl
 ^b Section of Heteroorganic Compounds, University of Łódź, Narutowicza 68, 90-136 Łódź, Poland. e-mail: romanski@uni.lodz.pl

Cage compounds (polycyclic hydrocarbons) are of considerable interest not only as highly symmetrical "non-natural products" [1], but also as biologically active materials [2]. 1,3-Dipoles of this type were broadly explored for preparation of sulfur-containing heterocyclic systems [3]. From those reasons the generation of cage-functionalized 1,3-dipolar systems and further application for synthesis of heterocycles have been explored.

In our hands, cage monothioketone 1 or cycloaliphatic thione 2 react with diazomethane to give a 1,3,4-thiadiazolines 3 or 4, respectively. Thermal generation of *S*-methylides 5 or 6 (thiocarbonyl ylide) and their 1,3-dipolar cycloadditions with 1 or 2 yielding 1,3-ditholanes 8 or 9. Additional experiment with thiobenzophzenone 10 as a dienophile resulting compound 7 [4]. Only for 1,3 dithiolanes 8 and 10 successful crystallization gave a monocrystals in good quality for X-ray determination.



Acknowledgements:

J. R. and G. M. thank to Rector of University of Lodz for financial support (Grant 505/683). M. M. and L. Ch. thank to Polish State Committee for Scientific Research (grant No.3 T09A 138 26). We also thank Professor W. Massa (University of Marburg) for help with data collection.

References:

- [1] Eaton, P. E. Tetrahedron, 1986, 42, 1549.
- [2] Aldrich, P. E.; Hermann, E. C.; Meier, W. E.; Paulshock, M.; Prichard, W. W.; Synder, J. A.; Watts, J. C. J. Med. Chem. 1971, 14, 535; Liebenberg, W.; Van der Walt, J. J.; Van der Schyf, C. J. Pharmazie 2000, 55, 833-836.
- [3] Mloston, G.; Heimgartner, H. in *Chem. of Heterocyclic Compounds* vol. 59; (Eds: Padwa, A.; Pearson, W.) John Wiley & Sons, .New York, 2002, pp.315-360; Mlostoń, G.; Heimgartner, H. *Polish J. Chem.*, 2000, 74, 1503 (review).
- [4] Romanski, J.; Mloston, G.; Szynkiewicz S. Synthesis, 2003, 2259-2264.

X-RAY ANALYSIS AS THE IMPORTANT TOOL IN CONTROLLING STEREOSELECTIVE SYNTHESIS OF DRUGS

Jan K. Maurin^{a,b}, Zbigniew Czarnocki^c, Krzysztof Wieteska^a, Wojciech Wierzchowski^d

^aInstitute of Atomic Energy, Otwock-Swierk, Poland, ^bNational Institute of Public Health, Warsaw, Poland, ^cDepartment of Chemistry, University of Warsaw, Warsaw, Poland, ^dInstitute of Electronic Materials Technology, Warsaw, Poland, E-mail: maurin@il.waw.pl

Alkaloids form a group of natural heterocyclic compounds exhibiting valuable pharmacological properties: from painkilling and antihypertensive, through antidepressant and antipsychotic to anticancer. Some of them have dangerous narcotic, hallucinogenic and paralysing action. The bioactivity of compound, in great degree, depends on its stereochemical constitution and hence much effort has been made to develop new, bio mimetic methods of stereoselective synthesis of alkaloids and other heterocyclic compounds. Although the results of chemical synthesis are usually widely documented by many physicochemical methods, the final proof for stereochemistry is possible only after crystal structure determination. Here we propose a new method of synthesis using natural amino acids as building blocks [1][2] which define threedimensional structures of products. 16 Isoquinoline and β -carboline alkaloids have been studied by X-ray methods to determine stereochemistry of products. The role of the substituent at the newly formed centre has been examined. Interestingly linear aminoacids seem to be leading to different diastereomers than cyclic aminoacid proline [3][4]. The character of an alkil group seems to be mrginable if important at all. Quantum chemical calculations suggest thermodynamically controlled reaction [4].

Literature

[1] A. Zawadzka, A Leniewski, J.K. Maurin, K. Wojtasiewicz, Z. Czarnocki (2001). Org. Lett. 3, 997.

[2] A. Siwicka, K.Wojtasiewicz, A. Leniewski, J.K. Maurin, Z. Czarnocki (2002). *Tetrahedron: Asymm.* **13**, 2295.

[3] A. Zawadzka, A. Leniewski, J.K. Maurin, K. Wojtasiewicz, A. Siwicka, D. Blachut, Z. Czarnocki, *Eur. J. Org. Chem.* 2443 (2003)

[4] A. Siwicka, K. Wojtasiewicz, B. Rosiek, A. Leniewski, J.K. Maurin, Z. Czarnocki, *Tetrahedron: Asymmetry*, 16, (2005), 975-993.

SUBSTANCJE KRYSZTALICZNE W ŚLADACH ZABEZPIECZONYCH W NIELEGALNYM LABORATORIUM PRODUKCJI VIAGRY

Adam Mazurek, Tomasz Kunda, Łukasz Matyjasek

Wydział Chemii Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego KGP, Al. Ujazdowskie 7, 00-583 Warszawa

Wysoka cena, a z drugiej strony wysoki popyt niektórych farmaceutyków sprzyja ich nielegalnej produkcji i rozpowszechnianiu. W styczniu 2004 roku funkcjonariusze policji zlikwidowali nielegalne laboratorium produkującym Viagrę.

Eksperci Wydziału Chemii Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego Komendy Głównej Policji wykonali ekspertyzę śladów zabezpieczonych w laboratorium wydziału farmacji jednej z akademii medycznych, przy oskarżonym i w jego domu. Do istotnych śladów należały: tabletki sildenafilu z celulozą i skrobią ziemniaczaną odpowiadające swoim składem firmowym tabletkom Viagry, kofeina w proszku, proszek złożony z kofeiny, uwodnionej laktozy, talku oraz skrobi ziemniaczanej, chlorowodorek oksymetazoliny, sacharoza, kwasek cytrynowy i gibsyt.

Z zabezpieczonego surowego produktu zawierającego sildenafil wydzielono czysty sildenafil wykorzystując technikę alkalizacji i ekstrakcji do chloroformem.Dla porównania postaci sildenafilu przeprowadzono zasadę tego związku w cytrynian dodając równomolową ilość kwasu cytrynowego, a następnie krystalizując produkt z metanolu.

Badania dowodowych substancji wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim XRD 7 firmy Seifert - FPM. Zasadę metody opisano szczegółowo w artykule w "Problemach Kryminalistyki" [1]. Badania dyfraktometryczne wymagały sproszkowania kryształów.

W pomiarach wykorzystywano promieniowanie z lampy z miedzianą antykatodą przepuszczane przez filtr niklowy. Stosowano napięcia rzędu 30kV i natężenia 15 mA. Analizę przeprowadzano w zakresie kątowym od 7 do 66 2θ. Pomiary wykonywano korzystając z licznika pozycyjnie czułego firmy Braun. Identyfikację przeprowadzono korzystając z bazy danych PDF-2.

W wykonywaniu ekspertyzy korzystano także z innych metod instrumentalnych zgodnie z przyjętymi w Wydziale Chemii CLK KGP procedurami:

- chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią masową na GC/MS HP-6890(+)/MSD 5973 firmy Hewlett Packard analizując ekstrakty sporządzono w mieszaninie metanolu i chloroformu.,
- spektroskopii w podczerwieni na spektrofotometrze Travel IR techniką ATR.

Przy ich pomocy weryfikowano badania dyfraktometryczne oraz analizowano nimi substancje amorficzne. Należy zaznaczyć, że metoda dyfraktometryczna była pierwszą skriningową metodą zastosowaną na początku ekspertyzy.

Badania nad ustalaniem oryginalności leków wykonuje Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego z siedzibą w Warszawie, któremu przekazano dane uzyskane w trakcie wykonywania ekspertyzy.

Literatura

[1]. A. Mazurek, Problemy Kryminalistyki, 218 (1997) 33

WPŁYW JONU KOMPENSUJĄCEGO ŁADUNEK NA STRUKTURĘ KRYSTALICZNĄ I WŁASNOŚCI SPEKTROSKOPOWE ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH Eu³⁺

Agnieszka Mech, Adam Pietraszko, Piotr Solarz

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław, Polska

W ostatnich latach obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania poszukiwaniem materiałów określanych jako LCMDs (*light conversion molecular devices*), mogących działać jako układy efektywnie absorbujące światło UV i następnie emitujące promieniowanie w zakresie podczerwonym (Nd^{3+}, Er^{+3}) lub widzialnym ($Eu^{3+}, Tb^{3+}, Tm^{3+}, Sm^{3+}$). Wydajne układy LCMDs mogą znaleźć szereg zastosowań takich jak: sondy luminescencyjne w testach biomedycznych [1], urządzenia elektro-luminescencyjne [2], dozymetry UV [3], pokrycia anty-refleksyjne w ogniwach słonecznych [4]. Szeroką grupę tych układów stanowią kompleksy jonów lantanowców (Ln) z ligandami organicznymi (L) typu [Ln(L)₄]*C*, gdzie *L* oznacza fluorowane β-diketony, a *C* jest jonem uzupełniającym ładunek.

Różnorodność dostępnych β-diketonów jak również jonów uzupełniających ładunek pozwala na systematyczne badanie efektów sterycznych i ich bezpośredniego wpływu na strukturę krystaliczną, elektronową oraz własności luminescencyjne kompleksu, co jest szczególnie ważne przy projektowaniu nowych materiałów luminoforowych.

W celu przeprowadzenia przedstawionego porównania zostały zsyntezowane trzy kompleksy Eu³⁺ o wzorze ogólnym Eu(C₅H₂O₂F₆)₄C, różniące się jedynie jonami uzupełniającymi ładunek ($C = P(C_6H_5)_4^+$, $As(C_6H_5)_4^+$, $N(C_2H_5)_4^+$).

Dla otrzymanych związków przeprowadzono na próbkach monokrystalicznych szczegółowe badania strukturalne i spektroskopowe.

Kompleks Eu(C₅H₂O₂F₆)₄N(C₂H₅)₄ krystalizuje w układzie jednoskośnym z grupą przestrzenną *P2/n*, natomiast dwa pozostałe związki - Eu(C₅H₂O₂F₆)₄P(C₆H₅)₄ oraz Eu(C₅H₂O₂F₆)₄As(C₆H₅)₄ - są izostrukturalne i krystalizują w układzie tetragonalnym z grupą przestrzenną *P4*₃*2*₁2. Parametry sieci zostały podane w Tabeli 1. Struktura badanych związków zawiera jeden niezależny symetrycznie kompleks Eu(C₅H₂O₂F₆)₄⁻ (anion) oraz jeden niezależny symetrycznie odpowiedni kation: P(C₆H₅)₄⁺, As(C₆H₅)₄⁺ lub N(C₂H₅)₄⁺. We wszystkich trzech kompleksach jon europu(III) otoczony jest ośmioma atomami tlenu tworzącymi zaburzony antypryzmat kwadratowy. Odległości pomiędzy atomami tlenu a atomem europu(III) zawierają się w przedziale od 2.356Å do 2.394Å, natomiast kąty uchwytu liganda chelatowego mieszczą się w zakresie 69.92° – 73.61°.

Cechą charakterystyczną struktury krystalicznej tych związków jest trójwymiarowy układ licznych słabych wiązań wodorowych C-H…F pomiędzy kationem a anionem, który ma istotny wpływ na upakowanie cząsteczek w komórce elementarnej. Także oddziaływania C-H… π występujące w dwóch kompleksach zawierających pierścienie fenylowe mogą wpływać na stabilizację struktury kryształu.

W widmach luminescencji i wzbudzenia obserwuje się istotne różnice przy przejściu od kompleksu zawierającego kation $N(C_2H_5)_4^+$ do $L(C_6H_5)_4$ związane ze strukturą poziomów energetycznych, z intensywnościami przejść oraz z czasami życia poziomów

wzbudzonych. Różnice te wynikają głównie ze zmiany symetrii otoczenia jonu centralnego, jak również z odległości metal-ligand. Zmiana odległości metal-ligand oraz wielkości kąta uchwytu liganda wpływa w szczególnie wyraźny sposób na położenie pasma charge-transfer we wszystkich trzech kompleksach, przy czym warto zauważyć, że kształt pasma nie ulega istotnym zmianom.

Parametry sieci	Eu $(C_5H_2O_2F_6)_4N(C_2H_5)_4$	Eu (C ₅ H ₂ O ₂ F ₆) ₄ P(C ₆ H ₅) ₄	Eu (C ₅ H ₂ O ₂ F ₆) ₄ As(C ₆ H ₅) ₄
<i>a</i> [Å]	13.330(3)	13 0296(18)	13 0960(18)
<i>b</i> [Å]	16.842(3)	13.0290(10)	13.0700(10)
<i>c</i> [Å]	18.853(3)	32.020(6)	31.970(6)
α [^o]	90		
β [°]	94.41(3)	90	90
γ [^o]	90		

Tabela 1. Parametry komórek elementarnych.



Literatura

1) I. K. A. Hemmilä, "Applications of fluorescence in immunoassays", Willey, New York, 1991

- 3) C.G.Gameiro, E. F. da Silva Jr, S. Alves Jr, G.F. de Sa, P.A. Santa-Cruz., Mater. Sci. Forum, in press.,
- 4) H. Mikola, H. Takkalo, I. Hemmilä, Bioinorg. Chem. 6 (1995) 235

²⁾ G. F. de Sa, S. Alves Jr, B. J. P. Da Silva, E. F. da Silva Jr., Opt. Mater., 11 (1998) 23

CRYSTAL STRUCTURE OF PLANT ASPARAGINASE/ISOASPARTYL AMINOPEPTIDASE

K. Michalska¹, G. Bujacz^{2,3}, M. Jaskólski^{1, 2}

¹Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań, Poland

²Center for Biocrystallographic Research, IBCh, Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland

³Faculty of Food Chemistry and Biotechnology, Technical University of Łódź, Łódź, Poland

LlA, a protein with high expression profile in *Lupinus luteus* seeds, is an enzyme with dual role. On the one hand, it serves as L-asparaginase, hydrolyzing L-asparagine, the main nitrogen storage/transport compound to L-aspartate and ammonia in order to supply nitrogen to developing tissues. On the other hand, it exhibits isoaspartyl peptidase activity and may be involved in the hydrolysis of the incorrectly formed β -peptide bonds in proteins. Accumulation of the harmful isoaspartyl peptides inhibits germination, so specific enzymes removing the misformed peptides are required for proper plant development.

LlA belongs to the family of Ntn-hydrolases and typically for its members is expressed as a precursor that is activated in an autoproteolytic event. As a result, two subunits, α and β , are created, with the catalytic Thr193 residue at the N-terminus of the β -subunit. The enzyme is active as a dimer of heterodimers, $(\alpha\beta)_2$.

LlA has been crystallized by the hanging drop vapor diffusion method from a solution containing 25% PEG4K, 100 mM HEPES, pH=6.5, and 200 mM MgCl₂. The crystals belong to the triclinic system with unit cell parameters a = 47.7, b = 60.2, c = 114.6 Å, $\alpha = 100.6$, $\beta = 92.9$, $\gamma = 113.4^{\circ}$. Diffraction data extending to 2.6 Å have been collected at 100 K using the X11 EMBL beamline of the DESY synchrotron. The structure has been determined by molecular replacement using an *Escherichia coli* homolog as a search model. Two biologically competent $(\alpha\beta)_2$ heterotetramers are present in the asymmetric unit. The protein exhibits the $\alpha\beta\beta\alpha$ sandwich fold typical for Ntn-hydrolases. The two active sites of each $(\alpha\beta)_2$ molecule are located near the nucleophilic Thr193 residues. Both subunits of the $(\alpha\beta)$ dimer are involved in substrate binding. A loop responsible for the formation of the catalytic pocket is stabilized by a sodium cation coordinated by six main-chain carbonyl groups.



Fig. Stereoview of the quaternary structure of LIA.

PORÓWNANIE STRUKTUR PRZEWIDZIANYCH I EKSPERYMENTALNYCH MONOPODSTAWIONYCH NITROBENZENÓW

Izabella Mossakowska, Grażyna Wójcik

Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej, Politechnika Wrocławska, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Główne metody przewidywania struktur kryształów molekularnych opierają się na poszukiwaniach minimum energii sieci krystalicznej. Energia ta jest obliczana jako suma energii dyspersyjnej (człon przyciągający i odpychający), coulombowskiej i czasami polaryzacyjnej, z wykorzystaniem przybliżenia atom-atom [1, 2]. Obecnie metody przewidywania struktur krystalicznych nie są doskonałe. Uniwersalne pola siłowe nie zawsze dobrze odtwarzają oddziaływania międzycząsteczkowe. Nie bez wpływu na wyniki pozostaje również sposób optymalizacji samej cząsteczki wyjściowej. Często kryterium minimum energii nie jest wystarczające.

Porównanie przewidywanych struktur krystalicznych z strukturami związków chemicznych o podobnej budowie cząsteczki może pomóc w wyborze najbardziej prawdopodobnych struktur, jak również w znalezieniu oddziaływań decydujących o strukturze kryształu.

Celem prezentowanej pracy jest sprawdzenie skuteczności przewidywania struktur krystalicznych jednopodstawionych pochodnych nitrobenzenu przez porównanie struktur przewidywanych ze strukturami eksperymentalnymi. Obliczenia wykonano dla cząsteczek izomerów *orto*, *meta* i *para* następujących związków organicznych: nitrofenoli, nitroanilin, halogenonitrobenzenów i dinitrobenzenów. Obecnie obliczenia są kontynuowane dla nitrobenzaldehydów i kwasów nitrobenzoesowych.

Do obliczeń użyty został *Polymorph Predictor*, moduł programu *Cerius*² firmy *Accelrys* [3]. Do wyszukania struktur krystalicznych wykorzystuje on metodę Monte Carlo połączoną z metodą symulowanego schładzania [4, 5]. Obliczenia prowadzone są przy użyciu pola siłowego Dreiding2.21 [6], osobno dla każdej z wybranych grup przestrzennych. Z uzyskanych struktur krystalicznych tworzone są klastery struktur o podobnym upakowaniu, które są reprezentowane przez strukturę o najniższej energii sieciowej, a pozostałe struktury podobne są usuwane. Struktury pozostawione do obliczeń są optymalizowane z zachowaniem wszystkich stopni swobody. W etapie końcowym poddawane jest analizie parędziesiąt obliczonych struktur krystalicznych, wśród których najbardziej prawdopodobne są struktury o najniższych energiach sieci krystalicznej i najwyższych gęstościach upakowania.

Struktury dinitrobenzenów przewidziano z dużą dokładnością. Wygenerowane struktury nitrofenoli i nitroanilin odtwarzają jedynie fragmenty struktury. Planowane jest pokazanie struktur przewidzianych i eksperymentalnych, a także struktur

najbardziej prawdopodobnych polimorfów znanych lub potencjalnych. Oddziaływania międzycząsteczkowe decydujące o strukturze kryształu zostaną przedyskutowane.

- [1] Gavezzotti A., Cryst. Eng. Comm., 4 (2002), 343-347;
- [2] Price S. L., Advanced Drug Delivery Reviews, 56 (2004), 301-319;
- [3] Cerius²®, Accelrys, 9685 Scranton Road, San Diego, CA 92121-3752, USA;
- [4] Leusen F. J. J. , J. Cryst. Growth, 166 (1996), 900-903;
- [5] Gdanitz R. J., Chem Phys. Letters, 190 (1992), 391;
- [6] Mayo, S.L., Olafson, B. D., Goddard, W. A., J. Phys. Chem. 94 (1990), 8897-8909.

CRYSTAL STRUCTURE OF BIS(SALICYLATO-O) BIS(1-METHYLIMIDAZOLE) ZINC(II) AND HEKSAKIS (1-METHYLIMIDAZOLE) CADMIUM (II) DISALICYLATE

Agnieszka Mrozek, Maria Olczak-Kobza

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

The investigation of the properties of the hetero- and monoligand complexes and possibilities of their formation is very important for many fields of chemistry. The research of the new medicines able to treat heavy metals poisoning (e.g. Cd) is connected with investigation of these metals complexes. In many biological important molecules, zinc (II) is bounded to the pyridine nitrogen of imidazoles and to the carboxylate groups. On the other hand, the knowledge on mixed complexes zinc(II) with imidazoles and aromatic acids is very limited.

The new Zn(II) complex of 1-methylimidazole and salicyl acid (I) and Cd(II) complex of 1-methylimidazole (II) have been synthesized and their crystal and molecular structure has been determined.

Crystals of compound (I) are monoclinic, space group P 21/n, Z = 4, with a = 13.5512(5), b = 7.9976(4), c = 19.5453(8) Å, β = 94.284(3)°, V = 2257.70(14)Å³, R = 0.039 (3448 reflections with I>2 σ (I)).

Crystals of compound (II) are monoclinic, space group P 21/n, Z = 2, with a = 7.7001(3), b = 19.7334(7), c = 14.8999(5) Å, (3), β = 102.706(3)°, V = 2066.39(16)Å³, R = 0.026 (3326 reflections with I>2 σ (I)).



M. Olczak-Kobza, Thermochimica Acta, 419 (2004) p. 67-71
 M. Olczak-Kobza, J. Therm. Anal. Cal., 55 (1999) p.989-993

BADANIE STRUKTUR KRYSTALICZNYCH METODAMI DYFRAKTOMETRII PROSZKOWEJ

<u>Wiesław Łasocha</u>, A. Rafalska-Łasocha Agnieszka Pattek-Janczyk*, Katarzyna Zaremba

Zespół Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej, *Zespół Spektroskopii Mesbauerowskiej Wydział Chemii UJ, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Rozwiązanie struktury krystalicznej na podstawie danych uzyskanych z dyfraktometrów proszkowych, pomimo dużego postępu w opracowaniu nowych metod w tej dziedzinie, w dalszym ciągu nie jest zadaniem trywialnym. Duży postęp w ostatnich latach został osiągnięty dzięki programom EXPO (szczególnie przydatnym w przypadku nieznanej budowy chemicznej), FOX (użytecznym dla rozwiązywania nawet dużych struktur związków organicznych i nieorganicznych, o znanej budowie chemicznej, opisywanej np. przy użyciu wielościanów koordynacyjnych) i programów takich jak DASH, czy programy firmy Accelrys. Wydaje się jednak że intuicja, wiedza chemiczna badacza i doświadczenie w rozwiązywaniu krystalograficznych problemów są ciągle ogromnie istotne.

W ramach prezentowanych wyników badań przedstawione zostaną typowe problemy strukturalnej dyfraktometrii proszkowej na przykładzie struktury kompleksu kwasu chloro-kojowego z żelazem (III).



Kompleks kwasu chlorokojowego z Fe(III): grupa przestrzenna P $2_1/c$ (14), Parametry sieciowe, 15.370(2), 11.428(2), 11.709(2), 90.0, 100.35(2) 90.00000, V=2023.1(5), F₃₀,Q₃₀=20.53 i 7.9.

- A. Altomare, M.C. Burla, M.Camali, B. Carrozzini, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, J. Appl. Cryst. 32 (1999) 340.
- [2] V. Favre-Nicolin, R. Cerny, J. Appl. Cryst. 35 (2002) 734
- [3] W.I.F. David, K. Shankland, J. Cole, S. Maginn, W.D.S. Matherwall, R, Taylor, DASH User Manual, CCDC, Cambridge, UK (2001)

POLIMORFIZM 11-AMINO-16,17-DIHYDRO-15H-CYKLOPENTA[A]FENANTREN-12-KARBONITRYLU

Wojciech Nitek, Barbara J. Oleksyn, Maciej Góra, Janusz Sepioł

Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Jednym z problemów, jakie pojawiły podczas rozwiązania i udokładniania ogłoszonej wcześniej struktury 11-Amino-16,17-dihydro-15H-cyklopenta[a]fenantren-12-karbonitrylu (ACAPhCN-I), którego kryształy uzyskano przez powolne odparowywanie nasyconego alkoholowego roztworu, było wyjaśnienie stosunkowo niewielkiej wartości kąta torsyjnego C1-C10-C9-C11 (patrz rysunek). Porównanie tej struktury do innych pochodnych cyklopenta[a]fenantrenu podstawionych przy atomie węgla C11 [1] oraz obliczenia metodami półempirycznymi sugerowałyby znacznie większą wartość tego kąta. Szczegółowa analiza czynników przesunięć atomowych dla atomów C1 i C2 w strukturach ACAPhCN-I wyznaczonych w temperaturach pokojowej i 100 K, pozwoliła postawić hipotezę, że planarność cząsteczek ACAPhCN-I jest efektem uśredniania dwóch przeciwnie skręconych konformacji, których populacje w krysztale są mniej więcej równe.

Potwierdzeniem tej hipotezy jest struktura ACAPhCN-II. Kryształy poddane rentgenowskiej analizie strukturalnej w tym przypadku uzyskano przez powolne odparowywanie nasyconego roztworu w chloroformie. W części asymetrycznej komórki elementarnej tej struktury znajdują się dwie cząsteczki o kątach torsyjnych C1-C10-C9-C11 mających przeciwne wartości, znacznie różniące się od zera (patrz rysunek).



	ACAPhCN-I	ACAPhCN-II
a [Å]	19.043	8.481
b [Å]	12.048	9.007
c [Å]	11.067	18.462
α [°]	90.00	81.62
β [°]	94.452	89.83
γ [°]	90.00	71.75
Z	8	4
Grupa przestrzenna	C2/c	$P\overline{1}$
C1-C9-C10-C11 [°]	-1.7(3)	16.6(3)/ -17.2(3)

Literatura

[1] Desiraju, G. R.; Kashino, S.; Coombs, M. M.; Glusker, J. P. Acta Cryst. 1993, B49, 880.

STRUKTURA KRYSTALICZNA ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH [Co(DMSO)₆](ClO₄)₂ i [Mn(DMSO)₆](ClO₄)₂

Wojciech Nitek, Elżbieta Szostak

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Dimetylosulfotlenek (DMSO) jest szeroko stosowany w medycynie i farmakologii a także w kosmetyce, jako substancja o właściwościach przeciwzapalnych oraz miejscowo znieczulających. Związek ten wykazuje również działanie zwiększające bądź redukujące działanie innych leków. Mając to wszystko na uwadze postanowiono przeprowadzić badania struktury rodziny związków kompleksowych typu: $[M(DMSO)_6](ClO_4)_2$, w których ligandami są właśnie molekuły DMSO, a M = Cd, Co, Mn, Zn [1,2]. Istnieje bowiem możliwość, że związki te mogłyby znaleźć w przyszłości potencjalne zastosowanie jako nośniki biopierwiastków w organizmie.

Tematem prezentacji są chloran(VII) heksadimetylosulfotlenku kobaltu(II) oraz chloranu(VII) heksadimetylosulfotlenku manganu(II), które okazały się izostrukturalne z opisanymi przez innych badaczy kryształami odpowiednio: chloranu(VII) heksadimetylosulfotlenku cynku(II) [1] i chloranu(VII) heksadimetylosulfotlenku kadmu(II) [2,3]

Wzór chemiczny	$[Co(DMSO)_6](ClO_4)_2$	Wzór chemiczny	$[Mn(DMSO)_6](ClO_4)_2$
Układ	Trygonalny	Układ	Rombowy
Grupa przestrzenna	P31c	Grupa przestrzenna	Fd2d
Parametry komórki	elementarnej:	Parametry komórki	elementarnej:
a = 11.8780(2) Å	<i>α</i> = 90°.	a = 12.4043(3) Å	$\alpha = 90^{\circ}$.
b = 11.8780(2) Å	$\beta = 90^{\circ}$.	b = 20.1696(5) Å	$\beta = 90^{\circ}$.
c = 12.3900(3) Å	$\gamma = 120^{\circ}$.	c = 25.4415(6) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
$V = 1513.87(5) \text{ Å}^3$		$V = 6365.2(3) \text{ Å}^3$	
Z = 2		Z = 8	





- [1] I. Persson, Acta Chem. Scand., A36 (1978) 607.
- [2] M. Sandström, Acta Chem. Scand., A32 (1978) 527
- [3] T.U. Lubeznowa, I. Ponomariew, Kristallografia, 43 (1989) 862.

THE NICOTINIC ACID REVISITED. THE LONG-LASTING, EVERGREEN MOLECULE

Karolina Orłowska, Danuta Czakis-Sulikowska, Jakub Wojciechowski and Wojciech M. Wolf

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź, Łódź, Poland. E-mail: wmwolf@p.lodz.pl

The pyridine related compounds are useful intermediates for the synthesis of agricultural chemicals. particular, pharmaceuticals and In the nicotinic (pyridinecarboxylic) acid is an essential dietary vitamin. The deficiency of it leads to Pelagra. It is also known as a vasodilating agent, platelet aggregation inhibiting factor and trigliceride and cholesterol reducing agent. That nicotinic acid is a useful metal complexing ligand. However, little is known how interactions with metal ions affect the electron density distribution within the pyridine moiety. The crystal structure of nicotinic acid has been determined twice by Wright & King [1] and Kutoglu & Scheringer [2]. The former work is based on an old, low precision photographic data set. The second diffractometer data set is of medium accuracy: low completeness, hydrogen atom involved in hydrogen bonding has not been localized on a difference Fourier map, structure factors are not available.

Crystal data: $a = 7.1803(2) \ b = 11.6785(3), \ c = 7.2265(2), \ \beta = 113.528(2)^{\circ}, \ P2_{1}/c$, CuKa radiation, Bruker Smart Apex diffractometer, 6335 measured reflections, 1046 unique data, $R_{int} = 0.019, \ wR2 = 0.1067$, conventional R = 0.0357 (1001 reflections with F>4 σ (F)), S = 1.104.



Fig. 1. View of the molecule. Displacement ellipsoids are displayed at the 50% probability level.

References

[1] Wright W.B., King G.S.D, Acta Cryst **1953**, 6, 305.

[2] Kotoglu A., Scheringer C., Acta Cryst 1983, C39, 232.

CZĄSTECZKA WODY CZY GRUPA HYDROKSYLOWA? NOWE UJĘCIE STRUKTURY KRYSTALICZNEJ AMODIACHINY

Agata Orłów, Justyna Kalinowska-Tłuścik, Barbara J. Oleksyn

Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Tematyka badawcza Zespołu Krystalochemii Leków, obok prowadzonych od wielu lat studiów zależności pomiędzy strukturą a działaniem biologicznym alkaloidów drzewa chinowego, obejmuje ostatnio również podobne prace nad syntetycznymi lekami przeciwmalarycznymi, do których należy między innymi amodiachina (Rys. 1) z grupy związków 4–aminochinolinowych. Amodiachina pod względem struktury oraz aktywności jest podobna do znanego leku – chlorochiny. Oba leki są szeroko stosowane już od wielu lat jednak mechanizm ich działania do tej pory nie jest dokładnie znany[1].



Struktura krystaliczna amodiachiny była po raz pierwszy wyznaczona w 1991 roku z użyciem dyfraktometru Enraf-Nonius CAD4 [2]. W związku z tym, że podczas próby kompleksowania amodiachiny z metalami udało się uzyskać kryształy o odpowiednich rozmiarach, przeprowadzono nowy pomiar z użyciem dyfraktometru Kappa CCD. Porównanie wybranych wyników obydwu eksperymentów podaje Tabela 1.

		1991 [2]	2005	
а		16,379(6) Å	16.4070 (3)Å	
	b	7,714(5) Å	7.7180(1)Å	
	c	17,583(6) Å	17.6180(4) Å	
β		107,54(4)°	107.557(1)°	
ρ		$1,233 \text{ g/cm}^3$	$1,392 \text{ g/cm}^3$	
V		2119,3 Å ³	2127,03(7) Å ³	
Gru	pa przestrzenna	$P2_1/c$	$P2_1/c$	
Pr	omieniowanie	$\operatorname{Cu} K_{\alpha}$	Mo K_{α}	
Liozha	wszystkich	brak danych	19657	
refleksów	symetrycznie	brak danych	5230	
Tenexsow	niezależnych		5250	
	R	0,057	0,044	

Tabela 1. Porównanie wybranych wyników badań struktury krystalicznej amodiachiny z publikacji z 1991[2] i wykonanych przez nas w 2005 roku

Po głębszej analizie wiązań wodorowych w wyznaczonej przez nas strukturze stwierdzono, że w badanym krysztale występuje cząsteczka wody zamiast grupy hydroksylowej, którą wykryli autorzy pracy [2]. Ta obserwacja wskazuje na brak ładunku dodatniego na atomie N2 amodiachiny, co może zmienić poglądy na mechanizm jej działania. Rzuty części asymetrycznej oraz komórki elementarnej na płaszczyznę (010) przedstawiono odpowiednio na Rys. 2 oraz Rys. 3.



Rys. 2 Struktura molekularna amodiachiny

Rys. 3 Rzut komórki elementarnej na płaszczyznę (010)

Upakowanie cząsteczek w komórce elementarnej jest zdominowane przez wiązania wodorowe, które przedstawiono w Tabeli 2. W strukturze widoczne są kanały wypełnione cząsteczkami wody i jonami chlorkowymi, które łączą się za pośrednictwem wiązań wodorowych: O9W-H9W^{...}Cl3; O1-H1^{...}O9Wⁱⁱⁱ; O9W-H9W^{...}Cl2.

Tabela 2. Porównanie parametrów wiązań wodorowych z publikacji z 1991[2] oraz wykonanych przez
nas w 2005 roku

V H…V	X-H [Å]		X Y [Å]		X-H Y [°]	
А-П І	1991	2005	1991	2005	1991	2005
N1-H1N Cl2 ⁱ	1,076	0,91(3)	3,067	3,090(2)	171,9	173 (2)
N2-H2N […] Cl2 ⁱⁱ	0,767	0,82(2)	3,253	3,260(2)	160,1	159(2)
N3-H3N Cl3	1,068	0,94(2)	3,008	3,022(2)	179,4	171(2)
O1-H1 O9W ⁱⁱⁱ	1,048	0,87(3)	2,700	2,707(2)	163,7	172(2)
O9W-H9W Cl3 ^{iv}	_	0,84(3)	-	3,091(2)	-	170(3)
O9W-H9W'Cl2	_	0,87(3)	-	3,194(2)	_	169(3)

ⁱ) -x+2, -y, -z+2

ⁱⁱⁱ) -x+2, y+1/2, -z+3/2

^{iii'}) x, -y-1/2, z-1/2

^{iv}) x, y-1, z

W komórce elementarnej zaobserwowano częściowy staking. Jak widać na Rys. 3 pierścień fenolowy wchodzi w bliskie kontakty z częścią pierścienia chinoliny nie zawierającą atomu azotu, przy czym najmniejsza odległość między ich atomami wynosi 3,532 Å.

References:

[1] Timothy J Egan (2001) Exp. Opin. Ther. Patents, 11 (2), 185-209

[2] Hemant P. Yennawar M.A. Viswamitra (1991) Current Science, 61, 39-43

INTERMOLECULAR RESONANCE ASSISTED HYDROGEN BONDS IN CRYSTALS OF 1-H- AND 1-METHYLPYRROLE-2-CARBOXYLIC ACID AMIDE

Marcin Palusiak¹⁾, Alina T. Dubis²⁾ and Sławomir J. Grabowski¹⁾

1)Department of Crystallography and Crystal Chemistry, University of Łódź, Poland.
 2) Institute of Chemistry, University of Białystok, Poland.
 E-mail: marcinp@uni.lodz.pl

The phenomenon of hydrogen bonding is one of the most often investigated during last decades. This is the subject of intensive studies of crystallography, crystal engineering and spectroscopy as well as of molecular modelling via quantum-chemical calculations and even of biochemistry. Especially in crystallography the knowledge of the nature of H-bond is a key-matter. This interaction plays a crucial role in processes of formation of crystals and strongly influences not only on close inter and intramolecular contacts but also on distant arrangement of molecules. A various factors may influence the features of H-bonds, among them such phenomena as polarization effect which is also known as a cooperativity effect, the charge assistance and finally the π -electron delocalization^[1]. H-bonds assisted by the latter phenomenon are usually known as resonance assisted hydrogen bonds (RAHBs). In our studies we analyze different types of O-H...O and N-H...O RAHBs found in crystal structures of 1-H- and 1methylpyrrole-2-carboxylic acid amide. We have analyzed geometrical and energetic parameters of H-bonded systems in crystals and also in simple model complexes. The unique characteristic of RAHB is mainly connected with a special electron effect proceeded inside interacting molecules. This is the reason why we have additionally applied the Bader theory - "Atoms in Molecules" ^[2] to analyze electron density of model systems and hence to characterize bond and ring critical points. These studies show that the system of electrons of pyrrole ring participates in stabilization of intermolecular RAHB found in the investigated species.



The RAHB pattern found in crystalstructure of 1-H-pyrrole-2-carboxylic acid amide.

References

[1] G.A. Jeffrey, "An introduction to hydrogen bonding." Oxford University Press, 1997.

[2] R.W.F. Bader, "Atoms in Molecules. A Quantum Theory.", Clarendon Press, Oxford 1994.

X-RAY CRYSTALLOGRAPHY AND QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS FOR SERIES OF Fe, Mo AND W COMPLEXES CONTAING MALEIMIDO LIGAND

<u>Marcin Palusiak</u>¹⁾, Bogna Rudolf²⁾, Janusz Zakrzewski²⁾ and Sławomir J. Grabowski¹⁾

 Department of Crystallography and Crystal Chemistry, University of Łódź
 Department of Organic Chemistry, University of Łódź E-mail: marcinp@uni.lodz.pl, Tel: 0-48-635-57-41

Side-chain selective, covalent labeling of biomolecules such as proteins with transition organometallic complexes endows the resulting bioconjugates with unusual redox properties ^[1], IR absorption ^[2] or luminescence features ^[3] enabling their sensitive detection in biological samples. The thiol group of free cysteine residues side-chain is the most reactive protein function because of its high nucleophilicity and as such an interesting target to introduce transition organometallic complexes into proteins. Maleimido compounds are often used to selectively alkylate thiols ^[5] but are seldom encountered in the transition organometallic series. Here we present results of investigations on series of the iron(II) (1), molybdenum(II) (2) and tungsten(II) (3) complexes containing the η^1 -*N*-maleimidato ligand and having potential properties as markers of biomolecules. All three complexes are characterized by different rate constants in reaction with glutathione in water-methanol (9:1) at pH = 7.4 and 24°C. Comparative studies have been performed for investigated compounds both in the solid state and the gas phase, using X-ray crystallography and quantum-chemical calculations (geometry optimized at B3LYP/LANL2DZ level of approximation), respectively.

An interesting feature observed in the crystal structures of molybdenum and tungsten complexes is the occurrence of short contacts between oxygen atoms of the maleimidato ligand and carbon atoms of the *cis*-C \equiv O ligands. These interactions bring about tilting of C(20) and C(40) towards O(14) and O (11), respectively, and cause the change of O20-C20-Metal and O40-C40-Metal angles in comparison with O30-C30-Metal one. An analysis of distribution of electron density by usage of "Atoms in molecules" theory confirms analyses performed for crystal structures investigated (wave function estimated at MP2/LANL2DZ level of approximation). Since the interactions mentioned above are intramolecular ones, thus they may exist not only in crystals and in the gas phase, but they may also exist in solution influencing on the reactivity of the maleimidato ligand.

B-18



Fig 1. A view of molecules showing the atom-labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 40% probability level.



Fig. 2. The molecular graph of (2), O^{...}C interactions are designated.

References

[1] Van Staveren, D. R., and Metzler-Nolte, N. (2004) Chem. Rev. 104, 5931-5985.

- [2] Salmain, M., and Jaouen, G. (2003) C. R. Chimie, 6, 249-258.
- [3] Guo, X.Q., Castellano, F.N., Li, L., and Lakowicz, J.R. (1998) Anal. Chem. 70, 632-637.

Dattelbaum, J.D., Abugo, O.O., and Lakowicz, J.R. (2000) *Bioconjugate Chem.* 11, 533-536. Lo, K.K.,

Hui, W.K., Ng, D.C., and Cheung, K.K.(2002) Inorg. Chem. 41, 40-46.

[4] Hermanson, G.T., (1996) Bioconjugate techniques, Academic Press, San Diego CA.
BADANIE STRUKTURY KRYSTALICZNEJ POCHODNYCH HYDANTOINY O DZIAŁANIU ALFA–ADRENERGICZNYM

<u>Sylwia Piłat</u>, Katarzyna Stadnicka, Jadwiga Handzlik¹, Katarzyna Kieć-Kononowicz¹

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków ¹ Wydział Farmaceutyczny CM, Uniwersytet Jagielloński, ul. Medyczna 9, 30-688 Kraków

Celem badań była korelacja wybranych deskryptorów struktury krystalicznej pochodnych 5,5-difenylohydantoiny, o potencjalnych właściwościach adrenergicznych, z aktywnością farmakologiczną. W związkach tych, wyjściowa struktura fenytoiny (rys.1a) uległa następującym modyfikacjom (rys.1b): atom azotu N(3) pierścienia hydantoiny, jako bardziej reaktywny, został zablokowany (R_3), do atomu azotu N(1) pierścienia hydantoiny wprowadzony został podstawnik (R_1) celem zmiany jej właściwości kwasowych na zasadowe.



Rys. 1. Wzór cząsteczki 5,5-difenylohydantoiny (a) oraz miejsca modyfikacji (b).

Ze względu na atrakcyjność wyników badań farmakologicznych do badań strukturalnych wybrano cztery spośród otrzymanych pochodnych, jedną w formie zasady 1-{3-[N-(2-metoksyfenylo)-1-piperazynylo]-2-hydroksypropylo}-3-metylo-5,5-difenylohydantoina (JH–7), oraz trzy, w formie chlorowodorków. Chlorowodorki zawierają protonowany aminowy atom azotu w łańcuchu bocznym (R₁): JH–7·HCl; JH–32·HCl, 1-{3-[N-(2-metoksyfenylo)-1-piperazynylo]-propylo}-3-metylo-5,5-difeny lohydantoina; JH–33·HCl, 1-{3-[N-(2-metoksyfenylo)-1-piperazynylo]-butylo}-3-mety lo-5,5-difenylohydantoina.

W strukturach badanych kryształów związków JH–7 oraz JH–7 HCl (rys.2) stwierdzono występowanie nieporządku konfiguracyjnego (*pseudo-izomeria*).

Wyboru deskryptorów geometrycznych dokonano biorąc pod uwagę model farmakofora alfa1-antagonisty według Barbaro-Botty [1]. Stwierdzono istotne zmiany konformacyjne łańcucha bocznego (R_1) wynikające z protonowania aminowego atomu azotu N(2) pierścienia piperazynowego, poprawę właściwości farmakologicznych w miarę wydłużania łańcucha pomiędzy atomem azotu N(1) hydantoiny i N(2), zdolność pierścienia benzenowego w położeniu N(4) piperazyny do tworzenia wiązań wodorowych typu C–H··· π (istotnych w oddziaływaniu z receptorem) zarówno w roli donora jak i akceptora. Obecność grupy hydroksylowej w łańcuchu bocznym wydaje się wspomagać oddziaływanie z receptorem. Podobnie jak dla pochodnych hydantoiny o działaniu antyarytmicznym [2] w strukturach badanych związków obserwuje się specyficzną rolę jednego z pierścieni benzenowych w pozycji C(5) polegającą na ekranowaniu protonowanego atomu azotu od środowiska hydrofobowego receptora i ukierunkowaniu go do utworzenia wiązania wodorowego w obszarze hydrofilowym. Dalszych badań wymaga rozpoznanie, który z pozostałych dwóch obszarów hydrofobowych (drugi pierścień benzenowy w pozycji C(5) czy grupa metylowa w pozycji N(3) hydantoiny) odgrywa istotną rolę w oddziaływaniu z kieszenią hydrofobową receptora.

Konformacyjnie giętki łańcuch liganda $N(1)^{...}N(2)$ umożliwia przestrzenne dopasowanie się grup funkcyjnych leku do geometrii kieszeni receptora. Należałoby skontrolować czy przedłużenie łańcucha jeszcze o dodatkową grupę –CH₂–, jak również obecność grupy hydroksylowej w obszarze przedłużonego łańcucha ma wpływ na poprawę właściwości farmakologicznych badanej grupy związków, jako potencjalnych leków adrenergicznych.



Rys.2. Konformacja kationu w strukturze krystalicznej JH–7·HCl (grupa przestrzenna P2₁/n); elipsoidy przemieszczeń termicznych atomów są rysowane na poziomie prawdopodobieństwa 50%. Linią przerywaną zaznaczono wiązanie wodorowe N⁺-H^{...}Cl⁻. *Pseudo-izomery* S–C(12a) oraz R–C(12b) występują z obsadzeniem odpowiednio 0.90 i 0.10.

Literatura

- [1] R. Barbarro, L. Betti, M. Botta, F. Corelli, G. Giannaccini, L. Macarri, F. Manetti, G. Strappagethi, S. Corsano, *Bioorg.Med.Chem*, 10 (2002) 361.
- [2] A. Broda, "Zależność pomiędzy strukturą a aktywnością farmakologiczną pochodnych 5,5difenylohydantoiny". Praca doktorska. Uniwersytet Jagielloński, Kraków 2004.

X-RAY DIFFRACTION STUDIES OF PRESSURE-FROZEN DIHALOMETHANES

Marcin Podsiadło, Kamil Dziubek and Andrzej Katrusiak

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

The research on the crystal structures of halogenated compounds is constantly gaining interest. The short halogen…halogen contacts are considered to be the evidence of attractive forces, energetically weaker than hydrogen bonding but stronger than van der Waals interactions, and therefore vital for the molecular arrangement in crystals [1], [2]. Yet according to other theories, the close interhalogen distances result from molecular packing [3]. Understandably, the aggregation of halogenated derivatives in crystals requires further investigation.

Dichloromethane CH₂Cl₂ [4], dibromomethane CH₂Br₂ and diodomethane CH₂I₂ have been *in situ* pressure-crystallized, and their structure determined by x-ray diffraction at 1.33 and 1.63 GPa (CH₂Cl₂), 0.61 GPa (CH₂Br₂) and 0.16 GPa (CH₂I₂). All crystals are isostructural with their respective low-temperature phases: CH₂Cl₂ [5], *Pbcn*, Z = 4; CH₂Br₂ [6], C2/c, Z = 8; CH₂I₂ [7], *Fmm*2, Z = 4. Following the compression of the close intermolecular contacts, the observed anisotropy of the growth rate and crystal habit it was possible to evaluate the contributions of Cl···Cl, H···Cl and electrostatic interactions to the crystal cohesion forces. While the molecular direction alternate each (CH₂Cl₂) or each two (CH₂Br₂) layers in their crystals, the structure of CH₂I₂ is distinct: molecules occupy sites on the polar crystallographic axes. Owing to the relative simplicity of the molecular arrangement it was feasible to combine molecular dimensions and lattice parameters into set of equations clarifying why the other dihalomethanes are incapable of forming such a structure.



The single crystals of CH₂Cl₂ (a), CH₂Br₂ (b) and CH₂I₂ (c) in the high-pressure chamber.

References

- [1] A.C. Legon, Angew. Chem. Int. Ed., 38 (1999), 2686-2714.
- [2] P. Metrangolo, R. Resnati, Chem. Eur. J., 7 (2001), 2511-2519.
- [3] O.V. Grineva, P.M. Zorky, Zh. Fiz. Khim., 72 (1998), 714-720.
- [4] M. Podsiadło, K. Dziubek, A. Katrusiak, Acta Cryst. B in press.
- [5] T. Kawaguchi, K. Tanaka, T. Takeuchi, T. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Jpn., 46 (1973), 62-66.
- [6] T. Kawaguchi, A. Wakabayashi, M. Matsumoto, T. Takeuchi, T. Watanabe , Bull. Chem. Soc. Jpn., 46 (1973), 57-61.
- [7] D.A. Prystupa, B.H. Torrie, B.M. Powell, P.N. Gerlach, Mol. Phys., 68 (1989), 835-851.

STRUKTURA ORAZ PRZEWODNICTWO SOLI IMIDAZOLIOWYCH KWASÓW DIKARBOKSYLOWYCH

Katarzyna Pogorzelec-Glaser, Józef Garbarczyk

Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Polimerów, pl. M. Skłodowskiej- Curie 2, 60-965 Poznań e-mail :jozef.garbarczyk@put.poznan.pl

W pracach nad poszukiwaniem nowych materiałów przewodzących, przedmiotem zainteresowania, w ostatnich latach są organiczne materiały krystaliczne cenne z powodu szerokiego wachlarza ich specyficznych właściwości fizycznych. W tej grupie znajdują się kwasy dikarboksylowe i ich sole ze względu na możliwość tworzenia różnorodnych supramolekularnych układów. Obecność dwóch grup karboksylowych w czasteczkach kwasów sprzyja formowaniu struktur krystalicznych zbudowanych najczęściej z równoległych dwuwymiarowych warstw, co pozwala na przewidywanie typów upakowania cząsteczek w sieci krystalicznej. W solach tych kwasów jako kationy coraz częściej stosowane są związki organiczne, wśród których szczególne miejsce zajmują jony imidazoliowe. Cząsteczki imidazolu posiadają zdolność tworzenia wiązań wodorowych z kwasami poprzez dwa atomy azotu. Łatwość przyłączania i odłączania wodoru sprawia, że związek ten jest rozpatrywany jako nośnik wodoru w ogniwach paliwowych.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie nowych soli imidazoliowych kwasów dikarboksylowych, określenie struktury molekularnej i krystalicznej tych związków oraz analiza ich właściwości, a w szczególności przewodnictwa elektrycznego.

Otrzymano sześć nowych związków na drodze reakcji imidazolu z kwasami, w bezwodnym octanie etylu. Kwasy różniły się ilością grup metylenowych, od n=1 do n=6. Strukturę krystaliczną i molekularną tych związków określono w oparciu o dane zebrane na czterokołowym dyfraktometrze rentgenowskim wyposażonym w kamerę CCD. Analizę strukturalną przeprowadzono dla danych zebranych w pokojowej oraz podwyższonej temperaturze.

Badania przewodnictwa elektrycznego w funkcji temperatury i częstotliwości wskazały na jonowy, protonowy charakter przewodnictwa (w podwyższonej temperaturze σ rzędu 10⁻² S/m). Określenie upakowania jonów imidazoliowych i czasteczek kwasowych, w powiązaniu z analizą parametrów przemieszczenia atomów w podwyższonej temperaturze, pozwoliło na zaproponowanie hipotetycznej drogi transportu protonów w sieci krystalicznej.

SYNCHROTRONOWE BADANIA ZMIAN STRUKTURY FAZY AMORFICZNEJ POLIOLEFIN W TRAKCIE OBRÓBKI TERMICZNEJ

Stanisław Rabiej, Małgorzata Rabiej

Akademia Techniczno Humanistyczna ul.Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała.

W pracy przedstawiono rezultaty badań dotyczących zmian struktury fazy amorficznej liniowego polietylenu (LPE), grupy jednorodnych kopolimerów etylen-1okten oraz polipropylenu (PP) w trakcie ich ogrzewania w zakresie od 20°C aż do całkowitego stopienia. Badania wykonano metodą szerokokątowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (WAXS) w czasie rzeczywistym, stosując synchrotronowe źródło promienowania (EMBL, DESY-Hamburg). Rozdzielczość temperaturowa rejestracji krzywych dyfrakcyjnych wynosiła 1°C.

Po wstępnych korekcjach aparaturowych i odjęciu tła, krzywe dyfrakcyjne były rozkładane na piki krystaliczne i składową amorficzną poprzez generację funkcji teoretycznej będącej sumą funkcji składowych opisujących poszczególne elementy. Składowa amorficzna była aproksymowana przez kombinację liniową funkcji Gaussa i Lorentza. Obliczenia wykonano przy pomocy nowej wersji programu OptiFit [1,2], przystosowanej do analizy dużych zbiorów krzywych dyfrakcyjnych rejestrowanych w badaniach synchrotronowych. W programie tym, rozkład krzywych jest wykonywany z zastosowaniem optymalizacji wielokryterialnej oraz systemu hybrydowego, polega-jącego na połączeniu algorytmu genetycznego z klasyczną procedurą optymalizacyjną Powella [3]. Dzięki temu rozkład krzywych dyfrakcyjnych polimerów semikrystalicznych jest znacznie bardziej jednoznaczny niż w przypadku stosowania tradycyjnej metody Hindeleha-Johnsona [4].

Przedmiotem wykonanej analizy były zmiany położenia maksimum i kształtu składowej amorficznej badanych polimerów w funkcji temperatury próbki. Wykazano, że w trakcie ogrzewania, a zwłaszcza w temperaturach bliskich temperaturze topnienia danego polimeru, zachodzą istotne zmiany w strukturze fazy amorficznej. W odniesieniu do LPE i kopolimerów etylen-1-okten (EO) ustalono, że w zakresie temperatur w którym materiały te są w stanie ciekłym, zależność położenia maksimum składowej amorficznej od temperatury może być dla nich wszystkich opisana z dobrym przybliżeniem, ta samą funkcją liniową. Natomiast w niższych temperaturach, ma miejsce wyraźne odchylenie się wykresów od linii prostej, w stronę wyższych kątów. Odchylenie jest tym większe im mniejsza koncentracja komonomeru w kopolimerze. Temperatura w której zależność przestaje być liniowa, pozostaje w dobrej zgodności z temperaturą w której stopień krystaliczności danego kopolimeru osiąga wartość zero. Do wyjaśnienia tej zmiany kształtu wykresów wykorzystano fakt, że jak ustalono, w zakresie temperatur odpowiadającym stanowi ciekłemu badanych materiałów, zachodzi bardzo dobra korelacja liniowa między ich gęstością [5] a tzw. współczynnikiem upakowania fazy amorficznej, zdefiniowanym jako odwrotność trzeciej potęgi średniej odległości między makrocząsteczkami. Odległość tą wyznaczano na podstawie położenia maksimum składowej amorficznej wykorzystując zależność podaną przez Alexandra [6]. Przyjmując, że ustalony w ten sposób związek obowiązuje również wtedy, gdy kopolimer jest w stanie stałym, obliczono gęstości fazy amorficznej na podstawie położenia maksimum składowej amorficznej w temperaturach niższych od temperatury topnienia. Otrzymane wartości, które są pośrednie pomiędzy gęstością fazy krystalicznej LPE, a ekstrapolowaną w stronę niskich temperatur gęstością stanu ciekłego. Jednakże, wyznaczone w opisany sposób gęstości odpowiadające temperaturze 23°C są większe lub tylko bardzo nieznacznie mniejsze od gęstości badanych kopolimerów w tej temperaturze, podanych przez producenta. Wynika stąd, że nie mogą być one rzeczywistymi gęstościami fazy amorficznej. Oznacza to również, że w temperaturach niższych od temperatury topnienia, całkowicie się zmienia postać zależności pomiędzy średnią odległością międzycząsteczkową wyznaczoną z położenia maksimum składowej amorficznej, a gęstością fazy amorficznej, w porównaniu do stanu gdy polimer jest całkowicie płynny.

Fakty te wskazują, że w wyniku krystalizacji, struktura fazy amorficznej ulega istotnym zmianom. Polegają one prawdopodobnie na tworzeniu się wewnątrz niej obszarów, które charakteryzują się bardziej gęstym niż pozostałe rejony, upakowaniem makrocząsteczek. Uzyskane rezultaty dowodzą, że ich powstawanie i zanik są ściśle związane z powstawaniem i topieniem się fazy krystalicznej. Wskazuje na to identyczny charakter zmian stopnia krystaliczności i odchylenia położenia składowej amorficznej od linii prostej odpowiadającej stanowi stopionemu kopolimeru. Najbardziej prawdopodobnym miejscem lokalizacji obszarów o podwyższonej gęstości są strefy przejściowe między lamelami krystalicznymi i warstwami amorficznymi, gdzie y makrocząsteczki wychodzące z powierzchni lamel zachowują częściowe uporządkowanie. Analiza położenia maksimum składowej amorficznej wykazała, że średnie odległości międzycząsteczkowe w tych obszarach rosną wraz ze wzrostem koncentracji komonomeru 1-okten, a tym samym maleje ich gęstość. Odzwierciedla to rosnące trudności w zbliżeniu się łańcuchów do siebie spowodowane obecnością gałęzi bocznych.

Z przeprowadzonych badań wynika także, że składowa amorficzna na dyfraktogramach kopolimerów i LPE będących w stanie stałym jest prawdopodobnie złożona z dwóch elementów. Jeden z nich związany jest z fazą *stricte* amorficzną, w której stopień upakowania makrocząsteczek jest taki sam jak w stanie ciekłym, a drugi pochodzi od obszarów o większej gęstości, powstających w trakcie krystalizacji. Tezę tą potwierdza wyraźne zmniejszanie się szerokości połówkowej oraz zmiana kształtu składowej amorficznej, zachodzące w przedziale temperatur w którym polimery się topią. Jednakże, próby wyodrębnienia tych dwóch elementów poprzez odpowiedni rozkład składowej amorficznej nie przyniosły wiarygodnych i jednoznacznych rezultatów.

W przypadku polipropylenu, charakter zmian położenia maksimum składowej amorficznej oraz jej kształtu w funkcji temperatury jest jakościowo taki sam jak w przypadku polietylenu i jego kopolimerów.Można przypuszczać, że opisane ustalenia odnośnie zmian struktury fazy amorficznej w trakcie topnienia, mają charakter ogólny i dotyczą wszystkich polimerów semikrystalicznych.

Literatura

- 1. M. Rabiej Polimery, 47, (2002), 423
- 2. M. Rabiej Fibres&Text. 5, (2003), 83.
- 3. M. Rabiej Polimery 48, (2003), 288
- 4. A.M.Hindeleh, D.J.Johnson, J.Phys., (D) 4, (1971), 259
- 5. P.R.Swan, J.Polym.Sci. 42, (1960), 525.

6. L.E.Alexander w X-ray Diffraction Methods in Polymer Science, Wiley-Interscience, New York (1969) str.381.

Praca sponsorowana przez Komitet Badań Naukowych, grant 3 T08E 091 27

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE NOVEL DIAMMINETETRAKIS-µ-(0,0'-INDOLE-3-CARBOXYLATE) DICOPPER(II) COMPLEX

Barbara Morzyk-Ociepa, Ewa Różycka-Sokołowska

Institute of Chemistry and Environment Protection, Jan Długosz University, ul. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

The plant hormone auxin (indole-3 acetic acid) is involved in several developmental processes concerning various parts of the plant [1-3]. The crystal structures of indole-3-acetic acid and its derivatives [4] and of indole-3-carboxylic acid (I3CA) [5] have been reported, but no single crystal X-ray diffraction analysis has been performed for their metal complexes, as yet.

In this work, diamminetetrakis- μ -(O,O'-indole-3-carboxylate)dicopper(II) complex, Cu-I3CA, is examined using single crystal X-ray diffraction analysis. The crystals are monoclinic, space group P2₁/c, with a = 9.505(2), b = 7.469(1), c = 23.779(5) Å, V = 1669.1(6) Å³ and Z = 2. Complex has a dinuclear molecular structure of Ci symmetry in which the carboxyl groups of the indole-3-carboxylic acid ligands act as bridges. The Cu-Cu distance of 2.6387(8) Å, Cu-O distances of 1.961(2) and 1.970(2) Å, and Cu-NH₃ distance of 2.188(2) Å, are typical of such dinuclear complexes.

The novel Cu-I3CA complex synthesized in this work reveal a remarkable similarity in its structural feature to the Cu(II) complexes of the human antiinflammatory drug, indomethacin which is a derivative of indole-3-acetic acid [6]. Cu(II) is recognized as playing an important role in preventing gastrointestinal damage associated with use of non-steroidal anti-inflammatory drugs NSAIDs [6], and the Cu(II) NSAID chelates display more potent anti-inflammatory action than either the parent NSAID or the uncomplexed Cu salts, with the additional benefit of antiulcerogenic activity [6].

Thus, a search for new Cu(II) complexes is challenging and profitable task in the field of drug design. The results obtained in this work indicate that the Cu-I3CA complex may also reveal important biological activity.

References

[1] E. Zelena, Plant Growth Regul., 30 (2000) 23.

[2] A. E. Sztein, J. D. Cohen, I. G. Delafuente, T. J. Cooke, Am. J. Bot., 86 (1999) 1544.

[3] J. S. Robinson, A. C. Albert, D. A. Morris, J. Plant Physiol., 155 (1999) 678.

[4] B. Nigović, S. Antolić, B. Kojić-Prodić, R. Kiralj, V. Magnus, B. Salopek-Sondi (2000). Acta Cryst., B56 (2000) 94.

[5] G. Smith, Urs D. Wermuth, P. C. Healy, Acta Cryst., E59 (2003) 1766.

[6] Y. R. Morgan, P. Turner, B. J. Kennedy, T. W. Hambley, P. A. Lay, J. R. Biffin, H. L. Regtop, B. Warwick, *Inorg. Chim. Acta*, 324 (2001) 150.

BADANIA MECHANIZMU REAKCJI STECA

^aEwa Różycka-Sokołowska, ^{a,b}Wanda Wieczorek, ^cLucyna A. Woźniak

^aInstytut Chemii i Ochrony Środowiska, Akademia im. Jana Długosza ul. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa ^bInstytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka ul. Żwirki 36, 90-924 Łódź ^cCentrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych, Polska Akademia Nauk ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź



Wykonano nowych związków selenofosforoorganicznych syntezę szeregu 1,3,2-benzodioksafosfolanowy. zawierających podstawnik Zwiazki strukturze 0 anilidofosforanów (3) stanowić moga dogodne narzędzia do badania mechanizmu reakcji Steca [1]. Jako związek wyjściowy wykorzystano odpowiedni chlorofosforyn (1), który poddano reakcji z anilina, otrzymując anilidofosforyn (2) i utleniając go za pomocą selenu do 2-anilido-2-seleno-1,3,2-benzodioksafosfolanu (3).

Związek (3) jest nietrwały w warunkach oczyszczania metodą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, w których tworzy sól aniliniową selenofosforanu (4) z wysoką wydajnością. Związek ten zidentyfikowano w oparciu o analizę rentgenostrukturalną.

Prace nad wyjaśnieniem zaskakująco niskiej trwałości (3) są w toku.



Dane krystalograficzne:

a=7.242(1)Å, b=18.792(2)Å, c=11.848(1)Å, β =91.12(1)°, P2₁/c, Z=4, MoK α , dyfraktometr Xcalibur TM3, R=0.054 dla 1929 niezależnych refleksów i 192 parametrów.

Cząsteczkę selenofosforanu charakteryzuje zdeformowany tetraedr PSeO₃ i niemal płaski układ pierścieniowy. W strukturze obserwuje się występowanie wiązań wodorowych typu N-H···O i N-H···Se.

Literatura

[1] L. A.Woźniak, A. Okruszek, Chem.Soc. Rev. 2003, 158-169.

$\label{eq:synthesis} \begin{array}{l} \text{Synthesis} \text{ and } \text{Crystal structure of the novel} \\ \text{Catena-poly}[\{\text{AQUA}(\eta^2\text{-}0,0\text{'-INDOLE-3-CARBOXYLATE}) \\ \text{ZINC}\}\text{-}\mu\text{-}0\text{:}0\text{'-INDOLE-3-CARBOXYLATE}] \\ \end{array}$

Barbara Morzyk-Ociepa, Bernard Marciniak, Ewa Różycka-Sokołowska

Institute of Chemistry and Environmental Protection, Jan Długosz University, ul. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

Various zinc carboxylates are known to possess mild antiseptic and fungistatic properties and have also been used, for example, as catalysts, wood preservatives, waterproofing agents, auxilliary drying agents in paints, hardeners in varnishes and as processing lubricants and anti-stick agents in the rubber and plastics industries [1]. The biological effect of some drugs could be enhanced when they are chelated to a metal [2, 3]. The Zn-Indo (Indo = indomethacin which is a derivative of indole-3-acetic acid) complexes have anti-inflammatory properties and have been patented as veterinary pharmaceutics [3].

The crystal and molecular structures the novel catena-poly[{aqua(η^2 -O,O'indole-3-carboxylate)zinc}- μ -O:O'-indole-3-carboxylate], Zn-I3CA have been determined using single-crystal X-ray diffraction. The crystals are monoclinic, space group Cc, with a = 33.376(7), b = 5.997(10), c = 8.311(2) Å, V = 1663.2(6) Å³ and Z = 4. Zn-I3CA forms a polymeric chain with a single indole-3-carboxylete (I3CA) bridge linking each Zn atom to the next. Each Zn atom also carries a chelating I3CA and aqua ligand to give a highly distorted five-coordinate geometry. The Zn-O distances are typical of such distances in complexes of this type. The novel Zn-I3CA complex synthesized in this work reveal similarity in its structural feature to the Zn(II) complex of the crotonate [4].

References

[2] Y. R. Morgan, P. Turner, B. J. Kennedy, T. W. Hambley, P. A. Lay, J. R. Biffin, H. L. Regtop, B. Warwick, *Inorg. Chim. Acta*, 324 (2001) 150.

[3] Q. Zhou, T. W. Hambley, B. J. Kennedy, P. A. Lay, P. Turner, B. Warwick, J. R. Biffin, H. L. Regtop, *Inorg. Chem.*, 39 (2000) 3742.

[4] W. Clegg, P. A. Hunt, B. P. Straughan, Acta Cryst., C51 (1995) 613.

^[1] N. J. Brownless, D.A. Edwards, M.F. Mahon, Inorg. Chim. Acta, 287 (1999) 89.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURES OF SOLVATED AND SOLVENT-FREE FORMS OF 1,6-NAPHTHALENEDIOL

Ewa Różycka-Sokołowska, Joanna Kończyk, Bernard Marciniak

Institute of Chemistry and Environment Protection, Jan Długosz University, ul. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

This paper is a continuation of our studies of naphthalenediols and reports on the structures of solvated and solvent free forms of 1,6-naphthalenediol. The X-ray diffraction data (XcaliburTM 3 diffractometer with the CCD detector; MoK_{α} radiation) obtained by us showed that the title compound crystallizes from chloroform as a solvent-free form (I) (space group P2₁/c; a=11.478(5)Å, b=16.847(7) Å, c=7.907(5)Å, β =93.08(4)°), while from solution in aqueous ethanol it crystallizes as a water solvated form (II) (space group C2; a=24.943(5)Å, b=4.967(4) Å, c=6.482(3)Å, β =90.98(8)°). The unit cell of (I) contains eight molecules of the title compound occupying two non-equivalent sets of general positions (Fig. 1a). In the unit cell of (II) there are four molecules of 1,6-naphthalenediol and two water molecules (Fig. 1b).

a)



Fig. 1. The packing diagrams for solvent free (a) and water solvated (b) forms of 1,6-naphthalenediol

b)

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF 1,3-NAPHTHALENEDIOL FROM X-RAY POWDER AND SINGLE-CRYSTAL DIFFRACTION

Ewa Różycka-Sokołowska, Joanna Kończyk, Wojciech Prochwicz, Bernard Marciniak, Włodzimierz Pawliuk

Institute of Chemistry and Environment Protection, Jan Długosz University, ul. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

Naphthols, naphthalenediols and their derivatives are widely used as intermediates in the synthesis of dyes, tanning agents, antioxidants and antiseptics as well as as monomers in the preparation of polymers such as polyesters and polynaphthooxazines. In the previous papers, we reported on the structure of 1-naphthalenol [1], 2-naphthalenol [2] and 2,7-naphthalenediol [3] and here we present and compare the results of structural studies of 1,3-naphthalenediol (commonly named as naphthoresorcinol) performed independly by the single-crystal and powder X-ray diffraction methods. The latter method was used by us because despite many growth experiments, attempts to grow a single crystal of the title compound suitable for structure analysis had been unsuccessful for a long time. In the consequence of crystallization from the different organic solvents (ethanol, methanol, buthanol, chloroform, acetone and ethyl acetate), the polycrystalline material had been solely obtained. Recently, the high quality crystals of this compound suitable for X-ray single-crystal structure analysis have been grown from xylene solution by slow evaporation of solvent at a constant temperature of 293 K.

The single crystal X-ray diffraction data fully confirmed the results obtained earlier from the Rietveld refinement and showed that the title compound crystallizes in the monoclinic space group P2₁/c with a = 9.061(2), b = 7.203(1) and c = 13.309(3) Å and β = 119.96(3)°.The comparison of molecular structures of 1,3-naphthalenediol obtained separately from single-crystal and powder data indicates that except for the less precision, the results obtained from the latter data are practically the same as those obtained from the former data (Fig. 1a). Apart from small differences in molecular geometry, the packing arrangements are comparable for single-crystal and Rietveld refinements (Fig. 1b).

References

^[1] E. Rozycka-Sokolowska, B. Marciniak, V. Pavlyuk, Acta Cryst E 60 (2004) 0884.

^[2] B. Marciniak, E. Rozycka-Sokolowska, V. Pavlyuk, Acta Cryst E 59 (2003) 052.

^[3] E. Rozycka-Sokolowska, B. Marciniak, V. Pavlyuk, Acta Cryst E 61 (2004) 045.



Fig. 1. Comparison of molecular structures (a) and molecule packings (b) of the title compound obtained separately from single-crystal (blue) and powder data (grey).

STRUKTURA KRYSTALICZNA 3H-p-TOLILOSULFINYLO PIROLIZYNY

Wanda H. Midura^{a)}, Marian Mikołajczyk^{a)}, Michał W. Wieczorek^{b)}, Ewa Różycka-Sokołowska^{b)}, Joanna Kończyk^{b)}

^{a)}Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych, Polska Akademia Nauk, ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź ^{b)}Instytut Chemii i Ochrony Środowiska, Akademia im. Jana Długosza, ul. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

Wcześniejsze badania dotyczące syntezy produktów naturalnych w oparciu o związki fosforo- i siarkoorganiczne wykazały dużą użyteczność sulfotlenków α -fosforylowinylowo p-tolilowych. Są one efektywnymi akceptorami Michaela [1], a obecność grupy fosforylowej umożliwia przeprowadzenie reakcji Hornera-Wittiga. Zastosowanie nukleofila zawierającego w swojej strukturze podstawnik karbonylowy umożliwia przeprowadzenie tandemu reakcji: addycja Michaela – wewnątrzcząstecz-kowa reakcja Hornera, co w efekcie prowadzi do produktów hetero- lub karbocyklicznych.



Zgodnie z tym schematem reakcja (+)-(S) α -fosforylosulfotlenku (1) z aldehydem pirolowym (2) prowadzić powinna do pirolizyny (3) z optycznie czynnym podstawnikiem sulfinylowym. Struktura taka stanowi podstawowy szkielet wielu produktów naturalnych typu heliotridanu.

Analiza ¹H NMR nie potwierdziła w wystarczający sposób struktury pirolizyny (3), a słaba reaktywność otrzymanego związku sugerowała, że mamy doczynienia z izomerem (4). Aby w jednoznaczny sposób przypisać właściwą strukturę wykonano analizę rentgenostrukturalną. Dane krystalograficzne dla związku 4 zestawiono w poniższej tabeli.

Układ krystalograficzny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	P21
Parametry komórki elementarnej	a=14.736(1)Å
	b=5.811(1)Å
	c=15.376(2)Å
	$\beta = 113.68(1)^{\circ}$
V	$1205.8(3) \text{ Å}^3$
Z; gęstość teoretyczna kryształu	4; 1.340 mg/m ³
Wskaźnik rozbieżności dla:	
-I>2σ(I)	R1=0.0484, wR2=0.1307
-wszystkich refleksów	R1=0.0515, wR2=0.1356
GooF dla F ²	1.078
Absolutna konfiguracja	Ss
Parametr Flack'a	0.01(2)

Widok ogólny i numeracja atomów w dwóch niezależnych cząsteczkach związku 4



Długości wiązań				
S(1)-O(1)	1.500(4)	S(2)-O(2)	1.483(3)	
S(1)-C(1)	1.759(3)	S(2)-C(15)	1.758(3)	
S(1)-C(8)	1.782(3)	S(2)-C(22)	1.792(4)	
N(1)-C(7)	1.351(4)	N(2)-C(21)	1.350(5)	
N(1)-C(3)	1.376(4)	N(2)-C(17)	1.376(5)	
N(1)-C(6)	1.452(4)	N(2)-C(20)	1.450(5)	
C(1)-C(7)	1.368(5)	C(15)-C(21)	1.363(5)	
C(1)-C(2)	1.416(5)	C(15)-C(16)	1.415(5)	
C(2)-C(3)	1.371(4)	C(16)-C(17)	1.358(5)	
C(3)-C(4)	1.443(5)	C(17)-C(18)	1.455(5)	
C(4)-C(5)	1.326(5)	C(18)-C(19)	1.333(7)	
C(5)-C(6)	1.496(6)	C(19)-C(20)	1.468(7)	
C(8)-C(9)	1.371(6)	C(22)-C(23)	1.372(5)	
C(8)-C(13)	1.382(5)	C(22)-C(27)	1.392(5)	
C(9)-C(10)	1.393(6)	C(23)-C(24)	1.391(5)	
C(10)-C(11)	1.366(6)	C(24)-C(25)	1.384(5)	
C(11)-C(12)	1.382(7)	C(25)-C(26)	1.381(6)	
C(11)-C(14)	1.497(5)	C(25)-C(28)	1.511(5)	
C(12)-C(13)	1.386(5)	C(26)-C(27)	1.380(5)	

Literatura

[1] W. H. Midura, J. A. Krysiak, *Tetrahedron.*, **60** (2004) 12217.

THE CRYSTAL STRUCTURES OF TWO FERROCENE DERIVATIVES; RELATIONSHIP BETWEEN MOLECULAR CONFORMATION AND INTERMOLECULAR FORCES IN CRYSTAL STATE

<u>Agnieszka J. Rybarczyk-Pirek</u>¹, Sławomir J. Grabowski¹, Damian Plażuk², Janusz Zakrzewski²

¹ Department of Crystallography and Crystal Chemistry, University of Łódź ² Department of Organic Chemistry, University of Łódź

Ferrocene compounds play important role in many fields of chemistry, biochemistry an materials science. An intensive research have been carried out on ferrocene-based ligands for asymmetric catalysis, nonlinear optical materials, red-ox active polymers, biosensors, drugs and photochemical electron-transferring systems.

The efficient electrophilic substitution of ferrocene, giving access to its more complex derivatives in one-step reactions, is the aim of our investigation. The phosphonate I and sulphone II derivatives were synthesized in a modified Friedel-Crafts type of reaction [1]. Their crystal structures are presented in the poster.



The asymmetric unit of **II** consists of two crystallographically independent molecules A and B which differ in the conformation around sulfur atom. Coordination sphere of the sulphur atom in the molecule IIA resembles the geometrical environment of the phosphorus atom in I. Two chemically identical substituents – methoxy groups in **I** and oxygen atoms in IIA – are positioned on opposite sides of the propenyl plane with comparable absolute torsion angle values, while the remaining substituents are almost in the planes. Taking into account C13-P1/S1 bond O3 atom in **I** is in synperiplanar conformation with respect to propenyl group, whereas C14A atom in IIA is in antiperiplanar conformation. In case of **IIB**, the corresponding C14B atom is in synclinal position.

The molecules **IIB** are linked by two intermolecular C-H...O=S hydrogen bonds forming centrosymmetric dimers in crystal structures. No interactions of the similar type are observed for molecules **IIA** nor **I**. Thus, it could be concluded that only for a molecular conformation corresponding to **IIB**, formation of centrosymmetric intermolecular contacts is enabled.

[1] D. Plażuk, A. Rybarczyk-Pirek, J. Zakrzewski, J. Organomet. Chem. 689 (2004), 1165.

CRYSTAL STRUCTURE OF 1,4-DIAZONIABICYCLO[2.2.2]OCTANE DIAQUABIS(MALONATO-O,O')COPPER(II)

Lesław Sieroń

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Copper(II) malonate complexes provide the framework for supramolecular crystal engineering [1]. The malonate ion is also a ligand often used for designing complexes with desired magnetic properties [2, 3]. The present work forms a continuation of the studies on malonato-Cu(II) complexes [4, 5].

The structure of the title compound, $(C_6H_{14}N_2)[Cu(mal)_2(H_2O)_2]$ (mal is the malonate dianion) is built of $[Cu(mal)_2(H_2O)_2]^{2-}$ anions and diprotonated dabconium $C_6H_{14}N_2^{2+}$ cations.

There are two crystallographically independent anions in the asymmetric unit, which are located on inversion centres. The anions and cations are linked by hydrogen bonds forming an extensive three-dimensional network.

Copper(II) atoms have typical elongated octahedral coordination and are double chelated by *mal* ions in equatorial positions; at axial sites there are located water molecules.

 $[Cu(mal)_2(H_2O)_2]^{2-}$ complex anions differ significantly from each other. Equatorial Cu1-O1 and Cu-O3 bond lengths are 1.9446(10) and 1.9763(9), since Cu2-O5 and Cu2-O9 are 1.9265(10) and 1.9597(9) Å, respectively. Axial bonds lengths of Cu1-O9 and Cu2-O10 are 2.4602(12) and 2.6266(15) Å, respectively.



References

- [1] H.-Y. Shen, W.-M. Bu, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, G.-L. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* (2000) **3**, 497-500.
- [2] I.G. de Muro, F.A. Mautner, M. Insausti, L. Lezama, M.I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.* (1998) 37(13), 3243-3251.
- [3] J. Pasán, F. Delgado, Y. Rodríguez-Martín, M. Hernández-Molina, C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, *Polyhedron* (2003) 22, 2143-2153.
- [4] A. Tosik, L. Sieroń, M. Bukowska-Strzyżewska Acta Cryst. C51, (1995) 1987-1989.
- [5] L. Sieroń, Acta Cryst. E60, (2004) m297-m299.

CRYSTAL STRUCTURE OF COPPER(II) CHLOROACETATE COMPLEX WITH PYRIDINE-2-CARBOXAMIDE

Lesław Sieroń

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

The new Cu(II) complex of pyridine-2-carboxamide (pca) and chloroacetic acid (ClAc) has been synthesized and its crystal and molecular structure has been determined as the continuation of the study on Cu(II)-pca coordination.

Crystals of the title compound are triclinic, space group P1, Z = 1, with a = 11.1729(4), b = 11.6178(4), c = 12.8864(5) Å, $\alpha = 98.184(3)$, $\beta = 98.910(3)$, $\gamma = 112.995(4)^{\circ}$, V = 1482.89(11)Å³, R = 0.040 (5538 reflections with I>2 σ (I)).

The compound is made up of two discrete mononuclear copper(II) complexes of the formulas $[Cu(ClAc)(pca)_2(H_2O)]^+$, $[Cu(ClAc)_2(pca)_2]$, and uncoordinated *ClAc* anion in the asymmetric unit.

The copper environment in both mononuclear units is in elongated octahedron. The *pca* ligands are coordinated via the N atom of the pyridine ring and the O atom of the amide group in the basal plane. The apical positions of the octahedron occupy two *ClAc* anions around Cu1, whereas that surrounding around Cu2 is with one *ClAc* anion and one water molecule filling the apical sites.

The uncoordinated O atoms of *ClAc* anion are involved in intermolecular hydrogen bonding with neutral and cation moieties.

A stereochemical analysis of all structural known Cu(II) complexes with *pca* and different axial ligands are discussed.



STRUKTURA ALKOHOLU 4,4'-DIMETOKSYTRITYLOWEGO (DMT-OH) I 4,4'-DIMETOKSYTRITANU (DMT-H)

Krzysztof Sierosławski, Katarzyna Ślepokura i Tadeusz Lis

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Chlorek 4,4'-dimetoksytritylu (DMT-Cl) jest znanym odczynnikiem blokującym grupy hydoksylowe, często stosowanym w syntezach fragmentów kwasów nukleinowych, podczas transformacji nukleozydów, nukleotydów i ich pochodnych. Krystaliczną pochodną hydroksylową DMT-OH (1) otrzymano jako produkt uboczny podczas syntezy 2',3'-cyklicznych fosforanów rybonukleozydów. DMT-H (2) otrzymano podczas prób rekrystalizacji komercyjnie dostępnego DMT-Cl, który okazał się być mocno zanieczyszczony przez DMT-H.

Cząsteczka 1 przyjmuje spodziewaną geometrię, opisywaną w literaturze jako konformacja śmigłowa [1,2] (wartości kątów torsyjnych O1–C1–C–C dla odpowiednich pierścieni wynoszą -43.0(2)°, -44.0(2)° i -25.8(2)°). Wiązanie C1–H1 w 2 zorientowane jest natomiast pod kątem bliskim 90° względem płaszczyzny jednego z pierścieni fenylowych i bliskim 0° względem dwóch pozostałych. Kąty między płaszczyznami pierścieni fenylowych wynoszą od 80.5(1)° do 90.0(1)° w 1 oraz od 65.4(1)° do 82.7(1)° w 2. Dwie grupy metoksylowe w DMT-H są w podobnym stopniu wychylone z płaszczyzny sąsiednich pierścieni aromatycznych (kąty torsyjne H_3C –O–C–C przyjmują wartości 6.3(3)° i 5.9(3)°), natomiast w DMT-OH jedna z grup –OMe jest wychylona bardziej niż druga (wartości odpowiednich kątów torsyjnych: -12.9(3)° i -2.0(3)°).



Rysunek. Struktura molekularna i numeracja atomów w 1 (a) i 2 (b). Elipsoidy drgań termicznych narysowano z 30% prawdopodobieństwem.

Struktura krystaliczna pochodnej hydroksylowej (1) stabilizowana jest głównie przez wiązania wodorowe typu O–H···O, łączące cząsteczki DMT-OH w centrosymetryczne dimery molekularne. W krysztale 2 sąsiednie cząsteczki DMT-H oddziałują ze sobą głównie przez wiązania typu C–H···O i C–H··· π .

Literatura

[1] R. Destro, T. Pilati, M. Simonetta, Acta Cryst. B36 (1980) 2495.

[2] G. Ferguson, J. F. Gallagher, C. Glidewell, J. N. Low, S. N. Scrimgeour, Acta Cryst. C48 (1992) 1272.

STRUKTURA KRYSTALICZNA TRIFLUOROMETANOSULFONIANU 9-(2,6 –DIBROMOFENOKSYKARBONYLO)-10-METYLOAKRYDYNIOWEGO ORAZ JEGO PREKURSORA O POTENCJALNEJ PRZYDATNOŚCI JAKO FRAGMENTU ZNACZNIKÓW CHEMILUMINESCENCYJNYCH

Artur Sikorski^a, Karol Krzymiński^a, Antoni Konitz^{a,b}, Jerzy Błażejowski^a

^aWydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Sobieskiego 18, 80-952 Gdańsk ^bWydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

N-metylowe pochodne akrydyniowe są zdolne do chemiluminescencji gdy podziałać na nie alkalicznym roztworem nadtlenku wodoru (indywiduum emitującym światło jest elektronowo wzbudzony 10-metylo-9-akrydon). Wprowadzając grupę reaktywną, odseparowaną od rdzenia akrydyny łącznikiem alkilowym, można wykorzystać chemiluminescencję tej grupy połączeń do ilościowego oznaczania makromolekuł obecnych w materii ożywionej. Wydajność luminescencji na poziomie 5-6 % sprawia, iż ta grupa związków należy do najwydajniejszych układów chemiluminezujących. Pochodne te nie wymagają katalizatora do wywołania chemiluminescencji w roztworach wodnych, w których dokonuje się oznaczeń immunologicznych [2].

W niniejszej pracy prezentowane są struktury trifluorometanosulfonianu 9-(2,6 – dibromofenoksykarbonylo)-10-metyloakrydyniowego (I) oraz jego prekursora estru 2,6-dibromofenylowego kwasu 9-karboksyloakrydynowego (II).





I

II

		Ι	II
Długość fali promieniowania [Å]		0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny		trójskośny	trójskośny
Grupa	Grupa przestrzenna		P-1
Parametry komórki elementarnej		a = 9,414(2) Å b = 11,041 (2) Å c = 12,347(2) Å $\alpha = 105,83(3)^{\circ}$ $\beta = 103,87(3)^{\circ}$ $\gamma = 107,40(3)^{\circ}$	a = 9,385(2) Å b = 9,840(3) Å c = 11,246(2) Å $\alpha = 66,22(3)^{\circ}$ $\beta = 77,23(3)^{\circ}$ $\gamma = 61,85(3)^{\circ}$
	V [Å ³]	1103,7(6)	837,4(3)
Z		2	2
Liczba refleksów zmierzonych/ niezależnych		4059 / 3860 [R(int) =0,0756]	3074 / 2909 [R _{int} = 0,0343]
Wskaźnik rozbieżności dla:	I>2σ(I)	$R_1 = 0,0461$ $wR_2 = 0,1088$	$R_1 = 0,0278$ $wR_2 = 0,649$
	wszystkich refleksów	$R_1 = 0,1227 \\ wR_2 = 0,1470$	$R_1 = 0,0791 \\ wR_2 = 0,0812$
GOOF dla F ²		0,940	0,850

Wybrane dane pomiarowe oraz wyniki procesu udokładniania:



Upakowanie w sieci krystalicznej I i II (rzut wzdłuż kierunku *a*).

Praca finansowana przez Komitet Badań Naukowych - grant Nr. 4 T09A 123 23 (kontrakt Nr. 0674/T09/2002/23)

Literatura

- [1] Zomer, G., Stavenuiter J.F.C., Van Den Berg R.H., Jansen E.H.J.M., *Pract. Spectrosc.*, 1991, 12, 505
- [2] Rak J., Skurski P., Błażejowski J., J. Org. Chem., 1999, 64, 3002

PORÓWNANIE CZTERECH SOLI ALKALOIDÓW CHINOWCA Z JONAMI TETRACHLOROŻELAZA(III) I CHLORKOWYMI

Agnieszka Skórska i Barbara Oleksyn

Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Ingardena3, 30-060 Kraków

W ramach systematycznych badań oddziaływania alkaloidów drzewa chinowego z metalami otrzymano ich sole ze skompleksowanym jonem żelaza(III).

Wyznaczono struktury czterech krystalicznych tetrachlorożelazianów(III) alkaloidów *erytro*, które zawierają różną liczbę alkaloidów w postaci dwudodatnich kationów, różną liczbę anionów tetrachlorożelazianowych oraz różną liczbę anionów chlorkowych i cząsteczek wody (Rysunek 1).



Rysunek 1. Badane sole alkaloidów z jonami tetrachlorożelaza(III)

QFe	QdFe	CnFe	CdFe
P2 ₁	P2 ₁	P2 ₁	P1
a = 6.6534(8) Å	a = 9.7750(5) Å	a = 10.618(2)Å	a = 8.2670(2) Å
b = 18.663(2) Å	b = 9.8160(5) Å	b = 11.037(2)Å	b = 11.8290(4) Å
c = 10.900(2) Å	c = 25.349 (2) Å	c = 21.389(2)Å	c = 13.4600(4) Å
$\alpha = 90^{\circ}$	$\alpha = 90^{\circ}$	$\alpha = 90^{\circ}$	$\alpha = 95.778(1)^{\circ}$
$\beta = 104.95(1)^{\circ}$	$\beta = 90^{\circ}$	$\beta = 101.42(2)^{\circ}$	$\beta = 101.152(1)^{\circ}$
$\gamma = 90^{\circ}$	$\gamma = 109.011(4)^{\circ}$	$\gamma = 90^{\circ}$	$\gamma = 95.708(2)^{\circ}$

Tabela 1. Parametry komórek elementarnych dla omawianych struktur

Zbadano efekty protonacji atomu N1 fragmentu chinuklidynowego oraz protonacji atomu N13 fragmentu chinolinowego we wszystkich strukturach. Określono konformację kationów alkaloidów według klasyfikacji Agranata [1]. Kationy chininiowy, cynchonidyniowy i jeden z kationów cynchoniniowych mają konformację *anti-otwartą-y*, a kationy chinidyniowy i drugi cynchoniniowy - *anti-otwartą-β*. W badanych strukturach obecne są wiązania wodorowe, w których donorami są sprotonowane atomy N1, grupy hydroksylowe O12-H12 i atomy N13. Występowanie tych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych jest główną determinantą upakowania cząsteczek i stabilizuje struktury. Na upakowanie cząsteczek mają również wpływ słabe oddziaływania typu van der Waalsa.

Badania były finansowane przez KBN w ramach grantu nr 4 T09A 108 24.

Literatura

[1] H. Caner, P.U. Biederman, I. Agranat, Chirality, 15 (2003) 637-645.

MOLECULAR RIBBONS IN THE CRYSTAL STRUCTURE OF A CALCIUM(II) COMPLEX WITH IMIDAZOLE-4-CARBOXYLATE AND WATER LIGANDS

Wojciech Starosta and Janusz Leciejewicz

Institute of Nuclear Chemistry and Technology, 03-195 Warszawa, ul Dorodna 16

The structure of *catena*-monoaqua(*µ*-imidazole-4-carboxylato-N,O',-O',O'') (µ-imidazole-4-carboxylato-O''',O'''',-O''')calcium(II) is composed of molecular ribbons in which Ca(II) ions are bridged by two crystallographically independent imidazole-4-carboxylate ligand molecules. Each Ca(II) ion is coordinated by the N,Obonding moiety of one ligand molecule [d(Ca-N)=2.508(1)Å; d(Ca-O11)= 2.384(1)], two carboxylate oxygen atoms of the other ligand molecule [d(Ca-O21)=2.527(1) Å; d(Ca-O22)=2.465(1) Å], an oxygen atom of a coordinated water molecule [d(Ca-O31)=2.412(1)Å] and three carboxylate oxygen atoms donated by the adjacent ligand molecules, acting in bridging mode $[d(Ca-O11^{II})=2.512(1) \text{ Å}; d(Ca-O12=2.452(1) \text{ Å};$ $d(Ca-O22^{T})=2.530(1)$ Å]. The coordination number of the Ca(II) ion is eight, the coordination polyhedron-a bicapped pentagonal bipyramid with a strongly deformed equatorial plane (r.m.s. 0.3401Å). Molecular ribbons are held together by a system of hydrogen bonds.



A view of a molecular ribbon in the structure of the Calcium(II) complex with imidazole-4-carboxylate and water ligands.

CRYSTAL STRUCTURES OF TWO Ca(II) COMPLEXES WITH IMIDAZOLE-4,5-DICARBOXYLATE AND WATER LIGANDS

Wojciech Starosta, Janusz Leciejewicz^{1*} and Thathan Premkumar²

 ¹ Institute of Nuclear Chemistry and Technology, ul Dorodna 16, 03-195 Warszawa, Poland
² Department of Chemistry, Bharathiar University, Coimbatore-641046, Tamilnadu, India.

The structure of the title compound (I): *poly*-diaqua(μ -imidazole-4,5-dicarboxylato-N,O;O'; -O'', O''')calcium(II) monohydrate [Ca(C₅ H₂ N₂ O₄)(H₂O)₂ ·H₂O] is built of molecular sheets in which imidazole-4,5-dicarboxylate ligand molecules bridge the metal ions using both their carboxylate groups, each acting in a bidentate mode. Ca(II) ion is coordinated by six oxygen atoms and one hetero-ring nitrogen atom distributed at the apices of a capped trigonal pyramid. The basal plane of the prism is formed by two carboxylate oxygen atoms [d(Ca-O2=2.374(1)Å, d(Ca-O4)=2.412(1)Å] and two water oxygen atoms [d(Ca-O5)=2.384(1) Å, d(Ca-O6)=2.455(1) Å], the capped position isoccupied by the carboxylate oxygen atom O3 [d(Ca-O3)=2.325(1)Å], the The imidazole-4,5-dicarboxylate ligand molecules bridge the metal ions using both their carboxylate groups, each acting in a bidentate mode. Ca(II) ion is coordinated by six oxygen atoms and one hetero-ring nitrogen atom distributed at the apices of a capped trigonal pyramid. The basal plane of the prism is formed by two carboxylate oxygen atoms [d(Ca-O2=2.374(1)Å, d(Ca-O4)=2.412(1)Å] and two water oxygen atoms [d(Ca-O5)=2.384(1) Å, d(Ca-O6)=2.455(1)Å], the capped position is occupied by the carboxylate oxygen atom O3 [d(Ca-O3)=2.325(1)Å], the hetero-ring nitrogen atom [d(Ca-N2)=2.523(1)Å] and the carboxylate oxygen atom O4 [d(Ca-O2)=2.412(1)Å]form the apices of the prism. The solvation water molecule plays a significant role in a framework of hydrogen bonds responsible for the stability of the crystal.

The structure of the title compound (II): *trans*-tetraquadi(*H*-imidazole-4,5-dicarboxylato-N,O) calcium(II) monohydrate, $[Ca(C_5 H_3 N_2 O_4)_2(H_2O)_4 \cdot H_2O]$ consists of monomers in which the Ca(II) ion is located on a centre of symmetry. The coordination around the Ca(II) ion is a strongly deformed pentagonal bipyramidal with the imidazole-4,5-dicarboxylate (4,5-IDA) ligand molecules in the *trans* arrangement forming a dihedral angle of 68.3° An imidazole-ring nitrogen atom [d(Ca-N)=2.632(2)Å] and one carboxylate O atom [d(Ca-O)= 2.531(2) Å] from each ligand coordinate to the metal ion. The coordination is completed by four water oxygen atoms [d(Ca-O)=2.393(2) Å] and [d(Ca-O)=2.367(2) Å]. The coordinated water molecules act as hydrogen bond donors and acceptors to the unbonded carboxylate oxygen atoms in adjacent monomers giving rise to a three-dimensional molecular network



A fragment of molecular sheet in the structure of Ca(II)complex with imidazole- 4,5- dicarboxylate and water ligands



A molecule of *trans*-tetraquadi(H-imidazole-4,5-dicarboxylato-N,O) calcium(II) monohydrate

CATENATED MOLECULAR PATTERN IN THE CRYSTAL STRUCTURE OF A COPPER(II) COMPLEX WITH PYRAZINE-2,6-DICARBOXYLIC ACID AND CHLORIDE LIGANDS

Wojciech Starosta and Janusz Leciejewicz

Institute of Nuclear Chemistry and Technology, ul.Dorodna 16, 03-195 Warszawa

The crystals of *catena*-dichloro-(dihydrogen pyrazine-2,6-dicarboxylato-O,O',N, -N') copper(II) dihydrate Cu[H₂(2,6-PZDC)]Cl₂.2H₂O are monclinic, space group C2/c with a = 11.658(2)Å, b = 6.778(1)Å, c = 16.390(3)Å, β = 98.90(3)° and Z = 4. Two adjacent copper(II) ions are bridged by a fully protonated pyrazine-2,6-dicarboxylic acid molecule which uses for bridging its O,O,N-bonding moiety on one side and a single hetero-ring nitrogen atom on the other. Two chloride ions in axial position complete the octahedral coordination around the metal ions with bond distances: Cu–N 2.027(3)Å, Cu–N' 2.005(3)Å, Cu–Cl. 2.281(1)Å and Cu-O 2.446(2)Å. Copper(II) ions are located in the centre of symmetry and are coplanar with the ligand acid molecule forming flat molecular chains propagating in the direction of the *b* axis. Hydrogen bonds *via* solvation water molecule link the chains into molecular layers parallel to the *ac* plane. Weak van der Waals type interactions operate between the layers.



A fragment of a molecular chain in the structure of a copper (II) complex with pyrazine –2,6-dicarboxylic acid and chloride ligands

KOMPLEKS Eu(III) Z CDTA – STRUKTURA I SPEKTROSKOPIA

Rafał Janicki, Anna Mondry i Przemysław Starynowicz

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. F. Joliot-Curie 14, 50 383 Wrocław

Kryształy omawianego związku zawierają kationy guanidynowe, aniony nadchloranowe, molekuły wody i polimeryczne łańcuchy anionów kompleksowych złożonych z Eu³⁺, cdta⁴⁻ (*trans*-1,2-diaminocykloheksano-*N*,*N*,*N*',*N*'-tetraoctanów) i skoordynowanych molekuł wody (p. rysunek).



Dwa symetrycznie niezależne jony europu są ośmiokoordynacyjne (5 atomów O od grup karboksylanowych, 2 atomy N i 1 molekuła wody); odległości Eu-O i Eu-N są typowe.

Kryształy były zbliźniaczone. Wynika to ze szczególnego układu stałych sieciowych. Mianowicie wektory \mathbf{a} , \mathbf{a} - \mathbf{b} i \mathbf{a} - \mathbf{c} rozpinały komórke elementarną o parametrach bardzo podobnych do parametrów komórki rozpiętej na wektorach \mathbf{a} , \mathbf{b} i \mathbf{c} .

Widma emisyjne zmierzone w temperaturze pokojowej i w 77 K potwierdzają obecność nierównocennych jonów Eu^{3+} .

OTOCZENIE JONÓW W STRUKTURZE KOMPLEKSU KI Z GRAMICYDYNĄ D, ZBADANEJ Z ROZDZIELCZOŚCIĄ 0,8Å

M. Szczesio, J. Bojarska, A. Olczak, M.L. Główka

Zespół Rentgenografii Strukturalnej i Krystalochemii, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Gramicydyna jest antybiotykiem peptydowym wyodrębnionym ze szczepu bakterii *Bacillus brevis* przez Dubosa już w 1939 roku. Antybiotyk ten w stanie naturalnym jest mieszaniną polipeptydów - cyklicznej gramicydyny i sześciu liniowych gramicydyn. Liniowe gramicydyny są polipeptydami o masie cząsteczkowej 2800Da zbudowanymi z piętnastu aminokwasów o konfiguracji na przemian D i L, z grupą formylową i etanoloaminą na końcach łańcucha peptydowego. W pozycji pierwszej gramicydyna może zawierać walinę (Vg) lub izoleucynę (Ig). Gramicydyny A, B i C różnią się aminokwasem w pozycji 11. Gramicydyna A zawiera w tej pozycji tryptofan, gramicydyna B – fenyloalaninę i gramicydyna C – tyrozynę. Gramicydyna D jest mieszaniną odmian A, B i C w stosunku 80:5:15.

W celu wyjaśnienia zjawisk zachodzących w kanałach jonowych gramicydyny (rys.), tworzących się w komórkach bakteryjnych badamy kompleksy gramicydyny z solami litowców. Ze względu na znaczenie potasu dla funkcjonowania bakterii zbadaliśmy w pierwszej kolejności rozmieszczenie jonów potasowych wewnątrz kanału. Zwraca uwagę mała ilość (3) miejsc wiążących w dimerycznej jednostce kanału gramicydyny w porównaniu z siedmioma miejscami w przypadku jonów cięższych litowców oraz znacząco inny kształt wielościanu koordynacyjnego.



W przestrzeni międzykanałowej zaś zlokalizowaliśmy 5 obszarów zajmowanych przez jony jodu, będące akceptorami wiązań wodorowych co najmniej od jednego pierścienia indolowego tryptofanów.

Praca sfinansowana ze środków KBN w latach 2004-2006 (nr 3 T09A 047 26).

SYNTHESIS, X-RAY STRUCTURE AND CHARACTERISATION OF BERYLLIUM PHTHALOCYANINE

R. Kubiak^{*a*)}, A. Waśkowska^{*a*)}, <u>M. Śledź</u>^{*a*)} and A. Jezierski^{*b*)}

^{a)}W.Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P.O.B. 1410, 50-950 Wrocław, Poland. ^{b)}Faculty of Chemistry, University of Wrocław, 14 F. Joliot-Curie, 50-383 Wrocław, Poland

Crystals of beryllium phthalocyanine, BePc, were obtained directly from the reaction of metallic beryllium and 1,2-dicyanobenzene at 270°C. Beryllium phthalocyanine is monoclinic and belongs to the β -M(II)Pc family. The BePc molecules are planar and no intermolecular M(II)-N_{azamethine} interactions between molecules in stacks are observed as opposed to other known β -M(II)Pc complexes. Similarly as its magnesium analogue, BePc is unstable in ambient air and easily transforms to a hydrated BePc(H₂O) form. The EPR activity of the exposed to air BePc sample was evidenced. It is proposed that water and carbon dioxide molecules participate in the formation of BePc radicals.

STRUKTURA KRYSTALICZNA SOLI ALKALOIDÓW CHINOWCA Z WYBRANYMI KWASAMI KARBOKSYLOWYMI

Magdalena Rogóż, <u>Iwona Tesarowicz</u>, Barbara J. Oleksyn

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Alkaloidy drzewa chinowego znane są z głównie dzięki właściwościom przeciwmalarycznym. Obecnie uważa się, że ich działanie polega na hamowaniu procesu tworzenia hemozoiny (pigmentu malarii) wewnątrz wakuoli trawiennej zarodźca malarii poprzez tworzenie kompleksów hematyna-lek [1]. Celem badań było studium oddziaływania alkaloidów z kwasami organicznymi w stanie krystalicznym, pomocne w wyjaśnieniu oddziaływań leków z hemem poprzez jego grupy propionianowe biorące udział w tworzeniu hemozoiny.

Otrzymano kryształy trzech soli alkaloidów drzewa chinowego: salicylanu cynchonidyny, benzoesanu cynchonidyny i salicylanu chinidyny. Pomiary intensywności promieniowania rentgenowskiego ugiętego na monokryształach prowadzono na dyfraktometrze Nonius Kappa CCD z użyciem lampy molibdenowej. Dane krystalograficzne i wstępne wyniki udokładniania badanych związków podano w poniższej tabeli.

	Salicylan cynchonidyny	Benzoesan cynchonidyny	Salicylan chinidyny	
Układ	jednoskośny	jednoskośny	rombowy	
Gr. przestrzenna	P 2 ₁	P 2	P 2 ₁ 2 ₁ 2	
a [Å]	6.54700(10)	23.7760(7)	28.97400(10)	28.80000(10)
b [Å]	35.2030(8)	6.5160(2)	7.59600(10)	7.4830(2)
c [Å]	10.2450(3)	16.0920(7)	10.8490(3)	10.7840(4)
β[°]	104.9720(10)	115.5680(10)	90.00	90.00
Temp. pomiaru [K]	293(2)	293(2)	293(2)	100(2)
Z, V	2; 2281.05	4; 2248.91	4; 2387.72	4; 2324.06
Gęstość (obl.) [g/cm3]	1.259	1.230	1.284	1.319
Wskaźniki rozbieżności	R1 = 0.0455	R1 = 0.0536	R1 = 0.0809,	R1 = 0.0744,
dla I>2 $\sigma(I)$	wR2 = 0.1017	wR2 = 0.1089	wR2 = 0.2202	wR2 = 0.1968

Oddziaływania międzycząsteczkowe występujące w strukturach krystalicznych otrzymanych związków porównano z oddziaływaniami obserwowanymi we wcześniej zbadanych solach alkaloidów, które odszukano w bazie CSD. Cechą wspólną kationów alkaloidów okazała się tendencja atomu azotu chinuklidyny do tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, w których atom azotu jest donorem protonu. Natomiast akceptorem tego protonu jest zawsze atom tlenu ugrupowania karboksylowego należącego do anionu współkrystalizującego kwasu.

W badanych strukturach ugrupowanie hydroksylowe alkaloidu bierze udział w różnego rodzaju wiązaniach wodorowych. W przypadku soli cynchonidyny i chininy [2] akceptorem protonu hydroksylowego jest atom tlenu grupy karboksylowej anionu kwasowego lub cząsteczki wody. W przypadku salicylanu chinidyny powstaje rzadko spotykane wśród alkaloidów wiązanie wodorowe pomiędzy grupą –OH i atomem azotu pierścienia chinoliny sąsiadującej cząsteczki alkaloidu.

B-41



Powyższy rysunek przedstawia sposób oddziaływania poprzez wiązania wodorowe w (a) salicylanie cynchonidyny, (b) benzoesanie cynchonidyny, (c) salicylanie chinidyny (w temp. pokojowej), (d) salicylanie chinidyny (w temp. 100 K).

Kationy wszystkich czterech (aktywnych biologicznie) alkaloidów chinowca w oddziaływaniach z anionami kwasów karboksylowych mogą tworzyć zarówno łańcuchy jak i pierścienie, składające się z "ogniw" połączonych wiązaniami wodorowymi.

Literatura

[1] T.J. Egan, Drug Design Reviews - Online, 1 (2004) 93-110.

[2] B.J. Oleksyn, P. Serda, Acta Cryst. B, 49 (1993) 530.

SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF PHASE TRANSITION IN (SARCOSINE)₃SrBr₂ CRYSTAL

M. Trzebiatowska-Gusowska, J. Baran, M. Śledź, M. Drozd

Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences P.O Box 1410, 50950 Wrocław 3, Poland

Sarcosine is the N-methyl derivative of glycine $(CH_3NH_2^+CH_2COO^-)$. This amino acid belongs to a group of very important biological compounds as it participates in transmethylation reaction. It forms complexes with inorganic acids and salts of which the most known due to its interesting properties is trisarcosine calcium chloride (TSCC). Since many amino acid complexes exhibit phase transitions, e.g. TSCC, we have undertaken the effort of obtaining new systems and also studying the existing ones.

Trisarcosine strontium bromide crystals (abbreviated hereafter as TSSB) exhibit irreversible (or with extremely long relaxation time) phase transition at *ca.* 341 K (on heating) with an energetic effect about 3 J/g.

The crystal structure (at room temperature) was determined by X-ray diffraction with the final R=0,0423. The compound crystallizes in Pbca space group with cell parameters: a=10.502(2) Å, b=8.8725(18) Å, c=36.572(7) Å and Z=8. Amino acid molecules reside as zwitterions of three types. All molecules lie in general positions. Crystal possesses pseudo-hexagonal symmetry when viewed down b axis. There are six hydrogen bonds of N-H^{.....}Br type. Strontium ions are coordinated by six oxygen atoms arranged in polyhedron (very distorted octahedron).

Powder IR and Raman spectra of sarcosine strontium bromide in the temperature range 295 - 415 K are reported. They are in agreement with the crystal structure and confirm DSC results.

TSSBr crystals gain higher symmetry above the phase transition temperature. This fact was deduced from the data obtained from spectroscopic studies. The phase transition mechanism is probably connected with an appearance of pseudo-mirror plane containing one of the sarcosine molecules thus giving two independent sarcosine units.

A NEW 3D CHANNEL STRUCTURE WITH HEXAMETHYLENETERTAMINE CONSTRUCTED BY NITRATE GROUP BRIDGING SODIUM ATOMS

Agata Trzęsowska, Rafał Kruszyński, Tadeusz J. Bartczak

Department of X-Ray Crystallography and Crystal Chemistry, Institute of General and Ecological Chemistry, Technichal University of Lodz, 90-924 Lodz, Poland

Hexamethylenetetramine (hmt) is the smallest member of tricyclic tetramines socalled cage-adamanzanes [1]. The existence of four nitrogen lone pairs directed outwards makes it act as a monofunctional ligand, bifunctional ligand, trifunctional ligand and tetrafunctional ligand. In addition it is used as high-connectivity junctions in the extended network structures. The most studied hexamethylenetetramine coordination polymers are the silver-hmt networks [2-5] which form interesting topological structures depending on Ag/hmt molar ratio, additional organic and inorganic ligands existing in the network [6]. Recently, there appeared publications in which the structures of hmt-based coordination polymers containing multidentate organic anions and high-coordination metal such as Zn, Cu [7], Cd [8] were presented. However, the great importance of inorganic ligands *e.g.* thiocyanates, nitrates, sulphates in creating multi-dimensional compounds can not be also omitted [9]. The structure of hexamethylenetetramine sodium nitrate coordination polymer reported herein is the example of compound with bidentate ligands used in order to bind metal centres. In the Cambridge Structural Database version 5.25 [10], there are three metal-hmt coordination polymers with nitrate ions but only in one of them both the nitrate anions and metal ions act as junctions forming three-dimensional framework [11]. In addition in this polymer helical cylinder structure motif exists instead of channel structure of presented catena-((μ_3 -hexamethylenetetramine)-tris-(μ_3 -nitrato)-tri-sodium).

In $[(NaNO_3)_3 \cdot (CH_2)_6N_4]_n$ the sodium ion is seven-coordinated by three bidentate nitrate groups and hexamethylenetetramine molecule. The coordination polyhedron around central atom can be approximated by distorted capped trigonal prism. The Na-O bond lengths vary from 2.3926 (12) to 2.6219 (15) Å whereas the Na-N (hmt) distance is equal to 2.5485 (11) Å. According to Addison *et al.* [12], a bidentate nitrate group is unsymmetrically bound to the coordinating atom if the distances between the central atom and the two oxygen atoms of the same nitrate group differ by more than 0.2 Å. In the determined compound the differences of 0.0581, 0.1764 and 0.2221 Å imply that one nitrate group is unsymmetrically bound to the sodium atom.



Fig.1. A packing view along the *c* direction.

The sodium and nitrate ions form a 3D channel structure along *c*-axis with hmt molecules, bonded to three Na ions, placed in the center (Fig. 1). The channel diameter is about 9 Å. All hmt molecules are shifted about 6 Å to each other along *c*-axis. The C-N bond lengths in the hmt molecules lie in the range 1.4737 (14)-1.4836 (16) Å, which is in good agreement with those found by Terpstra and Craven [13].

The correctness of coordination sphere structure solution was confirmed by the bond-valence sum calculation [14]. A total valence of 0.97 v.u. for sodium was calculated on the basis of following equation: $\sum v_{ij} = \exp[(R_{ij} - d_{ij})/b]$ [15, 16] in which v_{ij} is the bond valence, R_{ij} is the bond-valence parameter, d_{ij} is the bond length and b is the constant equal to 0.37 Å [17]. The value of sodium-oxygen bond-valence parameter (1.754 Å for seven-coordninated sodium atom) was taken from Wood and Palenik publication [18] whereas the R_{Na-N} was calculated for metal-organic compounds.

There are publications in which the R_{Na-N} are given, but they were established for inorganic crystal structures ($R_{Na-N} = 1.93$ Å [15], $R_{Na-N} = 2.01$ Å [19]). A noteworthy fact is that there can be observed the difference between the bond-valence parameters values calculated for metal-organic compounds and for inorganic structures. The first one are slightly smaller thus using the second one to determinate the formal oxidation state of metal in coordination complex can create mistakes. This trend occurs for transition metal atoms, such as Co, Cr, Mn, Fe, bonded to oxygen atoms and also for Na (R_{Na-O} is equal to 1.803 Å [17] and 1.80 Å [15] for inorganic salts and 1.756 Å [18] for metal-organic compounds).

Bond-valence parameters have been calculated as a function of the coordination number of Ln^{3+} . The results suggest an increase of R_{ij} with increasing coordination number, although the variation is smaller than the standard uncertainties in R_{ij} computed at a single coordination number, and a definite dependence cannot be observed. This implies that a single value of the bond-valence parameter can be used for the Na-N bond of each element Ln, irrespective of the coordination number of lanthanide. Surprisingly, the mean value of sodium-nitrogen bond-valence parameter (calculated for compounds containing both N- and N-, O-donor ligands around the central atom) is only slightly smaller in comparison with R_{Na-N} determined by Brese and O'Keeffe [15]. This may indicate the similar Na-N bonding character in ionic-type solids and metalorganic compounds.

References:

- [1] J. Springborg, Dalton Trans., (2003) 1653.
- [2] L. Carlucci, G. Ciani, D.M. Proserpio & A. Sironi, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 12861.
- [3] W.-M. Bu, L. Ye & Y.-G. Fan, *Inorg. Chem. Commun.*, **3** (2000) 194.
- [4] L. Carlucci, G. Ciani, D.M. Proserpio & S. Rizzato, J. Solid State Chem., 152 (2000) 211.
- [5] S.-L. Zheng, M.-L. Tong, S.-D. Tan, Y. Wang, J.-X. Shi, Y.-X. Tong, H.K. Lee & X.-M. Chen, Organometallics, 20 (2001) 5319.
- [6] S.-L. Zheng, M.-L. Tong & X.-M. Chen, Coord. Chem. Rev., 246 (2003) 185.
- [7] Q. Liu, Y. Li, Y. Song, H. Liu & Z. Xu, J. Solid State Chem., 177 (2004) 4701.
- [8] Q. Liu, Y. Li, Y. Song, H. Liu, F. Wang & Z. Xu, J. Mol. Struct., 733 (2005) 25.
- [9] S. Banerjee, M.G.B. Drew & A Ghosh, Polyhedron, 22 (2003) 2933.
- [10] F. H. Allen, Acta Cryst., B58 (2002) 380.
- [11] W.-M. Bu, L. Ye & Y.-G. Fan, Chem. Lett., 29 (2000) 152.
- [12] C.C. Addison, N. Logan, S.C. Wallwork & C.D. Garner, Q. Rev. Chem. Soc., 25 (1971) 289.
- [13] M. Terpstra & M. Craven, Acta Cryst., A49 (1993) 685.
- [14] I. D. Brown (2002). The Chemical Bond in Inorganic Chemistry. The Bond Valence Model., Oxford University Press, New York.
- [15] N.E. Brese & M. O'Keeffe, Acta Cryst., B47 (1991) 192.
- [16] I.D Brown, Acta Cryst., B48 (1992) 553.
- [17] I.D. Brown & D. Altermatt, Acta Cryst., B41 (1985) 244.
- [18] R.M. Wood & G.J. Palenik, Inorg. Chem., 38 (1999) 3926.
- [19] I.D. Brown, Private communication, http://www.ccp14.ac.uk/ccp/webmirrors/i_d_brown/ bond_valence-_param/

IS THE BOND VALENCE METHOD ABLE TO VERIFY THE AGOSTIC INTERACTIONS IN LANTHANIDE COMPOUNDS?

Agata Trzesowska, Rafał Kruszyński, Tadeusz J. Bartczak

Department of X-Ray Crystallography and Crystal Chemistry, Institute of General and Ecological Chemistry, Technichal University of Lodz, 90-924 Lodz, Poland

The word agostic is derived from the Greek word for "to hold on to oneself". It most commonly refers to a C-H bond of a ligand that undergoes an interaction with the metal complex in order to reduce electron deficiency of the metal. This interaction closely resembles the transition state of an oxidative addition or reductive elimination reaction. The (diethyldi-1-pyrazolylborato)-(η^3 -2-phenylallyl)-(dicarbonyl)-molybde-num [1], synthesised by Cotton and co-workers in 1974, was the first example of an agostic structure. The agostic interactions play important role in the catalysis, particularly in processes based on lanthanide catalysts. The lanthanide compounds of lower coordination number exhibit catalytic properties in organic reactions where the crucial step is insertion of an alkene or alkyne into a metal-alkyl, metal-hydride, or metal-heteroatom bond. For organolanthanides, such catalytic processes include hydrogenation, polymerisation of alkenes, hydroamination, cyclisation of lanthanide compounds in the catalysis, comparatively little is known about the coordination chemistry of these compounds.

Many examples of the agostic interactions have been reported on the basis of structural and ¹H NMR, IR spectroscopic measurements or have been predicted by quantum-mechanical calculations and the electron density map calculations. Nevertheless, the ambiguous way of determining the occurrence of the agostic bonding remains a matter of speculations. The presented herein the bond-valence method (BVM) [2], which is the generalisation of Pauling's second rule [3, 4], can be a useful tool in proving the presence of agostic interactions. According to BVM the valence of a bond between two atoms is assumed to be a function of the bond length. The bond



Fig.1. The Sm···(Si–C) agostic interaction.

valences of all bonds from a central atom sum up to the formal oxidation state of that atom.

As an example, the samarium compound $Sm[N(SiMe_3)_2]_3$ [5] was used. Although in this compound exists disorder of the central atom, the distances are determined precisely and they agree with those obtained from quantum-mechanical calculations, thus this compound can be used as a model compound. The short Sm···C distances (3.003 Å) suggest the presence of additional agostic interactions with one β -Si–C bond of each amido ligand. The total

valence of samarium, calculated for R_{ij} equal to 2.171 Å [6] and a mean Sm-N bond length of 2.284 Å, is 2.21 v.u. According to Palenik [7] the difference between the calculated and predicted value of total valence larger than 0.25-0.30 v.u. may indicate that some bonding interactions have been overlooked or extreme steric crowding has lengthened bonds. This is a reasonable guide to those structural studies that should be examined in more detail because of possible errors. Thus it can be stated that in Sm[N(SiMe₃)₂]₃ there is space for other attractive interactions. If we include Sm...(Si-C) agostic interactions the total valence of samarium is obtained as 2.80 v.u. The Sm-C bond-valence parameter value of 2.401(19) Å was calculated for seven samarium compounds with C-donor and mixed C-, N-, O-donor ligands (CSD refcodes [8]: JAHMUA, MIMPIH, MOQYOG, QISLUZ, UMOJUB, UMOKAI, UMOKEM). The compounds with silvl ligands (-SiR₃) were rejected because of non-direct character of the bonding. Due to the small size of the data set used in the calculations, the R_{Sm-C} value can be inaccurate but it was enough to estimate the formal oxidation state. The results of DFT calculations [9, 10], structural studies [11] and bond-valence sum calculations rather exclude a possibility of $Sm-(\gamma-C-H)$ attractive interactions. The total valence of samarium in Sm[N(SiMe₃)₂)]₃ would be equal to 3.40 v.u. provided that the six C-H...Ln agostic interactions were included to the calculation. Although the accurate position of the hydrogen atoms is not available form the X-ray study, the Sm-H bond-valence parameter value of 2.224(87) Å was calculated approximately for four samarium compounds with H-, N-, O-donor ligands (CSD refcodes [8]: JAQNOE, QAPBAK, QAPBOY, RUPJAN). According to Hieringer et al. [12] the Ln...(Si-H) β -diagostic interaction exists in the rare earth disilvlamide complexes. It is difficult to verify the presence of this interaction by means of bond-valence method because the compounds under study possess ligands interacting with metal by π -electrons. The lanthanide π -donor ligand bond-valence parameters have not been determined yet.

As was shown in the example of a samarium silyl complex the bond-valence method can be a good and simple tool in proving the presence of agostic interactions. Improved understanding of agostic interactions should help in the design of more efficient catalysts, particularly based on the lanthanides.

References:

- [1] F.A. Cotton, T. LaCour & A.G. Stanislowski, J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 754.
- [2] I. D. Brown (2002). *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry. The Bond Valence Model.*, Oxford University Press, New York.
- [3] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 51 (1929) 1010.
- [4] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 542.
- [5] E.D. Brady, D.L. Clark, J.C. Gordon, P.J. Hay, D.W. Keogh, R. Poli, B.L. Scott & J.G. Watkin, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 6682.
- [6] A. Trzesowska, R. Kruszynski & T.J. Bartczak, Acta Cryst. B in press.
- [7] G.J. Palenik, Inorg. Chem., 42 (2003) 2725.
- [8] F.H. Allen, Acta Cryst., B58 (2002) 380.
- [9] W.T. Klooster, L. Brammer, C.J. Schaverien & P.H.M. Budzelaar, J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 1381.
- [10] D.L. Clark, J.C. Gordon, P.J. Hay, R.L. Martin & R. Poli, Organometallics, 21 (2002) 5000.
- [11] T.D. Tilley, R.A. Andersen & A. Zalkin, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 3725.
- [12] W. Hieringer, J. Eppinger, R. Anwander & W.A. Herrmann, J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 11983.

BADANIA STRUKTURALNE ACHIRALNYCH 1,2-*BIS*-N-PODSTAWIONYCH BENZAMIDÓW - ZWIĄZKÓW O ZAHAMOWANEJ ROTACJI NA WIĄZANIU C-N

Piotr Polcyn¹⁾, <u>Zofia Urbańczyk-Lipkowska¹⁾</u>, Fumio Toda²⁾

¹⁾Instytut Chemii Organicznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa ²⁾Departament of Chemistry, Okayama University of Science, 700 0005 Okayama, Japonia

Ugrupowania amidowe w N-podstawionych pochodnych 1,2-*bis*-benzamidów preferuje konformację *cis*. Jakkkolwiek cząsteczki tych związków nie posiadają centrów stereogenicznych, w niektórych przypadkach obserwuje się tworzenie chiralnych pochodnych **1**. Ich własności chiraloptyczne utrzymują się w pewnym przedziale czasu w roztworze, szczególnie w niskiej temperaturze. Podczas krystalizacji często tworzą mieszaniny homochiralnych kryształów [1]. Związki te charakteryzują się dużą zawadą przestrzenną, która jest powodem zahamowanej rotacji na wiązaniu C(aromatyczny)-N(amidowy).



Badana przez nas grupa związków o strukturze 2 wykazuje podobne własności. Podjęliśmy próby wyjaśnienia występującego zjawiska chiralności konformacyjnej niektórych pochodnych analizując temperatury topnienia, gęstość, konformację cząsteczek, sposób upakowania czasteczek w krysztale i modelując barierę rotacji.

Literatura

[1] I. Azumaya, K. Yamaguchi, I. Okamoto, H. Kagechika, K. Shudo, J. A. C. S., 117 (1995) 9083-9084.
BADANIA STRUKTURALNE POCHODNYCH 1,2,4-TRIAZOLINO-5-TIONU; ATOM SIARKI (C=S) JAKO AKCEPTOR WIĄZAŃ WODOROWYCH

I. Wawrzycka-Gorczyca¹, M. Dobosz², A. Siwek²

¹Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, UMCS, Lublin ²Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Wydział Farmaceutyczny, AM, Lublin

Badano struktury cząsteczek i kryształów pochodnych 1,2,4-triazolino-5-tionu: I – kwasu 3-(2-metylo-furan-3-ylo)- Δ^2 -1,2,4-triazolino-5-tiono-4-octowego (*P*2₁/*c*), II – 4-allilo-3-(pirazyn-2-ylo)- Δ^2 -1,2,4-triazolino-5-tionu (*P*2₁/*n*), III – 4-fenylo-3-(pirazyn-2-ylo)- Δ^2 -1,2,4-triazolino-5-tionu (*P*2₁/*n*), IV – 4-(2-fluorofenylo)-3-(tiofen-2-ylo)- Δ^2 -1,2,4-triazolino-5-tionu [1] (*Pna*2₁).



We wszystkich cząsteczkach pozycje C5 i N4 płaskiego pierścienia triazolowego są podstawione. Płaszczyzny wyznaczone przez te podstawniki ($\mathbf{R}_1/\mathbf{R}_2$) są położone względem siebie pod kątami: $68.0(2)^\circ - \mathbf{I}$, $82.9(2)^\circ - \mathbf{II}$, $67.6(2)^\circ - \mathbf{III}$ i $68.4(2)^\circ - \mathbf{IV}$.

Rodzaj podstawników determinuje sposób oddziaływania i upakowania w ciele stałym. Wspólną jednostką strukturalną kryształów I i III jest centrosymetryczny dimer, Rys. 1, utworzony poprzez wiązania wodorowe N_{triazol}–H···S. W krysztale IV cząsteczki połączone poprzez wiązania N_{triazol}–H···S tworzą motyw 'jodełki'. Atom siarki jest także akceptorem wiązania wodorowego w II, w tym jednak przypadku powstaje wiązanie C_{pirazyna}–H···S. W kryształach obserwowane są również wiązania O–H···N, C–H···N/F, ponadto aromatyczne (tiofen, fenyl, pirazyna) uczestniczą w oddziaływaniach C–H··· π (fenyl···pirazyna – III) i π ··· π (triazol···fenyl – II, pirazyna···pirazyna – III, tiofen···fenyl – IV).

Literatura





[1] M. Dobosz, A. Siwek, I. Wawrzycka-Gorczyca, A. E. Kozioł, Annals of the Polish Chemical Society, **3**, part 1 (2004) 68.

X-RAY INVESTIGATIONS OF BICYCLIC α-METHYLENE-δ-VALEROLACTONES

Jakub Wojciechowski^a, Henryk Krawczyk^b, Marcin Śliwiński^b, Wojciech M. Wolf^a

^aInstitute of General and Ecological Chemistry, ^bInstitute of Organic Chemistry, Technical University of Łódź, Łódź, Poland. E-mail: wmwolf@p.lodz.pl

The α -methylene- δ -valerolactones moiety is present in various biologically active natural compounds, e.g. vernolepin, vernomenin, pentalenolactone E, teucriumlactone, artemisitene and crassin. However, work on isolation and synthesis of new α -methylene- δ -valerolactones has not led to a significant number of crystal structure investigations. A search of the CSD (version 5.26) shows that system in which δ -valerolactone ring is condensed with the cyclohexane moiety along the individual C_{δ} - C_{γ} single bond is unique among crystal structures examined to date. Investigated compounds represent a novel group of the optically active α -methylene- δ valerolactones synthesized in a highly stereoselective Michael reaction. Recently we reported crystal structures of three compounds i.e. the 3-metvlene-2oxohexahydrochromene-4a-carbozylic acid ethyl ester [1], the 4a-methyl-3-methyleneoctahydro-chromen-2-one [2] and 4a-Methoxy-3-methylene-perhydro-chromen-2-one [3].

The three following crystal structures will be shown in detail. In all compounds the δ -valerolactone rings adopt a half-chair conformation. The highly polar character of the carbonyl group hinders π electron density delocalization within the O=C-C=C moiety. In the crystal, molecular conformation is stabilized by attractive interactions between the oppositely charged atoms. The mechanism of interactions has been investigated using *NBO* theory at the RHF/6-311+G(d,p) level.

Reference

- [1] Krawczyk H., Śliwiński M., Wolf W.M., Bodalski R. Synlett, 2004, 1995.
- [2] Krawczyk H., Śliwiński M., Wolf W.M. Acta Cryst 2004, C60, o897.
- [3] Wojciechowski J., Krawczyk H., Śliwiński M., Wolf W.M. Acta Cryst 2005, C61, o351.





The molecular structures of investigated compounds, showing the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability.

THE CRYSTAL STRUCTURES OF 4-(PYRIDINIUM-1-YL)-PHENOLATE DIHYDRATE AND ITS SALTS WITH STRONG ACIDS

Łukasz Wojtas, Dariusz Pawlica, Katarzyna Stadnicka

Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, Kraków 30-060

The crystals of 4-(pyridinium-1-yl)-phenolate dihydrate, 1-(4-hydroxyphenyl)pyridynium phosphate dihydrate and 1-(4-hydroxyphenyl)-pyridynium chlorate monohydrate were obtained to explore the molecular behaviour of the simplest pyridynium betaine dye in various crystalline environments. 4-(Pyridinium-1-yl)phenolate as a push-pull chromophore shows the negative solvatochromism of ICT band [1] and can be useful in NLO applications if the parallel dipole arrangement is achieved in the solid state. So, the main task was to overcome tendency of the betaine dipoles to form centrosymmetrical arrangement and to obtain polar crystals. Unfortunately X-ray structure analysis of the crystals from aqueous solutions revealed non-polar structures of space groups Pnna, $P2_1/c$ and $P2_12_12_1$, respectively. For 4-(pyridinium-1-yl)-phenolate dihydrate and 1-(4-hydroxyphenyl)-pyridynium chlorate monohydrate the antiparallel arrangements of the betaine dye molecules or cations (stacking) force a nonpolar space groups (Fig.1,2). In the centrosymmetrical crystals of 1-(4-hydroxyphenyl)-pyridynium phosphate dihydrate, between the centrosymmetric layers built of phosphate anions and water molecules, there are a polar arrangement of the betaine-dye cations (unpaired dipoles) connected to the phosphate-hydrate layer (Fig. 3) The centrosymmetricity of the inorganic layer preclude the polarity of the structure. The alteration of geometrical parameters of the cation, as compared to 4-(pyridinium-1-yl)-phenolate molecule, are observed only in the phenolate moiety due to the protonation of the oxygen atom. This work proves the geometry of a twisted conformation for the betaine-dye molecule in the ground state, with the interplanar angle of $47.0(1)^\circ$, as it was predicted earlier by computational studies for the molecule in an aqueous solution [2]. The variation of the torsion angle caused by oxygen atom protonation and the influence of environment is small.



Fig. 1. Crystal structure of 4-(pyridinium-1-yl)-phenolate dihydrate viewed along [100]. An antiparallel arrangements of the betaine dye molecules can be seen.



Fig. 2. Crystal structure of 1-(4hydroxyphenyl)-pyridynium chlorate monohydrate viewed along [010] with an antiparallel arrangements of the betaine-dye cations.



Fig. 3. Crystal structure of 1-(4hydroxyphenyl)-pyridynium phosphate dihydrate viewed along [001]. Betaine dye cations in a polar arrangement are connected to the inorganic layered framework by hydrogen bonds.

Literatura

[1] D. Gonzales, O. Neilands, M. C. Rezende, J. Chem. Soc., Perkin Trans. (1999) 713.

[2] T. Ishida, P.J. Rossky, J.Phys.Chem. A 105 (2001) 558.

PRELIMINARY CRYSTALLOGRAPHIC STUDIES OF RNASE PH FROM BACILLUS STEAROTHERMOPHILUS

Agnieszka Wojtkowiak, Mariusz Jaskólski

Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A.Mickiewicz University, Poznan

The maturation of tRNA from longer tRNA precursors involves several steps, including the removal of 5' and 3' extension sequences. In bacterial tRNA processing reactions, the removal of the 5' extension sequence is a single step carried out by RNase P, a conserved endoribonuclease in all organisms. The 3' processing involves a number of RNases and multistep reactions.

RNase PH is one of the most efficient exoribonucleases that catalyze the 3' end processing of tRNA in bacteria. This phosphate-dependent enzyme removes nucleotides following the CCA sequence of tRNA precursors, thus generating mature tRNA with amino acid acceptor activity. The goal of this project is to determine the crystal structure of RNase PH from the thermophile *Bacillus stearothermophilus*.

E. coli strain BL21-Codon Plus (DE3)RIPL was transformed with pMCSG7 vector carring cDNA of RNase PH from *B. stearothermophilus* and grown at 37°C in TB media until an OD₆₀₀ of 1.2 was reached. Expression of protein was induced with 0.4 mM IPTG followed by growth at 20°C overnight. After induction, cells were spun and frozen at -80°C. The cell lysate was spun and the supernatant was subjected to DEAE-cellulose anion exchange chromatography and subsequent affinity chromatography on a nickel HiTrap column.

The His tag at the N-terminal end of purified RNase PH was removed using TEV protease. Subsequent removal of the TEV protease was performed on an Ni HiTrap column. The protein was dialysed against a buffer containing 10 mM HEPES, pH 7.5, with 0.5 M NaCl and concentrated to 10 mg/ml. The final yield was 24 mg of pure protein per 1L of culture.

Crystals of RNase PH were obtained by the hanging drop vapor diffusion method at room temperature. The crystals grew with different habits. The best crystallization conditions were as follow. Form I: 2μ l of protein solution at 10 mg/ml were mixed with 2μ l of the reservoir solution containing 0.1 M sodium acetate, pH 4.6, 6% w/v PEG6000, 1.5M NaCl; form II: 2μ l of protein solution at 5 mg/ml were mixed with 2μ l of the reservoir solution containing 0.2 M calcium acetate, 0.1 M HEPES, pH7.5, 12% v/v PEG3350.

Crystals of form I appeared after 1 day and reached maximum dimensions of $0.05 \times 0.10 \times 0.35$ mm within 7 days. Crystals of form II appeared after 2 days and reached maximum dimensions of $0.05 \times 0.10 \times 0.10$ mm within 3 days.

For both crystal forms, diffraction data were collected at 100 K using synchrotron radiation (MAX-lab Lund, Sweden, beamline I711). Diffraction data for crystal form I extended to 2.2 Å. The crystals are monoclinic, space group P2₁ with a = 75.7, b = 93.9, c = 138.6 Å, β = 95.6°, and contain six protein molecules in the asymmetric unit. Diffraction data for crystal form II extended to 3.0 Å. The crystals are trigonal, space group P312 with a = 93.0 Å, c = 104.7 Å, and contain two protein molecules in the asymmetric unit.

STRUKTURA KRYSTALICZNA I CZĄSTECZKOWA POCHODNYCH PIRYDO[1,2-C]PIRYMIDYNY NOWYCH LIGANDÓW RECEPTORA 5-HT_{1A}

Irena Wolska

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, Zakład Krystalografii ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Badania strukturalne potencjalnych ligandów określonych receptorów są ważnym etapem w procesie projektowania nowych, skutecznych i bezpiecznych leków. Poszukiwanie nowych ligandów receptora 5-HT_{1A} ma na celu otrzymanie nowych związków działających przeciwlękowo.

W lecznictwie jako leki o działaniu przeciwlękowym szeroko stosowane są Buspiron i Tandospiron, będące częściowymi agonistami receptora 5- HT_{1A} . Wiele ligandów tego receptora wykazuje wysokie powinowactwo do niego, ale niestety niską selektywność. Poszukując nowych ligandów, analogów Buspironu, o wyższej selektywności zsyntezowano grupę pochodnych pirydo[1,2-c]pirymidyny o ogólnym wzorze:



Ponieważ ważnym etapem w określeniu parametrów istotnych dla oddziaływania ligand-receptor jest poznanie struktury nowych potencjalnych ligandów, w prezentowanym komunikacie przedstawione są wyniki badań nad strukturą krystaliczną i cząsteczkową dwóch pochodnych:

(1) 4-(4-Fluorofenylo)-2[4-[4-(3-trifluorometylofenylo)-1-piperazynylo]butylo]-2H-pirydo[1,2-c]pirymidyno-1,3-dionu R=H, R'=F, Ar=3-trifluorometylofenyl

(2) 4-(2-Metylofenylo)-2[4-[4-(2-chlorofenylo)-1-piperazynylo]-butylo]-2H-pirydo[1,2-c]pirymidyno-1,3-dionu R=CH₃, R'=H, Ar=2-chlorofenyl

Związki otrzymano w Zakładzie Technologii Środków Leczniczych Wydziału Farmacji Akademii Medycznej w Warszawie

STRUKTURA KOMPLEKSU BIS(6,6'-DIMETYLOSULFANYLO-2,2'-BIPIRYDYLO)-SZEŚCIOFLUOROFOSFINO MIEDZI(I)

<u>Waldemar Wysocki</u>¹, Danuta Branowska¹, Andrzej Rykowski¹, Zbigniew Karczmarzyk¹ i Zofia Urbańczyk-Lipkowska²

¹Instytut Chemii, Akademia Podlaska, ul. 3-go Maja 54, 08-110 Siedlce ²Instytut Chemii Organicznej, Polska Akademia Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 02-093 Warszawa

2,2'-bipirydyna jest jednym z bardziej znanych układów heteroaromatycznych. Znajduje szerokie zastosowanie w chemii analitycznej, supra- i makromolekularnej oraz nanotechnologii [1]. Jest również składnikiem związków naturalnych *caerulomyciny* i *collismyciny* wykazujących aktywność biologiczną [2]. Podstawione 2,2'-bipirydyny posiadają właściwości kompleksotwórcze a ich atrakcyjność jest wynikiem obecności w strukturze donorowych atomów azotu.

Ostatnio przedstawiliśmy wygodną metodę syntezy 6,6'-dipodstawionych 2,2'bipirydyn wykorzystującą reakcję Diesla-Aldera 5,5'-bi-1,2,4-triazyn z bicyklo[2,2,1]hepta-2,5-dienem [3]. Do tej pory w literaturze brak jest doniesień dotyczących właściwości kompleksotwórczych 6,6'-dimetylosulfanylo-2,2'-bipirydyny. W prezentowanym komunikacie przedstawiamy syntezę i strukturę molekularną tytułowego kompleksu miedzi (I).



Dane krystalograficzne: $C_{24}H_{24}N_4S_4CuPF_6$, $M_r = 705.22$, układ jednoskośny, $P2_{1}/c$. a = 10.1639(9),b = 15.0684(8),c = 18.7741(14) Å, $\beta = 90.747(7)^{\circ}$, V = 2875.0(4)Å³, Z = 4, $D_x = 1.629 \text{ gcm}^{-3}$, $\mu = 4.881 \text{ mm}^{-1}$, CuK α , $\lambda = 1.54178$ Å, T = 293 K, R = 0.0584 dla 5574 refleksów.

Literatura

- [1] R. Ziessel, Coord. Chem. Rev., 171 (1998) 331.
- [2] M. Stadle, F. Bauch, T. Henkel, T. Muhlbauer, A. Muller, H. Spaltmann, R. Weber, Arch. Pharm., 333 (2001) 143.
- [3] D. Branowska, Molecules, 10 (2005) 274.

SYNTEZA I STRUKTURA ANULOWANYCH SOLI 2,2'-BIPIRYDYNIOWYCH

<u>Waldemar Wysocki</u>¹, Danuta Branowska¹, Andrzej Rykowski¹, Zbigniew Karczmarzyk¹ i Zofia Urbańczyk-Lipkowska²

¹Instytut Chemii, Akademia Podlaska, ul. 3-go Maja 54, 08-110 Siedlce ²Instytut Chemii Organicznej, Polska Akademia Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 02-093 Warszawa

Czwartorzędowe sole 2,2'-bipirydyniowe takie jak diquat i paraquat wykazują właściwości herbicydowe i znajdują zastosowanie w chemii nieorganicznej [1,2]. Związki te otrzymuje się w reakcji 2,2'-bipirydyny z 1,2- lub 1,3-dihalogenkami alkili.

W prezentowanym komunikacie przedstawiamy syntezę i strukturę dwóch nowych soli pirydyniowych: 2,2',3,3'-tertahydro-5,5'-bitiazolo[3,2-a]pirydyny (1) i 3,3',4,4'-tetrahydro-2H,2H'-6,6'-bipirydo[2,1-b]1,3-tiaziny (2) powstałych w reakcji 6,6'-bis(metylosulfanylo)-2,2'-bipirydyny z 1,2-dibromoetanem i 1,3-dibromopropanem.



Dane krystalograficzne (1): C₁₄H₁₄N₂S₂Br₂, M_r = 434.21, układ jednoskośny, P2₁/n, a = 13.2170(5), b = 7.1624(3), c = 16.5787(9) Å, β = 96.945(4)°, V = 1557.91(12) Å³, Z = 4, D_x = 1.851 gcm⁻³, μ = 9.026 mm⁻¹, CuKα, λ = 1.54178 Å, T = 293 K, R = 0.0496 dla 3140 refleksów.

Dane krystalograficzne (2): C₁₄H₁₄N₂S₂Br₂, M_r = 460.25, układ jednoskośny, P2₁/n, a = 14.1037(10), b = 7.4756(6), c = 16.7277(14) Å, β = 96.961(6)°, V = 1750.7(2) Å³, Z = 4, D_x = 1.746 gcm⁻³, μ = 8.073 mm⁻¹, CuKα, λ = 1.54178 Å, T = 293 K, R = 0.0506 dla 3570 refleksów.

Literatura

- [1] L. A. Summers, The bipyridinium herbicides, Academic Press, (1980).
- [2] P. J. Steel, Adv. Heterocycl. Chem., 67 (1997) 1.
- [3] D. Branowska, A. Rykowski, Tetrahedron Lett., (2005), wysłana do druku.

PHASE TRANSITIONS MECHANISM AND DISTORTION OF SbCl₆ OCTAHEDRA IN BIS(N-BUTYLAMONIUM) PENTACHLOROANTIMONATE(III) (C₄H₉NH₃)₂SbCl₅

Bartosz Zarychta and Jacek Zaleski

Institute of Chemistry, University of Opole, Oleska 48, 45-052 Opole, Poland

Alkylamonium halogenoantymonates(III) and bismuthates (III) of the general formula $R_a M_b X_{3b+a}$ (where R is an organic cation ; $M = Sb^{+3}$ or Bi^{+3} and X = Cl, Br or I atom) are very interesting group of compounds due to their ferroelectric and ferroelastic properties [1-3]. Those are connected with a presence of a sequence of phase transitions, caused by rotational motions of cations, displayed with increasing or decreasing temperature [4]. On decreasing temperature molecular motions of cations are usually frozen. This may lead to one or more phase transitions. It has been assumed that the mechanisms of the phase transitions are complex, because the dynamics of both sublattices, anonic and cationic, may be involved in it [5]. Those compounds are molecular-ionic salts with anionic sublattices composed of deformed octahedra or square pyramids isolated or connected with each other by corners, edges or faces, forming various structural geometries depending on the role of the lone electron pair on the metal ion and the size, shape and charge of alkylamonium cation [6-7]. The cations are placed in voids of an anionic lattice, and are connected to it by very extended and complex N-H...Cl and C-H...Cl hydrogen bonds network and electrostatic interactions.

Bis(n-butylamonium) pentachloroantimonate(III) was obtained in a reaction of n-butylammonium and antimony trichloride. The structure was determinated at several temperatures. Two phase transitions have been reported at 315 and 229 K [8]. The orthorhombic system was found in all phases, space groups *Ibam* at 340 K and *Pccn* below. Solution of the crystal structure below 300 K led to the same space group.

In both phases the structure consists of $[SbCl_6]^{3-}$ octahedra connected *via cis* chloride atoms forming one-dimentional $\{[SbCl_5]^{2-}\}_n$ zig-zag chains extended along the *c* direction in all temperatures. The n-butylammonium cations are located between inorganic chains, with their ammonium groups facing the oppositely charged inorganic polyanions. The organic and inorganic sublattices are connected to each other *via* a system of N-H...Cl hydrogen bonds. The phase transitions are of the order-disorder type. They are related to changes in the molecular dynamics of the n-butylammonium cations. At the high phase transition the geometry of octahedral coordination of the central Sb^{III} atom is significantly changed. Below room temperature on cooling large changes are observed in the geometry of the anionic part.

References:

- [1] R. Jakubas and L. Sobczyk, Ferroelectrics 78, 69 (1988).
- [2] R. Jakubas and L. Sobczyk, Phase Trans. 20, 163(1990).
- [3] L. Sobczyk, R. Jakubas and J. Zaleski, Polish J. Chem. 71, 265 (1997).
- [4] R. Blachnik, B. Jaschinski, H. Reuter and G. Z. Kaster, Kristallogr. 212, 874 (1997)..
- [5] A. Pietraszko, B. Bednarska–Bolek, R. Jakubas and P. Zielinski, J. Phys.: Condens. Matter 13 6471 (2001)
- [6] I. M. Vezzosi, L. P. Battaglia and A. B. Corradi, Inorg. Chim. Acta 89, 151 (1984).
- [7] G. Bator, Th. Zeegers-Huyskens, R. Jakubas and J. Zaleski J. Mol. Struct. 570 61 (2001).
- [8] P. Ciapała, R. Jakubas, G. Bator, J. Zaleski, A. Pietraszko, M. Drozd and J. Baran, J. Phys. Condesns. Matter 9, 627 (1997).

CHARGE DENSITY AND TOPOLOGICAL PROPERTIES OF SELECTED AROMATIC NITRAMINES

B. Zarychta^a, Z. Daszkiewicz^a, C. Jelsch^b, C. Lecomte^b and J. Zaleski^a

^aDepartment of Chemistry, University of Opole, ul. Oleska 48, 45-052 Opole. ^bLaboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques, CNRS UMR 7036, Université H. Poincaré, BP 239, 54506 Vandœuvre-les-Nancy, Cedex, France

Our studies on the molecular structure of secondary aromatic nitramines led to two conclusions: The planar or nearly planar configuration of the nitramino group is determined by the four-centered π -orbitals system. This π -electron system is not conjugated with an aromatic sextet as indicated by large torsion angles along the *Ar-N* bonds [1-3].

Aromatic nitramines rearrange under the influence of elevated temperature or diluted mineral acids. The migration is entirely intramolecular, *i.e.* the *N*-nitro group shifts three or five atoms from its original position, still remaining bound to the aromatic residue [4]. The mechanism of the nitramine rearrangement remains still unclear. Analysis of charge density distribution in aromatic nitramines is interesting because of their interesting properties, structure – reactivity relationship and the role of an acidic catalyst. Charge density of chosen aromatic nitramines have been studied to understand those special properties. Conjugation between π -electron systems should divert the charge distribution within the *NNO*₂ group and give rise to some observable changes in its geometry and chemical properties of the nitramine [5]. The charge density distribution in *N*-phenyl-*N*-methylnitramine and 1-nitroindoline has been determined by a high-resolution *X*-ray diffraction at 90 K. Data collections have been made with a conventional *MoK*_a radiation with a *KUMA CCD* diffractometer.

In the communication will be shown results of structure determination together with a experimental charge density investigation of those compounds using the *MoPro* program [6]. Molecular geometry, crystal packing and topological properties of those compounds will also be discussed.

References:

- [1] K. Ejsmont, J. B. Kyzioł, Z. Daszkiewicz & M. Bujak, Acta Cryst. C54, 672 (1998).
- [2] Z. Daszkiewicz, J. Kyzioł, W. W. Preżdo and J. Zaleski. J. Mol. Struct. 553, 9 (2000).
- [3] J. Zaleski, Z. Daszkiewicz and J. Kyzioł. Acta Cryst C55, 691 (1999).
- [4] Z. Daszkiewicz, J. Zaleski, E. M. Nowakowska & J. B. Kyziol, Pol. J. Chem. 76, 1113 (2002).
- [5] R. Anulewicz, T. M. Krygowski, R. Gawinecki & D. Rasała, J. Phys. Org. Chem. 6, 257 (1993).
- [6] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte & C. Lecomte, J. Appl. Cryst. 38, 38 (2005).

DO AMIDE GROUPS FORM HYDROGEN BONDS AMONG ONLY THEMSELVES?

Michal Zieliński^{a)}, Andrzej Fuziński^{b)}, Marek L. Główka^{b)}

^{*a*)}University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada, ^{*b*)}Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź,

Lately we have determined the X-ray structures of two very similar compounds showing antibacterial activity and comprising acetanilide fragment. In fact, the two compounds are isomorphous. The space group is P-1 and the unit cell is: a=9.134, b=10.754, c=12.300 Å, α =77.95, β =79.03 and γ =77.64° for the morpholine and 10.476, 10.775, 12.278 Å, 76.69, 74.25 and 66.01°, respectively for the piperidine relative.



A common conviction is that amide groups readily form strong hydrogen bonds among themselves as exemplified by proteins and peptides in typical α -helices and β -sheets. Therefore we were surprised that we have not found any amide…amide hydrogen bonds in the studied structures.

We suppose that due to their branched build access to the amide group is difficult, both for a potential donor as well as for an acceptor. As a result, a number of intramolecular hydrogen contacts are observed instead, including N-H…Cl(35), N-H…N(2), C-H…O(32), C-H…S(30), C-H…N(42).



A search through the Cambridge Structural Database has shown that of 224 acetanilides unsubstituted at *orto* positions almost half do not form amide…amide hydrogen bonds and of 16 structures having Cl (or Me) in <u>one</u> *ortho* position (i.e. the same environment of the amide group as in the compounds studied) as much as 10 lack amide…amide hydrogen bonds.

TWO DIMENSIONAL STRUCTURE COPPER(II) POLYMERS: Cu(PYRIDINE-2-CARBOXYLATE)Cl AND Cu(QUINOLINE-2-CARBOXYLATE)Cl

Bogumiła Żurowska, Jerzy Mroziński and Zbigniew Ciunik

Faculty of Chemistry, University of Wroclaw, 50-383 Wroclaw, Poland

The crystal structure of copper(II) compounds with pyridine-2-carboxylate (2-pic) and quinoline-2-carboxylate (2-qic) of formula Cu(2-pic)Cl and Cu(2-qic)Cl, respectively were determined.

The crystal structure of Cu(2-pic)Cl revealed two-dimensional polymer. The framework of the structure is a 16-membering $(-O-C-O-Cu)_4$ ring involving carboxylate group in the *syn-anti* conformation (The Cu...Cu distance of 4.490(2) Å). Each copper ion of an individual tetrameric ring is connected to each other through dichlorobridge (Cu...Cu distance of 3.594(2) Å). The local CuNO₂Cl₂ chromophore involves a very distorted five-coordinate stereochemistry intermediate between two idealized geometries, namely trigonal-bipyramid and square-based pyramid.



The crystal structure of Cu(2-qic)Cl consists copper(II) ions with different chromophore: four-coordinated in a square-planar geometry and five-coordinated in the environment between a square-pyramidal and trigonal-bipyramidal. The copper ions sequentially bridged by the carboxylate groups in the *syn-anti* conformation, to form infinite a one-dimensional zigzag chain with two alternating non-equivalent copper(II) chromophores. The chlorine atom acts as single chloro-bridge link of an adjacent chain forming a two-dimensional (2D) sheet structure.

DIMORPHIC FORMS OF BIS(PYRIDINE-2-CARBOXYLATE) COPPER(II) COMPOUND

<u>B. Żurowska^a</u>, J. Mroziński^a, Z. Ciunik^a and J. Ochocki^b

^aFaculty of Chemistry, University of Wroclaw, 50383 Wroclaw, Poland ^bDepartment of Bioinorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy, Medical University, 90-151 Lodz, Poland

The crystal and molecular structure of a blue-violet (1) and violet forms (2) copper(II) compound of the same formula $Cu(2-pic)_2$, (2-pic = pyridine-2-carboxylate ion) was determined.



The structure **1** consists of copper atoms lying on the centre of symmetry, *trans* square-planar coordinated via two pyridine nitrogens and carboxylate oxygens of two picolinate anions. The weak bonding interaction between copper atoms of one plane and second carboxylate oxygens of neighbouring planes completes coordination to a very tetragonally distorted octahedron. This intermolecular interaction with copper-copper distance of 5.163 Å is weak, but to permit define the structure as a one-dimensional chain structure with double carboxylate bridge.

The structure **2** consists of mononuclear units in which the copper atom lies at the centre of symmetry. The 2-pic ligand acts as a chelating didentate ligand coordinating through a pyridine nitrogen and carboxylate oxygen atoms. The second carboxylate oxygen atom is not involved in the coordination to the metal ion. The copper atom has a *trans* square-planar configuration The crystal packing is mainly due to short stacking (3.27 Å) interactions between pyridine rings belonging to different molecules giving rise to a mono-dimensional polymeric network arrangement, resulting a Cu-Cu contacts of 3.6975(7) Å. The both compounds appear to be a polimorphic form of identical stoichiometries Cu(pyridine-2-carboxylate)₂ having different Cu(II) chromophore.

LATTICE PARAMETERS OF hBN IN THE LOW TEMPERATURE RANGE

<u>R. Minikayev</u>¹, W. Paszkowicz¹, P. Piszora² M. Knapp³ and C. Bähtz³

 ¹Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotnikow 32/46, PL-02668 Warsaw, Poland
 ²Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, ul. Grunwaldzka 6, PL-60780 Poznań, Poland
 ³Institute for Materials Science, Darmstadt University of Technology, Petersenstr. 23, D-64287 Darmstadt, Germany

The most common structural modifications of boron nitride are hBN (hexagonal polymorph with a structure related to that of graphite) and cBN (cubic polymorph with a zinc-blende structure). Properties of hBN are highly anisotropic in lattice parameters a decrease with rising teperature while the prameter c increases. A recent study of hBN [1] was based on data for selected X-ray reflections, therefore the precision of the data obtained was limited. Thermal contraction of thermal expansion of hBN in the basal plane is extremely weak, therefore precise determination of lattice parameters dependence on temperature is a challenge for experimentalists. In the present study, lattice parameters of hBN are determined using full X-ray diffraction patterns.

Structure refinement of new low-temperature data was undertaken using the Rietveld method with the aim of calculation of structural parameters in the temperature range from 10 K up to room temperature. The measurements were carried out at a powder diffractometer at the B2 beamline at Hasylab/DESY (Hamburg). A helium-closed-cycle cryostat with rotating capillary was applied. The instrumental parallel-beam set-up includes a double Ge(111) monochromator, and a curved on-site readable imaging-plate detector. Silicon diode temperature sensor and a PID Controller were used for the temperature control (accuracy of 1 K). The wavelength was calibrated *in situ*, using the diamond standard (advantages of such calibration method have been described in Ref. [2]). Fine powder of the studied material mixed with the standard was sealed in a thin-wall capillary. Lattice parameters were refined using the Fullprof program. Elimination of systematic errors permits to consider practical applications of the obtained variations, such as using the hBN powder for temperature calibration in the low temperature region.

Acknowledgments: This work was partially supported by the State Committee for Scientific Research (Republic of Poland) (Grant No72/E-67/SPB/5.PR UE/DZ 27/2003-2005) and by G1MA-CI-2002-4017 (CEPHEUS) of the European Commission.

References

- [1] W. Paszkowicz, J.B. Pełka, M. Knapp, T. Szyszko, S. Podsiadło, Appl. Phys. A, 75 (2002) 431.
- [2] W. Paszkowicz, M. Knapp, C. Bähtz, R. Minikayev, P. Piszora, J.Z. Jiang, R. Bacewicz, J. Alloys Compd., 382 (2004) 107.

* minik@ifpan.edu.pl

PRZEMIANY FAZOWE W STOPOWANYCH POWŁOKACH TiO₂

Agata Dudek, Zygmunt Nitkiewicz

Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska, ul. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

Proces stopowania jest jednym ze sposobów lokalnej modyfikacji powierzchni poprzez dodawanie, zazwyczaj niewielkich ilości, wzbogacającego pierwiastka do materiału podłoża. Warstwa wierzchnia uzyskana w wyniku takiego procesu powstaje poprzez odpowiednią kombinację dodawanej substancji oraz parametrów procesu stopowania [1-4].

Duże zainteresowanie metodą stopowania należy tłumaczyć jej konkurencyjnością w stosunku do konwencjonalnych obróbek cieplnych i cieplnochemicznych. Proces stopowania realizowany jest najczęściej za pomocą wysokoenergetycznych źródeł ciepła takich jak: laser, wiązka elektronowa czy plazma. Po przetopieniu powierzchni materiału łącznie z nałożoną na nią powłoką tworzy się warstwa o całkowicie odmiennej strukturze, składzie chemicznym i własnościach.

Materiał do badań stanowiła stal niskostopowa stosowana do ulepszania cieplengo 40Cr4, którą metoda natrysku plazmowego pokryto $100\mu m$ powłoką ceramiczną TiO₂, a następnie przetopiono wykorzystując do tego celu aparat spawalniczy TIG.

Celem badań było określenie ewnetualnych zmian fazowych w powłoce ceramicznej po natryskiwaniu plazmowym i w warstwie stopowanej.

Identyfikacji dokonano przy pomocy rentgenowskiej analizy jakościowej, wykorzystując aparat rentgenowski SEIFERT XRD-3003 oraz promieniowanie $\lambda_{CoK\alpha}=1,802$ A.

Wyniki badań zaprezentowano w postaci dyfraktogramów rentgenowskich rys.1.2.



Rys.1. Dyfraktogram powłoki natryskiwanej



Rys. 2. Dyfraktogram powłoki przetopionej

Wyniki analizy fazowej wykazały w natryskiwanej powłoce dwie odmiany polimorficzne tlenku tytanu: odmianę Rutyl o sieci tetragonalnej i następujących parametrach komórki a=b=4.593 A, c=2.959, $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$, oraz odmianę Anatas o sieci tetragonalnej i parametrach komórki a=b=3.785 A, c=9.514, $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$.

Przeprowadzony proces stopowania powierzchni doprowadził do przetopienia nałożonej powłoki wraz z podłożem

Skład fazowy warstwy wierzchniej po przetopieniu jej wiązką plazmową doprowadził do pojawienia się pików od podłoża Fe α oraz do redukacji jednej odmiany polimorficznej.

Literatura:

[1] Z.Nitkiewicz, Wykorzytsanie łukowych źródeł plazmy w Inż. Pow., Wyd.PCz. Cz-wa, (2001)

[2] L.M.Gourd, Podstawy technologii spawalniczych, WNT, Warszawa, (1997)

[3] A.Dudek, Z.Nitkiewicz, Acta Metallurgia Slovaca, 8, (2002) 339

[4] A.Dudek, Z.Nitkiewicz, Nowe Tech. i Osiągnięcia w Metal. i Inż. Mat., 2 (2005) 584

Pracę zrealizowano w ramach grantu 3T08C06226

TECHNOLOGIA OTRZYMYWANIA POLIKRYSTALICZNEGO MgB₂ PRZY UŻYCIU TECHNIKI *PIT*

Natalia Orlińska, Zygmunt Wokulski

Zakład Krystalografii, Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice; e-mail: wokulski@us.edu.pl

Prezentowana praca ma na celu omówienie techniki *Powder In Tube* (PIT) otrzymywania polikrystalicznego dwuborku magnezu (MgB₂) w postaci jedno- lub wielowłóknowych taśm i drutów.

Informacja o tym, że MgB₂ jest nadprzewodnikiem poraz pierwszy została podana przez Akimitsu [1] w 2001 r. Przeprowadzone badania na tym materiale ujawniły, że ten prosty międzymetaliczny związek charakteryzuje się wysoką temperaturą krytyczną $T_c \approx 39$ K oraz dużymi krytycznymi gęstościami prądu J_c(4.2K, 0T)=10⁷A/cm². Wymienione charakterystyki MgB₂ stały się stałą inspiracją do poszukiwania możliwości jego praktycznego zastosowania.

W chwili obecnej obserwuje się znaczny wysiłek badawczy, skierowany na otrzymywanie polikrystalicznego MgB₂ w postaci taśm i drutów. Pierwsze próby otrzymania MgB₂ w postaci drutów zostały przeprowadzone przez P. C. Confielda i in. [2]. Z analizy danych literaturowych wynika, że najbardziej obiecującym sposobem otrzymywania MgB₂ w postaci jedno- lub wielowłóknowych taśm i drutów jest technika PIT [3]. Technika ta może być realizowana przy pomocy dwóch procesów: procesu *insitu*, w którym jako substratów używa się mieszaniny poszczególnych składników wchodzących w skład związku MgB₂, tj. mieszaniny proszku Mg i proszku B lub procesu *ex-situ*, który polega na rekrystalizacji MgB₂ lub mieszaniny MgB₂+(Mg+2B). Niezależnie od wyboru procesu w technice PIT konieczne jest użycie metalowych pojemników w których umieszczany jest materiał wyjściowy. Pojemniki takie z materiałem wyjściowym w dalszej kolejności poddawane są obróbce cieplnomechanicznej.

Z dotychczasowej analizy literatury wynika, że jakość otrzymywanych taśm i drutów MgB_2 zależy w dużym stopniu od rodzaju procesu ich otrzymywania. Dlatego nieustannie prowadzone są modyfikacje techniki PIT, których końcowym celem jest otrzymanie taśm i drutów charakteryzujących się wysokimi wartościami T_c i J_c .

Autorzy tej prezentacji przedstawiają nowe podejście w otrzymywaniu techniką PIT drutów polikrystalicznego MgB₂. Istotą tego podejścia jest konsolidacja proszku MgB₂ metodą prasowania wybuchowego [4]. Oczekujemy, że tak skonsolidowany MgB₂ będzie charakteryzować się wysokimi wartościami J_c .

Literatura

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, Nature, 410 (2001) 63.
- [2] P. C. Confield, D. K. Finnemore, S. L. Bud'ko, J. E. Ostenson, G. Lapertot, Phys. Rev. Lett., 86 (2001) 2423.
- [3] R. Flükiger, H. L. Suo, N. Musolino, C. Beneduce, P. Toulemonde, P. Lezza, *Physica C*, 385 (2003) 286.
- [4] . E. Szewczak, J. Paszula, A.V. Leonov, H. Matyja, Materials Science and Engineering A, 226-228 (1997) 115.

INFLUENCE OF DISORDER ON THE DIFFRACTION PATTERN

Dariusz Orzechowski and Janusz Wolny

Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, al. Mickiewicza 30, 30-059 Krakow, POLAND

The diffraction pattern of any structure can be obtained by the Fourier transformation of its atomic positions. Classical crystallographic approach, however is based on the concept of unit cell and reciprocal lattice, therefore its validity is constrained to the analysis of perfectly periodic crystals. If a given structure is not of this type, the unit cell doesn't exist and this approach fails. It has been shown [1] that diffraction pattern of such structures may be correctly described in the average unit cell approach based on the reference lattice concept. In this approach periodicity of real structure is not important, nevertheless when it holds, the average unit cell is fully equivalent to the classic unit cell. It is possible to construct probability distributions of positions of atoms (nodes) relative to the unit cell and then calculate Fourier transformation to get so-called envelope function correctly describing intensities for certain well-defined scattering vectors.

The diffraction pattern of perfect crystals consists of Bragg peaks corresponding to the points of the appropriate reciprocal lattice. Unfortunately, for all non-periodic even well-defined structures the classic crystallographic concepts of unit cell and reciprocal lattice are nearly useless. Although the diffraction pattern of perfect quasicrystals also consists of Bragg peaks, the reciprocal lattice of such structure does not exist. As an example, in this work Fibonacci chain and its modifications has been investigated.

The diffraction pattern of Fibonacci chain consists of main peaks and series of satellite peaks. We can construct the average unit cell of the length *a* equal to the average distance between nodes (given by $a=1+1/\tau^2 \approx 1.382$) and obtain probability distribution P(u) in such average unit cell, where *u* is the shortest distance between positions of nodes of Fibonacci chain and nodes of the periodic reference lattice with period equal to *a*. Fourier transformation of such probability distribution gives an envelope function which shows correct intensities of all main reflections. By creating separate average unit cell of the bigger length $b = a \cdot \tau$ and appropriate P(v) distributions we are able to describe correctly also intensities of all satellite peaks. In the (u,v) parameter space probability distribution P(u,v) proves to be only one line with the constant value on it and zero elsewhere.

Exactly the same reasoning can be used to describe disordered structures. For example, the perfect Fibonacci chain nodes positions F_n (where *n* is a node number) can be perturbed by adding to them a random shift ε of the Gaussian distribution with the standard deviation σ . So, the new position of the *n*-th node can be written as follows: $f_n = F_n + \varepsilon$. Small sigma parameter (relative to the length of the average unit cell) in periodic systems leads to the well-known Debye-Waller factor describing the thermal motions of the atoms.

The scope of this work was to observe the influence of the ε . value on the diffraction pattern. Changes in the P(u,v) distributions as a function of the σ parameter also has been investigated. The fact that there are two well-defined extreme cases: for $\sigma = 0$ we have just pure Fibonacci chain (i.e. perfect one-dimensional quasicrystal) and for $\sigma \rightarrow \infty$ the structure becomes completely random, proved to be very helpful and allowed to control validity of calculations. One can observe two distinct parts of the diffraction patterns: first consists of quite sharp Bragg peaks (the width of these peaks reduces as the cluster size grows) and amorphous part which is constant if intensities are scaled by N and not N^2 as usual. For large N Bragg peaks vanish and become part of amorphous diffraction pattern.

In this model for the first time a smooth transition from perfect quasicrystal to the amorphous state has been observed. In such a simple model one can easily investigate the behaviour of the diffraction pattern depending on such things as a cluster size and its dispersion and parameter α simulating vanishing correlations of atomic positions with regard to the perfect quasicrystalline structure. All dependencies can be handled in simple way by means of probability distribution P(u,v) and its projections onto certain directions. Given probability distributions one can quickly perform all appropriate calculations in the average unit cell method and this way one can describe transition from quasicrystalline to amorphous state in consistent and well-defined way.

References

J. Wolny, The reference lattice concept and its application to the analysis of diffraction patterns, *Philosophical Magazine*, A77, (1998), 395-412
 M. Senechal, Quasicrystals and geometry, *University Press Cambridge*, (1995)

CONVERGENCE OF A GENETIC ALGORITHM APPLIED TO POWDER-PATTERN SOLVING

W. Paszkowicz

Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warsaw, Poland, e-mail: paszk@ifpan.edu.pl

Genetic algorithms (GAs) are a powerful global-optimisation tool applicable to solving tasks of high complexity in science, industry, medicine, communication *etc*. Such methods aim to find (or to approach) a global minimum or at least a satisfactory solution in a large space characterised by a complex shape and many extremes. They are used for solving problems which cannot be successfully treated neither in an analytical way nor by using *hill-climbing* search routines. The basic idea of GAs consists in a stochastic strategy which mimics the evolution of living organisms. A classical GA is efficient in exploration of large spaces but the accuracy in finding the minimum position is moderate. Adding a (deterministic) local search at a certain stage of calculations is known to improve the optimisation results. Global optimisation methods based on the genetic approach are used for solving static as well as dynamic problems. They are helpful in difficult optimisation tasks in various domains of science, technology, medicine *etc.*, where the local methods are useless.

The concept of GAs follows the old idea of solving difficult scientific and technical problems by learning from Nature [1,2]. The genetic computation proceeds in the space of variables. It mimics the evolution of living organisms represented by *individuals* (points in this space). These individuals form a population (their number is usually constant). Typically, an individual represents a trial solution of the problem. In the beginning, an initial population is generated. Next generations are successively created using simplified principles of (Darwinian) evolution. The calculation is terminated according to a stop condition such as predetermined fixed number of generations or a specific convergence criterion. The basic genetic operators used in formation of each new population include *selection*, *crossover* and *mutation*. For the given optimisation task, a task-specific fitness function describing the population-member quality must be defined together with the variable ranges and other problem-specific constraints.

Genetic algorithms usually exploit the mentioned operators and include elitism to prevent the already found "optimal" solution from extinction. The selection operator ascertains a greater chance to pass the "good" genes to next generations for better-adapted individuals. It determines which individuals are chosen for crossover, while the crossover operator determines how the bits are exchanged between the individuals. Selection is done on the basis of fitness values. A part of individuals is transferred to next generations without crossover. Mutation operator typically consists of flipping a single bit with a small probability called mutation rate, *m*. If the number of generations is large enough, using this operator ascertains that virtually the whole variable space is explored.

Applications of GAs in crystallography started about ten years ago. The GAs are used, *e.g.*, for solving structures, for protein structure prediction, for molecular design, in indexing crystal faces and powder pattern indexing, for surface reconstruction, simulation of reflectivity data, control of growth of thin layers grown by molecular-beam epitaxy, and for protein folding analysis. The indexing task is characterised by complex shape of the objective function: the shape exhibits many narrow local minima which are difficult to locate using traditional computing methods.

One of questions in solving problems using the GAs is how large must be the values of algorithm parameters to ascertain the optimum convergence conditions. Frequently, arbitrary values are applied. In some approaches, they are permitted to be optimised during the calculations. One of basic parameters is the mutation rate, m. Usually, its values chosen for various tasks range from 0.5 to 5%. The present considerations are illustrated by an example of indexing task for LiCu₂O₂ diffraction pattern [3] treated by a modified GA. The applied algorithm is a binary-coded GA based on a calculation scheme extended by88 introduction of a quadratic self-learning (SL) operator [4,5] performing a partial local search for randomly selected representatives of the population. This operator is aimed as a minor deterministic contribution to the genetic search. Analysis of con-



Figure 1. Probability of successful convergence before 2×10^4 (a), 3×10^4 (b), 6×10^4 (c) and 10^5 (d) function calls, plotted as a function of effective mutation rate. The distribution represents an average over the learning rates 0 to 20. The short and long arrow arrows indicate the optimum m_{eff} values 1.8 and 3.7 found for the condition of conver-

vergence of the algorithm for several hundreds of runs permits to understand the influence of effective mutation rate (averaged over the population members) on the convergence. Figure 1 shows that the maximum convergence probability in 2×10^4 calls is achieved when m_{eff} is about 1.8%. However, the probability *P* is quite low (0.21) at these conditions, but it systematically shifts through P = 0.32 (for $m_{\text{eff}} = 2.5\%$ at 3×10^4 calls) and P = 0.59 (for $m_{\text{eff}} =$ 3.5% at 6×10^4 calls) to, when permitting for 10^5 calls, the optimum m_{eff} becoming as high as 3.7% with the probability achieving a high level of P = 0.8. Extrapolating these results, one can argue that at the level of 4-5% mutation the convergence with P = 1 is expected after $\sim 1.5 \times 10^5$ calls or so. Further calculations show also, that the learning-rate parameter value at the level of several percent improves the convergence.

Crystallographic studies performed with the use of intense synchrotron radiation sources provide powder-diffraction data of particularly excellent resolution and high counting rate. Solving those coming from large, low-symmetry unit cells frequently requires a considerable computational effort. One can measure a pattern in seconds, minutes or hours, but solving it may require days; some patterns remain unsolved due to limited resolution and to computational barriers - that is why the indexing step is sometimes called a bottleneck in structure determination. Future progress is likely to be connected with development of global optimisation methods.

Acknowledgements: This work was partially supported by the State Committee for Scientific Research of Republic of Poland (Grant No72/E-67/SPB/5.PR UE/DZ 27/2003-2005) and by G1MA-CI-2002-4017 (CEPHEUS) of the European Commission.

References:

- [1] J.H. Holland, *Adaptation in natural and artificial systems* (The University of Michigan Press, Ann Arbor, MI, USA 1975).
- [2] D.E. Goldberg, Genetic algorithms in search, optimization and machine learning, (Addison-Wesley, Reading, MA, USA, 1989).
- [3] W. Paszkowicz, in preparation.
- [4] W. Paszkowicz, Mater. Sci. Forum 228-231 (1996) 19-24.
- [5] W. Paszkowicz, M. Leszczyński, Proc. 1st Polish Meeting on High-Resolution X-ray Diffractometry and Topography, Szklarska Poręba, Poland, 14-17 IX 1996 (Unipress, Warsaw 1996), pp. 199-204.

STRUKTURA CERAMIKI PLZT 10/65/35

Paweł Pacek, Krystyna Wokulska, Małgorzata Płońska(*)

Uniwersytet Śląski, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Zakład Krystalografii, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice, e-mail: wokulska@us.edu.pl, p_pacek@o2.pl (*) Uniwersytet Śląski, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Katedra Materiałoznawstwa, ul. Śnieżna 2, 41-200 Sosnowiec, e-mail: mplonska@ultra.cto.us.edu.pl

Szybki rozwój elektroniki wpłynął na intensywny rozwój nauki o materiałach, w tym także materiałów ceramicznych. Ze względu na interesujące właściwości optyczne i elektryczne, ceramiki typu $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$ (PLZT) znajdują komercjalne zastosowanie w optoelektronice i elektronice. Poniższa praca zawiera wstępne wyniki opisujące strukturę krystaliczną związku $Pb_{0.9}La_{0.1}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ uzyskanego za pomocą dwóch różnych technik zagęszczania: spiekania swobodnego (ss) oraz prasowania na gorąco (pg).

Materiał wyjściowy dla obu sposobów uzyskuje się za pomocą metody zol-żel. Jest to niskotemperaturowa metoda syntezy proszków, w której produkty uzyskuje się na drodze hydrolizy i kondesacji koloidalnego roztworu zolowo-żelowego prekursorów. Otrzymany w ten sposób materiał zagęszcza się za pomocą spiekania swobodnego lub spiekania metodą prasowania na gorąco [1].

Skład chemiczny próbek został sprawdzony przy pomocy metody EDS i wykazał zgodność z założeniami.

Badania strukturalne wykonane zostały na rentgenowskim dyfraktometrze polikrystalicznym firmy Phillips z lampą Cu i monochromatorem grafitowym. Próbki mierzono w temperaturze pokojowej w zakresie kątowym $2\Theta \ 20^{\circ} - 102^{\circ}$, krokiem $\Delta 2\Theta = 0.02^{\circ}$ i czasem pomiaru t_p = 4s/krok. Obróbka danych wykonana została przy wykorzystaniu programu X'Pert HighScore oraz FullProf 2000.

Analizę jakościową przeprowadzono przy wykorzystaniu programu X'Pert HighScore. Na jej podstawie zostało stwierdzone, że obydwie próbki są jednofazowe i w pod względem składu chemicznego zgodne ze wzorcem.

Próba zidentyfikowania struktury krystalicznej na podstawie bazy ICDD napotkała na trudności. Według wzorca w niej zawartego badane próbki powinny krystalizować w układzie regularnym [3]. Istnienie dwóch refleksów (002, 200) w okolicach kąta $2\Theta \approx 44.5^{\circ}$ (rys.1, rys.2) wyklucza taką możliwość. Dlatego na podstawie układu fazowego dla ceramik PLZT [2] założono występowanie układu tetragonalnego. Uzyskane w trybie Profile Matching parametry sieciowe dla badanych związków pokazano w tab.1.

Porównując obydwa uzyskane dyfraktogramy widać różnice w intensywnościach oraz w położeniach pików dyfrakcyjnych przy takim samym ich rozmieszczeniu. Wynika z tego, że próbki różnią się komórkami elementarnymi przy zachowaniu tej samej struktury krystalicznej. Efekt ten prawdopodobnie powodowany jest różnymi technikami wytwarzania próbek.

Tab1.	Wartości	stałych	ceramik	PLZT	10/65/35.
-------	----------	---------	---------	------	-----------

Otrzymanie	Układ	a(Å)	b(Å)	c(Å)
Spiek swobodny	tetragonalny	4.0616 ± 0.0003	4.0616 ± 0.0003	$4,\!0961 \pm 0.0005$
Gorące prasowanie	tetragonalny	4.0468 ± 0.0003	4.0468 ± 0.0003	4.0805 ± 0.0007



Kontynuując badania wykonane zostaną dokładniejsze pomiary parametrów stałych sieciowych przy wykorzystaniu metody Rietvelda, co pozwoli na sprecyzowanie otrzymanych parametrów sieciowych oraz pozwoli na ustalenie rozmieszczenia atomów w komórce elementarnej. W celu wykazania zależności pomiędzy strukturą a metodami wytwarzania ceramik zostaną wykonane i scharakteryzowane kolejne próbki.

Literatura

- [1] M.Płońska, D.Czekaj, Z.Surowiak, Materials Science, 21, 431 (2003).
- [2] Hertling G.H.; Land C.E., J. Am. Ceram. Soc. 54, 1 (1971).
- [3] ICDD-reference code: 00-046-0336.

X-RAY SCATTERING ON AMORPHOUS ALUMINA OXIDE MEMBRANES WITH HEXAGONALLY ARRANGED PORES

<u>J.B. Pełka</u>¹, J. Domagała¹, P. Dłużewski¹, R. Minikayev¹, E. Dynowska¹, M. Aleszkiewicz¹, O.H. Seeck², M. Brust³, Z. Wang³ and R. Sobierajski⁴

 ¹Institute of Physics, Polish Academy of Sciences,
 Al. Lotników 32/46, 02-668 Warsaw, Poland, e-mail: <u>pelkay@ifpan.edu.pl</u>
 ²Forschungszentrum Jűlich, IFF 8, 52425 Jűlich, Germany
 ³Department of Chemistry, University of Liverpool, Liverpool L 69 7ZD, UK
 ⁴Warsaw University of Technology, Department of Physics, Pl. Politechniki 1, 00-661 Warsaw, Poland

Mesoporous amorphous aluminum oxide (AAO) membranes constitute an important material for the masks and templates in nanotechnology and biological research. They are applied in fabrication of nanoparticles, nanowires, nanotubes, dots and pillars on various substrates. In bioscience the membranes serve as templates for bioplatform applications, like protein gating, biosensig and combining of biomolecules with inorganic nanostructures for various purposes.



Fig. 1. Left: AFM image of 10 x 10 μ m² empty membrane surface. Right: a comparison of the calculated 2D FFT calculated from the central AFM pattern with X-ray intensity distribution map (Phillips X-pert) close to the membrane "zero" position (surface perpendicular to beam = pore axes parallel to beam). Notice the 2nd order weak doubled ring in the ecalculated pattern and the broadening of the 2nd order experimental peaks. With membrane tilted from the zero position, these peaks are clearly resolved (not shown here).

The AAO membranes are formed by electrochemical oxidization of aluminum [1]. The templates can form ordered hexagonal arrays of pores with tunable diameters and pore spacings, depending on the parameters of the anodization, with a typical pore density of

the order of 10^{11} pores/cm² and with pore sizes and pore-pore distance in the range of few-few tens nanometers.

Numerous interesting questions arise, when working with membrane templates. To the most important encounters the mesoscopic ordering of the pores and their filling. If not all the pores are filled (what is a common case) with an investigated nanomaterial, the distribution of filled pores (whether random or ordered in a kind of a superlattice). Despite the frequent applications of the membranes there are only few reports concerning their own properties under the X-ray beam irradiation [2-6].

In this work, we present results obtained by X-ray diffraction on angular distribution of x-ray beam transmitted through the mesoporous AAO membrane. We report, for the first time, on the observation of an "anomalous attenuation" effect in the membranes and discuss its potential implications. The x-ray results are compared with membrane structural properties evidenced by AFM. Our results demonstrate X-ray diffraction on a periodic structure, being large, as compared to the X-ray wavelength.

Acknowledgments This work was partially supported by the State Committee for Scientific Research (Poland), grant no. 72/E-67/SPB/DESY/P-03/2004-2006, by G1MA-CI-2002-4017 (CEPHEUS) and the IHP-Contract HPRI-CT-2001-00140 of the European Commision

References

- [1] H. Chik, J.M. Xu; Materials Science and Engineering R 43 (2004) 103138
- [2] D. Marchal, C. Bourdillon, B. Deme; Langmuir 17 (2001) 8313-8320
- [3] D. Marchal, B. Deme; J. Appl. Cryst.. 36 (2003) 713717
- [4] R.E. Benfield, D. Grandjean, J.C. Dore, et. al.; Faraday Discuss. 125 (2004) 327342
- [5] J.C. Dore, R.E. Benfield, D. Grandjean, et. al.; Stud. Surf. Sci. Catal., 144 (2002) 163.
- [6] H.W. Hillhouse, J.W. van Egmond, M. Tsapatsis, J.C. Hanson, J.Z. Larese; Micropor. Mesopor. Mat. 44-45 (2001) 639-643

IDENTIFICATION OF BINDING PHASES BY X-RAY ABSORPTION IN COMPOSITES BASED ON THE C-BN

E. Piskorska¹, K. Ławniczak-Jablonska¹, A. Wolska^{1,2}

¹Institute of Physics Polish Academy of Sciences, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warsaw, Poland ²Department of Chemistry, University of Nevada, Las Vegas, NV 89154, USA

The potential applications of boron nitrides vary from at high temperature, radiation hard semiconductor to an efficient heat-dissipating semiconductor substrate. Addition of metals to c-BN, particularly metals of the IV-V groups of the periodic table of elements, or ceramics improves its wear and hardness. Therefore cubic boron nitride (c-BN) composites are widely used in machining industry as a cutting tools and protective coatings.

During technological process the formation of several phases takes place. Even the small inclusions of different phases change mechanical properties of a composite. The key problem is estimated the content and kind of formed phases. These phases cannot be identified by x-ray diffraction because of the pronounced pattern of the matrix. XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) due to its element selectivity is a unique method, which can resolve this problem.

The shape of an absorption edge is a fingerprint of the chemical bonding of the given element. The examples of different elements absorption edges for $BN+Ti_3SiC_2$ composite and different chemical compounds that can be present in composite are shown in Fig. 1.



Fig. 1. XANES spectra of the BN+Ti₃SiC₂ composite and of the reference compounds measured for: a) Ti K-edge; b) B K- edge; c) N K-edge, d) Si K-edge.

B-65

The XANES spectra at the K-edge were measured for all elements present in the composites. The measurements for Ti K- edge were performed at HASYLAB (A1 station) in Hamburg and for low energy edges (K-edge B, N and Si) at Advanced Light Source, beamline 6.3.1 in Berkeley.

The spectrum measured from a composite is a linear combination of all spectra originating from compounds existing in the composite under study [1]. Knowing this fact we performed the quantitative phase analysis of Ti, Si, B and N compounds formed in c-BN composites using program XANDA [2]. Fig. 2. illustrated phase analysis for N, Si and B compounds in BN with Ti_3SiC_2 addition.



Fig. 2. X-ray absorption spectra of composite and linear fit with the spectra of the reference compounds: a) at K-edge of N; b) at K-edge of Si; c) at K-edge of B.

Due to existence of several phases with similar crystal structure and high hardness of these materials, quantitative analysis by powder X- ray diffraction failed. In such a case, the X-ray absorption method appears to be good tools for quantitative phase analysis.

References

[1] E. Piskorska, K. Lawniczak-Jablonska, E. Benko, I. N. Demchenko, P. Klimczyk, R. Minikayev, A. Witkowska, E. Welter, M. Heinonen, Journal of Alloys and Compound, 382 (2004) 187.
[2] K. V. Klementiev, XANES dactyloscope for Windows, freeware: www.desy.de/~klmn/xanda.html

Acknowledgments

This work was partially supported by the State Committee for Scientific Research (Republic of Poland) (*Grant No72/E-67/SPB/5.PR UE/DZ 27/2003-2005*) and by G1MA-CI-2002-4017 (CEPHEUS) and the IHP-Contract HPRI-CT-2001-00140 of the European Commission.

ANALIZA ZMIAN STRUKTURALNYCH SPINELOWYCH TLENKÓW LITOWO-MANGANOWO-ŻELAZOWYCH PRZY ZASTOSOWANIU METODY RIETVELDA

Paweł Piszora

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu , Wydział Chemii, Zakład Magnetochemii, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Tlenki o strukturze spinelu wykazują duże bogactwo zmian strukturalnych w funkcji składu, temperatury i ciśnienia. Szczególnie podatne na odkształcenia są struktury zawierające jon Mn³⁺. Konfiguracja elektronowa tego jonu sprzyja powstawaniu efektu Jahna-Tellera. Przy odpowiedniej koncentracji odkształconych tetragonalnie oktaedrów, efekt ten wywołuje zmiany w strukturze krystalicznej oraz zmiany właściwości fizykochemicznych materiałów.

Niezmiernie istotnym pod kątem zastosowań tych tlenków okazuje się konieczność precyzyjnego sterowania obsadzeniami pozycji spinelowych przez kationy różnych metali oraz kontrola ich stopnia utlenienia. Ponieważ zmiany rozkładu i stopnia utlenienia kationów powodują zmiany właściwości magnetycznych, elektrochemicznych bądź katalitycznych, precyzyjne przebadanie zmian strukturalnych pozwolić może na poprawienie właściwości już stosowanych materiałów oraz odkrycie materiałów o nowych, interesujących właściwościach.

Interesujące zmiany strukturalne wykazuje roztwór stały LiFe₅O₈ – LiMn₂O₄. Ferryt litu zawiera jony litu w spinelowych pozycjach oktaedrycznych, podczas gdy w spinelu litowo – manganowym znajdują się one w pozycjach tetraedrycznych. Ponadto ferryt litu wykazuje uporządkowanie jonów litu w podsieci oktaedrycznej, które można obserwować na dyfraktogramach rentgenowskich przez pojawienie się dodatkowych refleksów [1,2].

Pozornie prosta substytucja jonów Fe^{3+} w Li Fe_5O_8 jonami Mn^{3+} prowadzi jednak do istotnych zmian w obsadzeniach kationów oraz do zaniku nadstruktury. Zastosowanie metody gwałtownego chłodzenia preparatów pozwoliło zaobserwować znaczące różnice w wartościach parametrów sieciowych jak też w obsadzeniach kationów. Zmiany te pozwala wyjaśnić model zakładający dysproporcjonowanie jonów manganu [3].

Temperaturowa przemiana fazowa stechiometrycznego LiMn₂O₄ zachodząca w pobliżu temperatury pokojowej okazuje się istotną przyczyną pogorszenia parametrów pracy ogniw zbudowanych na bazie tego materiału. Choć zaobserwowana została po raz pierwszy już 10 lat temu, to jednak początkowo została niesłusznie uznana za przemianę fazy regularnej w tetragonalną. Dopiero późniejsze badania [4] pozwoliły wykazać, że faza powstająca poniżej temperatury przemiany ma strukturę rombową, z nadstrukturą zmuszającą do wyboru komórki elementarnej dziewięciokrotnie większej od wyjściowej fazy regularnej. Krystalizacja elektronowa w temperaturach bezpośrednio poniżej temperatury pokojowej okazała się niezupełna. Pomiędzy temperaturą 250 K i 10 K zaobserwowano różnice w porządkowaniu się i orientacji jonów manganu, jednak mimo wcześniejszych przypuszczeń nie potwierdzono występowania w temp. 100 K – 60 K kolejnej przemiany fazowej [5].

Substytucja jonów manganu jonami żelaza lub litu prowadzi do stopniowego obniżania się temperatury przemiany z 285 K do 200 K, przy jednoczesnej zmianie jej charakteru. Dla dostatecznie dużej ilości domieszkującego metalu zaobserwować można zanik przemiany fazowej i obecność fazy regularnej nawet w 10 K.

Spinel manganowo-litowy z deficytem litu – $Li_{1-x}Mn_{2+x}O_4$ powstaje wyłącznie poprzez gwałtowne schłodzenie preparatu. W zależności od deficytu jonów litu występuje aż w czterech różnych strukturach krystalicznych różniących się rozmieszczeniem kationów i orientacją oktaedrów $Mn^{3+}O_6$ odkształconych przez efekt Jahna-Tellera [6] (Rys.1.). Jony żelaza wprowadzone do takiego układu dodatkowo przesuwają granice trwałości poszczególnych faz [7].

Pod wpływem wysokiego ciśnienia spinele litowo-manganowy i litowomanganowo-żelazowy ulegają przemianie fazowej, której natura pozostaje nadal nie wyjaśniona [8].



Rys.1. Wynik analizy Rietvelda wykazujący współistnienie trzech odkształconych faz spinelowych w szybko chłodzonym Li_{0.93}Mn_{2.07}O₄.

- [1] P. Piszora, K. Stempin, E. Wolska, Mater. Sci. Forum 321-324 (2000) 796.
- [2] P. Piszora, C. R. A. Catlow, S. M. Woodley, E. Wolska, Computers & Chemistry 24 (2000) 609.
- [3] P. Piszora, W. Nowicki, J. Darul, E. Wolska, Appl. Crystallogr. Proc. XVIII Conf. (2001) 50.
- [4] J. Rodríguez-Carvajal, G. Rousse, C. Masquelier, M. Hervieu, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 4660.
- [5] P. Piszora, J. Alloys Compounds 382 (2004) 112.
- [6] P. Piszora, J. Alloys Compounds (2005) w druku)
- [7] P. Piszora, W. Nowicki, J. Darul, E. Wolska, Mater. Lett. 58 (2004) 1321.
- [8] P. Piszora, W. Paszkowicz, W. Nowicki, R. Minikayev, C. Lathe, HASYLAB Annual Report (2003) 309.

UKŁAD DO BADANIA MONOKRYSZTAŁÓW Z ROZTWORÓW WODNYCH W POLU MAGNETYCZNYM

Władysław Proszak

Politechnika Rzeszowska, Katedra Fizyki, ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów

Poszukiwania nowych własności materiałów dielektrycznych zasugerowały otrzymywanie monokryształów poddanych w czasie wzrostu działaniu zewnętrznego pola magnetycznego. W pracy przedstawiono układ do otrzymywania monokryształów metodą statyczną z roztworów wodnych w stałym polu magnetycznym. Kolejne rysunki przedstawiają szczegóły konstrukcji urządzenia.



Rys. 1. Widok ogólny urządzenia



Rys. 2. Elektromagnes



Rys. 3. Przekrój urządzenia

B-67



Rys. 4. Widok komory termostatu



Rys.6. Pompka do uzupełniania wody w termostacie



Rys.7. Montaż płytki z trzpieniem do mocowania zarodzi



Rys. 5. Przekrój komory termostatu



Rys. 7. Przekrój pompki



Rys. 8. Rozwiązanie napędu pływaka ze zlewką, praca pompki



Rys. 9. Widok panelu sterującego pracą urządzenia

WPŁYW POLA MAGNETYCZNEGO W PROCESIE WZROSTU NA PARAMETRY KOMÓRKI ELEMENTARNEJ MONOKRYSZTAŁU SIARCZANU TRÓJGLICYNY

Władysław Proszak

Politechnika Rzeszowska, Katedra Fizyki, ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów

Praca przedstawia wyniki badań krystalograficznych monokryształu siarczanu trójglicyny TGS wzrastającego w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Monokryształy te otrzymywano w procesie wzrostu metodą statyczną w fazie ferroelektrycznej (temperatura wzrostu 310 K). Wartość przyłożonego pola magnetycznego: 100 mT. Prędkość wzrostu, związana z szybkością parowania i predkościa obrotowa zarodzi została dobrana doświadczalnie. Otrzymane monokryształy (rys. 1) znacznie różnią się morfologią od kryształów TGS otrzymanych bez pola.



a

Rys. 1. Monokryształy TGS otrzymane w obecności pola magnetycznego (a, b) oraz bez pola (c)

Próbki otrzymanych monokryształów poddane zostały badaniom dyfrakcyjnym metodą proszkową przy użyciu dyfraktometru DRON 2.0 z goniometrem GUR5, monochromatorem kwarcowym i lampą Cu. Dyfraktometr przeprowadza pomiar automatycznie i poprzez komunikacje z komputerem zapisuje wyniki w pliku tekstowym. W wynikowym pliku znajduje się liczba pomiarów, kat Θ i 2 Θ oraz intensywność odpowiadająca danym kątom.

Próbki do badań dyfraktometrycznych wykonywane były w postaci pastylek praso-wanych ze zmielonego TGS z wykorzystaniem lepiszcza organicznego.

Pomiary wykonywane były w przedziale zmienności kąta obrotu próbki - 20 od 5° do 150° przyrost kąta obrotu wynosił 0,1°, czas ekspozycji - 1,5 sekundy. Układ prażków dyfrakcyjnych dla badanej próbki TGS wzrastającego w polu magnetycznym otrzymany w wyniku pomiarów przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Układ prążków dyfrakcyjnych dla sproszkowanej próbki monokryształu TGS wzrastającego w polu magnetycznym

Parametry komórki elementarnej były identyfikowane przy użyciu programu DHN – Powder Diffraction System¹. Wykorzystany pakiet oprogramowania jest wyposażony w dogodne narzędzia automatycznej lub ręcznej filtracji otrzymanego widma, co znacznie ułatwia poszukiwanie rozwiązań dla komórki elementarnej oraz skraca czas obliczeń.

Przy pomocy tego pakietu przeprowadzono analizę możliwych rozwiązań komórki elementarnej. Dla każdego z możliwych rozwiązań, obliczany był błąd związany kalibracją dyfraktometru i odczytem położenia prążków przyjętych do obliczeń, na podstawie którego, dokonywano wyboru rozwiązania najbardziej prawdopodobnego.

Zidentyfikowane parametry komórki elementarnej TGS wzrastającego w polu magnetycznym przedstawiono w tabeli 1.

Parametry komórki elementarnej	a, Å	b, Å	c, Å	β, °	V, Å ³
TGS otrzymany bez pola magnetycznego	9,401	12,633	5,719	110,259	637,239
TGS otrzymany w zewnętrznym polu magnetycznym	9,499	12,680	5,5443	102,190	652,709

Tabela 1. Wyniki pomiarów parametrów komórki elementarnej TGS..

Literatura

[1] W. Proszak, Badania krystalograficzne monokryształu TGSL10, Mat. konf. 45. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław czerwiec 2003.

¹ Program opracowany na Politechnice Warszawskiej przez zespół: M. Wolcyrz, W. Urbanik, S. Mazgaj i inni

ANALIZA SYMETRYCZNA STRUKTURALNYCH ZMIAN ZWIĄZANYCH Z PORZĄDKOWANIEM SIĘ WODORU W MIĘDZYMETALICZNYCH WODORKACH RMn₂H_x

W.Sikora, J.Malinowski, H.Figiel

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, Kraków

Międzymetaliczne związki ziemi rzadkiej i manganu, zwane fazami Lavesa, tworzą struktury krystaliczne o symetrii opisanej grupą przestrzenną F d-3m należącą do układu regularnego. Taką strukturę tworzy także YMn₂. Atomy Y i Mn zajmując położenia odpowiednio 8a i 16d pozostawiaja tetraedryczne luki trzech rodzajów -A2B2, AB3 i B4, których rozmiar pozwala na wprowadzanie atomów wodoru. Zbadano, że w pierwszej kolejności wodór lokuje się w największych lukach typu A2B2 zajmując w komórce elementarnej położenia 96g. Struktura - zarówno krystaliczna jak i magnetyczna - wodorków YMn_2H_x , gdzie x jest liczbą atomów wodoru przypadającą na molekułę struktury macierzystej charakteryzującą koncentrację wprowadzonego wodoru, zależy od temperatury, ale także w sposób istotny od koncentracji wodoru. Zależności te są przedmiotem licznych badań zarówno teoretycznych jak i eksperymentalnych [1], [2]. Z punktu widzenia zastosowań interesujące jest zbadanie zachowania się tych struktur przy maksymalnych koncentracjach. Największa wartościa jaką udało się uzyskać jest x = 6, co odpowiada obecności 48. atomów wodoru w komórce elementarnej [3]. Interpretacja uzyskanych w tej pracy wyników dyfrakcji promieniowania X oraz neutronów nie jest jednoznaczna. Fakt ten stymulował nas do podjęcia prac nad analizą symetryczną przejść strukturalnych związanych z uporządkowaniem wodoru oraz związanych z tym możliwych przesunieć atomów itru i manganu.

W fazie wysokosymetrycznej Fd-3m, która odpowiada sytuacji wodoru dyfundującego po lukach struktury YMn₂, dla koncentracji x=6 prawdopodobieństwo obsadzenia przez wodór każdego z 96. położeń równoważnych w komórce jest jednakowe i równe 1/2. Przejście fazowe typu uporządkowania związane jest ze zmianą prawdopodobieństwa obsadzenia poszczególnych wezłów prowadzaca do zmiany symetrii struktury. Taka zmiana prawdopodobieństwa obsadzenia może być przedstawiona w bazie wektorów nieredukowalnych reprezentacji grupy wyjściowej, przy czym wektory te oprócz własności transformacyjnych określonej reprezentacji muszą mieć własności transformacyjne typu skalara. Metoda analizy symetrycznej z wykorzystaniem programu MODY [4] pozwala na przedstawienie wszystkich możliwych modeli struktury, która może pojawić się w wyniku porządkowania się wodoru, oraz związanych z każdym modelem przesunięć atomów z początkowych położeń równowagi. Pozwala także na dyskusję możliwości realizacji konkretnych modeli w zależności od koncentracji wprowadzonego wodoru. Pozwala np. odpowiedzieć na pytanie, dla jakich koncentracji możliwe jest całkowite "pochwycenie" wodoru w konkretnych położeniach określonej struktury, z których położeń będzie statystycznie znikał. W których pozostaje rozłożony a Ζ określonym prawdopodobieństwem. W prezentowanej pracy przedstawiona jest taka analiza na przykładzie wodorków YMn₂H_x.

Analiza symetryczna w przejściach fazowych związanych z uporządkowaniem wodoru dyfundującego początkowo po położeniach 96g grupy F d-3m dopuszcza jako

aktywne reprezentacje : 1.wym. τ_1 , τ_4 , 2.wym. τ_5 , τ_6 , 3.wym. τ_7 (2.krotnie), τ_8 , τ_9 i τ_{10} (2.krotnie). W przypadku reprezentacji τ_7 i τ_{10} porządkowaniu się wodoru mogą towarzyszyć przesunięcia atomów ziemi rzadkiej z położeń 8a, a w przypadku reprezentacji τ_4 , τ_6 , τ_8 i τ_{10} - przesunięcia atomów manganu z położeń 16d. Dla każdej reprezentacji i wyboru współczynników liniowej kombinacji wektorów bazowych tej reprezentacji, które można uważać za składowe "wektora" prezentującego zmianę prawdopodobieństwa obsadzenia wodoru na każdym węźle, lub przesunięcia atomów struktury macierzystej, można określić grupę symetrii struktury po przejściu. Można także określić rozszczepienie zbiorów położeń 8a, 16d i 96g z grupy F d-3m na nierównoważne podzbiory, stanowiące położenia Wyckoffa w podgrupie. Analizując otrzymaną zmianę prawdopodobieństwa można wnioskować o stopniu uporządkowania wodoru w każdej podsieci nowej struktury. Np., jako jeden z możliwych modeli struktury, przy przejściu według reprezentacji τ_8 , i współczynnikach $(c_1, c_2, c_3) = (0, 0, c)$ z trzech podsieci 16e grupy I-42d, na które rozszczepiają się położenia 96g grupy Fd-3m jedna pozostaje nieuporządkowana z prawdopodobieństwem obsadzenia węzłów P=1/2, jedna kompletnie uporządkowana (P=1), jedna pusta (P=0).



W podobny sposób opracowane zostały możliwe uporządkowania wodoru i stowarzyszone przesunięcia atomów struktury macierzystej z równoczesnym określeniem grupy symetrii, dla wszystkich aktywnych reprezentacji.

Literatura

- 1.J.Przewoznik at al., J.Alloys Compd. 232, 107, (1996)
- 2.M.Latroche at al., J.Sol.St.Chem. 154, 398, (2000)
- 3.V. Paul-Boncour at al. J.Sol.St.Chem. 178, 356, (2005)
- 4. W.Sikora at al. J. Appl. Cryst. (2004). 37, 1015-1019
- (http://novell.ftj.agh.edu.pl/sikora/mody.htm).
B-70

BADANIA RENTGENOWSKIE MODYFIKOWANYCH KAOLINÓW

*Tadeusz Słonka,**Hubert Kołodziej,***Witold Mielcarek,***Krystyna Prociów, ****Dorota Nowak-Woźny

*Politechnika Wrocławska, Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych **Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot Curie 14, 50-318 Wrocław ***Instytut Elektrotechniki, ul. M.Skłodowskiej – Curie 55/61 50-369 Wrocław ****Politechnika Wrocławska, Instytut Techniki Cieplnej i Mechaniki Płynów,

Interkalacja minerałów ilastych jest od wielu lat aktualnym tematem badań w aspekcie poznawczym i aplikacyjnym. Wynika to z możliwości jakie stwarza integracja warstwowej krzemianowej lub glinokrzemianowej struktury z cząsteczkami lub makrocząsteczkami organicznymi o potencjalnie różnorodnych własnościach. Wśród warstwowych minerałów ilastych kaolinit zajmuje pozycję w pewnym sensie szczególną ze względu na fakt, że przestrzeń międzypakietowa reprezentowana przez płaszczyznę (0 0 1) o d = 7.2 Å i $2\Theta = 14.2$ do której wprowadzamy cząsteczki gości posiada dwie różne ściany. Ściany te krzemotlenowa i glinotlenowodorowa wymuszają specyficzną orientację interkalatów. Interkalacja wywołuje również zmiany we własnościach fizycznych i chemicznych gospodarza i gościa. W komunikacie prezentujemy zmiany w strukturze kaolinitu wywołane wniknięciem do sieci różnych cząsteczek. Niektóre jak octan potasu, mocznik czy N-metyloformamid są zdolne do bezpośredniego wnikania, inne jak imidazol mogą zostać wprowadzone jedynie do sieci uprzednio modyfikowanej.

Pomiary, metodą rejestracji krokowej, wykonano na dyfraktometrze proszkowym DRON-2 przy użyciu promieniowania Co, filtrowanego filtrem Fe. Dla wybranych refleksów obliczono intensywności całkowite refleksów I, wielkość krystalitów D[Å], kąt dyfrakcji 2 Θ i odległość międzypłaszczyznową d. Pomiary wykonywano dla próbki zaprasowanej powierzchniowo w kuwecie. Preparaty posiadały dobrze wykształconą strukturę, dzięki czemu refleksy w widmie rentgenowskim były bardzo dobrze wykształcone.

Na rys. 1a. przedstawiono dyfraktogram niemodyfikowanego kaolinu o d = 7.2 Å (2Θ =14.2) oraz próbki kaolinu interkalowanej N-metyloformamidem. Interkalacja spowodowała przesunięcie refleksu i zmianę odległości międzypłaszczyznowej z d =7.2 Å na d = 10.7 Å.



Rys. 1 a/ Dyfraktogramy kaolinu i kaolinu interkalowanego N-metyloformamidem; b/ Dyfraktogramy kaolinu i kaolinu interkalowanego octanem potasu (próbka wilgotna i suszona chemicznie). Q – kwarc

B-70

Jeżeli kaolin zostanie potraktowany octanem potasu (rys. 1b) to w przypadku próbki wirowanej występuje refleks o d = 14.3 Å, a w przypadku próbki suszonej chemicznie pojawia się dodatkowy refleks o d = 10.7 Å.



Rys. 2 a/Dyfraktogramy próbek interkalowanych imidazolem i mocznikiem b/ Dyfraktogramy próbek interkalowanych kryloamidem i 2-pirolidonem. Q – kwarc

W wyniku procesu interkalacji imidazolem pojawia się refleks o d = 11.3 Å, a przy interkalowaniu mocznikiem mamy do czynienia z refleksem o d = 10.7 Å – rys. 2a. Przy interkalacji 2 pirolidonem odległość niędzypłaszczyznowa wzrasta do d = 14.3 Å, a w przypadku akryloamidu do d = 11.2 Å. Wielkość krystalitów wynosi 300 - 400 Å.

Zmiana parametrów sieci jest prawdopodobnie przyczyną wielu innych zmian we własnościach fizycznych i chemicznych. Ilustracją skali zmian mogą być zmiany własności dielektrycznych. Na rysunku 3 przedstawiono zmiany składowej rzeczywistej e' i urojonej e'' zespolonej przenikalności elektrycznej (względnej) w funkcji częstotliwości dla czystego wysuszonego kaolinu(MO), kaolinu z powierzchniowo adsorbowaną warstwą imidazolu (MO-IM_{fiz}) oraz kaolinu interkalowanego imidazolem(MO-F-IM).



Rys.3 Składowe rzeczywiste (krzywe 1,3,5) względnej przenikalności elektrycznej e` i współczynniki strat e`` (krzywe 2,4,6). (1,2) czysty kaolin;(3,4) fizyczna mieszanina kaolinu z imidazolem; (5,6) interkalat kaolinit-imidazol.

Praca naukowa finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych w latach 2004-2007 jako projekt badawczy Nr 3 T 09B 059 27.

Literatura

[1] Tadeusz Słonka, Simple model of intercalation reaction of polar organicmolecules into kaolinite", Materials Science Forum 1992, vol 91-93, pp. 231-237. Proc. 6-th ISIC, Orleans1991

[2] AudebrandN.,Auffredic J-P.,Louer D.:X-ray diffraction study of the early stages of the growth of nanoscale zinc oxide crystallites", Chem. Mater.10 (1998) pp.2450-61

STRUCTURE CHARACTERIZATION OF THE POTASSIUM – BISMUTH NIOBATE CERAMICS

Karina Szamocka, Alicja Ratuszna, Andrzej Molak

Institute of Physics, University of Silesia, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice

Perovskite solid solutions showing a combination of structural, electrical, mechanical or magnetic properties attracts attention due to potential use in electronic industry.

The potassium – bismuth niobate ceramics has been obtained on the base of potassium niobate with substitution of manganese ions co-doped with bismuth ions. This ceramics was prepared by dry sintering, using a two-stage synthesis process in air. At the first step, precursor phase was produced from K_2CO_3 , Nb_2O_5 and MnO powders prepared with stoichiometric proportions. At the second step, the precursor phase constituent was crushed and mixed with Bi_2O_3 . The sample was sintered during 12 h, at $T_s = 1050^{\circ}C$.

The scanning microscope was used for investigation of the grain atomic composition and homogeneity of the obtained ceramics samples. The sample was broken in air, then covered with gold and placed in the vacuum chamber of the electron microscope. The potassium – bismuth niobate is homogeneous ceramics, real content of the sample is a little different than nominal composition.

The X-ray diffraction measurements were carried out on powder samples using a high-resolution Siemens diffractometer D 5000 with filtered CuK_{α} radiation (40 kV, 30 mA). Diffraction patterns were collected at low, room and high temperatures from 10 to 100 degrees in 2 Θ with 0.02-degree step and 16 seconds counting time at every step.

First, the high intensity lines have been chosen to the fitting. The lines (200) and (220) allows to describe possible symmetry changing. The lattice parameters have been calculated and refined with the *Chekcell*, computer software for powder indexing. X–ray powder diffraction patterns at various temperatures have been analyzed and refined by Rietveld Method using Fullprof Suite (ver. January 2005).

BADANIA RENTGENOWSKIE WIELOWARSTW Cu/Ni OTRZYMYWANYCH ELEKTROCHEMICZNIE NA POLIKRYSTALICZNYM PODŁOŻU Cu

Adam Tokarz, Zygmunt Nitkiewicz i Zbigniew Bałaga

Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Politechnika Częstochowska, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

Wprowadzenie

Układy wielowarstwowe typu supersieć mogą składać się z podwarstw różnych materiałów tworząc układy typu: metal(stop)/metal(stop) [1], ceramika/ceramika [2], metal/ceramika [3]. Wykorzystania nanostruktur wielowarstwowych jest związane z polepszeniem własności mechanicznych supersieci w odniesieniu do pojedynczych warstw [4], dużymi zmianami rezystywności w polu magnetycznym (efekt GMR) [5] oraz z ich własnościami (opto)elektronicznymi [6].

Szczególnym przypadkiem tego typu powłok są tzw. supersieci, czyli wielowarstwy składające się z dwóch rodzajów podwarstw o takiej samej grubości podwarstw jednego rodzaju. Oprócz parametrów krystalograficznych faz tworzących podwarstwy (metale, roztwory stałe, czy związki chemiczne), w supersieciach występuje również inny parametr geometryczny będący sumą grubości dwóch podwarstw czyli okres supersieci Λ .

Najczęściej stosowaną metodą wytwarzania supersieci jest rozpylanie katodowe stosowane do osadzania warstw praktycznie wszystkich materiałów. Metoda elektrochemiczna ze względu na niski koszt i względną prostotę technologiczną jest metodą alternatywną osadzania wielowarstw metalicznych w stosunku do metod próżniowych. Jej istotą jest naprzemienne osadzanie dwóch metali (lub metalu i stopu) znacznie różniących się miejscem w szeregu napięciowym, poprzez odpowiednie sterowanie potencjałem przykładanym do podłoża (lub gęstością prądu osadzania) oraz stężeniem jonów metali w roztworze roboczym.

W pracy przedstawiono metodykę wytwarzania oraz badania rentgenostrukturalne wielowarstw Cu/Ni o zmiennej grubości parametru Λ (2, 4, 6, do 30 nm) i stałej grubości całkowitej wynoszącej 3 µm. Do wytwarzania wielowarstw Cu/Ni zastosowano metodę elektrochemiczną, potencjostatyczną z jednego roztworu roboczego. Osadzanie prowadzono w trójelektrodowym układzie elektrochemicznym. Do osadzania supersieci Cu/Ni zastosowano roztwór roboczy o następującym składzie chemicznym: 1,5 M Ni(SO₃NH2)₂·4H₂O; 0,01 M CuSO₄·5H₂O; 0,5 M H₃BO₃; pH=3,5. Podłożem do osadzania była folia miedziana, zimnowalcowana firmy Riedel-de Haën o grubości 0,1 mm (czystość 99,8% Cu).

Proces osadzania wielowarstw kontrolowany był przez cyfrowo sterowany potencjostat AMEL 2053, który zadawał odpowiednie potencjały osadzania oraz kontrolował ładunek elektryczny w trakcie osadzania pojedynczych warstw. Przyjęto potencjały osadzania podwarstw Cu i Ni odpowiednio –500 mV i –1300 mV (względem NEK) [7].

Wyniki badań

Na rysunku 1 przedstawiono dyfraktogram rentgenowski miedzianego podłoża do osadzania a) oraz przykładowy dyfraktogram dla wielowarstwy 750×(2 nm Cu + 2 nm Ni) b). Na podstawie wykonanych dyfrakcji wstępnych można stwierdzić

występowanie głównych linii dyfrakcyjnych (ML) pochodzących od wielowarstw Cu/Ni oraz tzw. linii satelickich ($S_{\pm i}$) wokół linii dyfrakcyjnej ML (200), co potwierdza budowę typu supersieć. Na rysunku 2 przedstawiono dyfrakcje rentgenowskie dla dwóch wielowarstw różniących się grubością okresu supersieci A. Założona w procesie elektrochemicznym wielkość Λ wynosiła 4 i 6 nm odpowiednio rys. 2a) i 2b).



Rys. 1. Dyfraktogramy: miedzianego podłoża do osadzania a), wielowarstwy 750×(2 nm Cu + 2 nm Ni) b), $\lambda_{CuK\alpha}$.

Rys. 1. Dyfraktogramy i krzywe dopasowane dla wielowarstw: 750×[2 nm Cu + 2 nm Ni] a), 750×[3 nm Cu + 3 nm Ni] b), $\lambda_{CuK\alpha}$.

Wszystkie wykonane dyfrakcje rentgenowskie poddano obróbce matematycznej, co pozwoliło na precyzyjne wyznaczenie położenia maksimów dyfrakcyjnych, na podstawie których wyliczono rzeczywiste wartości okresu A oraz na podstawie prawa Vegarda stosunek atomowy składników wielowarstwy.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania dyfrakcyjne pozwoliły na stwierdzenie możliwości otrzymywania supersieci metalicznych na polikrystalicznym podłożu Cu. Analiza matematyczna dyfraktogramów pozwoliła na precyzyjne określenie parametrów geometrycznych wielowarstw Cu/Ni i ich korelację z parametrami procesu elektroosadzania.

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego Nr 3 T 08A 078 27, finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji Departament Badań Naukowych

Literatura

- [1] Anderson P.M., Bingert J.F., Misra A., Hirth J.P., Acta Materialia, 51 (2003) 6059.
- [2] Liu Z.-J., Vyas A., Lu Y.H., Shen Y.G., Thin Solid Films, 479 (2005) 31.
- [3] Abadias G., Tse Y.Y., Michel A., Jaouen C., Jaouen M., Thin Solid Films, 433 (2003) 166.
- [4] Misra A., Verdier M., Kung H., Embury D., Hirth J.P., Scripta Materialia, 41 (1999) 973.
- [5] Rafaja D., Ebert J., Miehe G., Martz N., Knapp M., Stahl B., Ghafari M., Hahn H., Fuess H.,
- Schmollngruber P., Farber P., Sieglec H., Thin Solid Films, 460 (1-2) (2004) 256. [6] Zheng T., Li Z., Superlattices and Microstructures, 37 (2005) 227.
- [7] Tokarz A, Wolkenberg A., Inżynieria Materiałowa, 134 (2003) 3.

WIELKA UNIFIKACJA CZYLI STRUKTURALNE PRZEMIANY FAZOWE NA PRZEŁOMIE TYSIĄCLECI

Paweł E. Tomaszewski

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław (P.Tomaszewski@int.pan.wroc.pl)

Fascynujący świat przemian fazowych w kryształach doczekał się nowego opisu, rewelacyjnie prostego i skutecznego. Uporządkowane zostały dane o wszystkich typach przemian w ciele stałym (strukturalnych, ferroicznych itp.). Dzięki ujednoliceniu opisu usunięte zostały liczne sprzeczności spotykane dotychczas w literaturze i zbędne, lub nawet fałszywe, założenia teoretyczne.

Oto najważniejsze i wręcz szokujące wyniki badań Jurija Mniucha, sięgające zresztą do idei z lat trzydziestych XX wieku:

- 1) W idealnych kryształach nie ma przemian fazowych.
- 2) Wszystkie przemiany fazowe w ciele stałym są przemianami <u>strukturalnymi</u> (także ferromagnetyczne!).
- 3) Wszystkie przemiany fazowe są przemianami I rodzaju, a więc zachodzą z <u>histerezą</u> (temperaturową lub ciśnieniową).
- 4) Wszystkie przemiany fazowe zachodzą przez <u>zarodkowanie</u> nowej fazy i jej wzrost ("cząsteczka po cząsteczce") na granicy międzyfazowej. Kierunek wzrostu kryształu nowej fazy oraz temperatura uruchomienia mechanizmu przemiany "zakodowane" są w centrum zarodkowania.
- 5) Jedyną charakterystyką przemiany jest <u>temperatura równowagi fazowej</u> T_o , w której jednak przemiana nie zachodzi. Nie istnieje temperatura Curie, a temperatura zarodkowania jest zawsze większa lub mniejsza od T_o .

Zachęcam do wnikliwej lektury monografii J. Mniucha pt. "*Podstawy przemian fazowych w ciele stałym, ferromagnetyzmu i ferroelektryczności*" (ISBN 0-75960-218-2). W świetle tej monografii oczywistą staje się konieczność zmiany naszego spojrzenia na przemiany fazowe i zmiany nauczania o przemianach fazowych. Na szczęście krystalografia okazuje się być dziedziną, której rola niepomiernie rośnie – pozostaje jedyną, która daje poprawny obraz badanej przemiany. Wystarczy tylko odpowiedni opis!

Ale czy rewolucja J. Mniucha, porównywalna chyba z rewolucjami Kopernika, Einsteina, Plancka czy odrzuceniem koncepcji eteru, dostrzeżona zostanie u progu nowego tysiąclecia? Czy zostanie przełamana bariera psychologiczna przed przyjęciem proponowanego opisu przemian fazowych?

NISKOTEMPERATUROWA SYNTEZA GRANATÓW ITROWO GLINOWYCH

Adam Walasek, Eugeniusz Zych i Leszek Kępiński*

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław * Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław

Klasyczna metoda syntezy granatów itrowo-glinowych, Y₃Al₅O₁₂ (YAG), polega na wygrzewaniu mieszaniny odpowiednich tlenków w temperaturach sięgających 1600 °C. Zwykle konieczne jest zastosowanie kilku wygrzewań i dokładne rozdrobnienie mieszaniny reakcyjnej po każdym procesie wypiekania. Jest to więc synteza czaso- i energochłonna. W ostatnich latach opracowano szereg metod syntezy granatów, które pozwalają na otrzymanie krystalograficznie czystych połączeń w temperaturach około 1000 °C. Zwykle metody te są pochodną syntezy zol-żel lub metody Pechiniego. Szczególnie ta ostatnia jest stosunkowo prosta i zwykle daje możliwość syntezy materiałów aktywowanych intencjonalnie wprowadzanymi domieszkami i w efekcie otrzymywanie wydajnych luminoforów.

W niniejszej prezentacji przedstawimy nową technikę wytwarzania Y₃Al₅O₁₂ (YAG) zarówno jako materiału nieaktywowanego jak i aktywowanego jonami Eu³⁺. Najważniejszą zaletą naszej metody syntezy YAG-u jest niespotykanie niska temperatura procesu – krystalograficznie czysty związek można otrzymać już w temperaturze około 500 °C. Wedle naszej najlepszej wiedzy, dotychczas nie raportowano w literaturze o możliwości otrzymania krystalicznego YAG-u w tak niskiej temperaturze. Nasz proces polega na reakcji mieszaniny azotanów odpowiednich metali w stopionej mieszaninie KNO₂ i NaNO₂ o odpowiednim składzie. Wystarczy kilkadziesiąt minut ogrzewania mieszaniny w temperaturze około 500 °C, by otrzymać krystaliczny YAG, którego ziarna są pojedynczymi kryształkami o rozmiarach około 200-300 nm i kształcie zbliżonym do kulistego. W przypadku obecności w mieszaninie reakcyjnej jonów Eu³⁺ powstający związek jest garnetem itrowo-glinowym z jonami Eu³⁺ tworzącymi stały roztwór w sieci YAG-u. W efekcie powstaje proszkowy luminofor YAG:Eu, którego ziarna mają rozmiar submikronowy.

Rb₂MgWO₂(PO₄)₂ - A NEW FRAMEWORK MATERIAL. STRUCTURE AND VIBRATIONAL PROPERTIES

M. Mączka¹⁾, <u>A. Waśkowska¹⁾</u> J. Hanuza^{1,2)}

¹⁾Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences P.O.B. 1410, 50 950 Wrocław ²⁾Department of Bioorganic Chemistry, Faculty of Industry and Economics, University of Economics, 53 345 Wrocław

Titanyl orthophosphates, $ATiOPO_4$ (A = Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag) are well known nonlinear optical materials of technological and scientific importance. Specifically, KTiOPO₄ (KTP) has been recognized as a highly efficient frequency doubler for 1.06 µm radiation. At high temperature it undergoes phase transition of structural and ferroelectric nature, accompanied with symmetry change from Pnan to Pna21. The ongoing need for new materials with nonlinear electro-optical properties has recently focussed attention on compounds obtained by Ti^{IV} substitution with M = Zr, Sn, Nb, Ta and Sb. This class of compounds with general formula AMOPO₄ is isostructural with KTP. Another type KTP modification, with two cations of different valencies eg. W^{VI} and M = Mg, Ni, Co, Fe, Mn and Cd, substituting two symmetrically non-related Ti^{IV} ions, has led to the new class of double phosphates of the general formula $K_2M^{II}WO_2(PO_4)_2$. Though closely related to KTP, they are not isostructural with KTP. A common feature of their crystal structure is the three-dimensional oxygen framework built of corner sharing $M^{II}O_6$ and WO_6 octahedral chains interconnected via PO_4 tetrahedra and forming cavities of different geometry. The dynamics of the K⁺ ions, located in the cavities, contribute to the temperature dependent phase transitions and anomalous behaviour of the electrical conductivity. Except for $KNiWO_2(PO_4)_2$, all these compounds exhibit different phase transitions of structural and ferroic nature in the temperature range from 100 to 800 K.

Since the question under discussion is, which structural units are the major contributors to the NLO properties, we have undertaken a study of Rb substituted magnesium dioxide *bis*(phosphate), $Rb_2M^{II}WO_2(PO_4)_2$.

The new single crystals have been synthesized and characterized by X-structure determination, IR and Raman spectroscopy studies. The crystal structure appeared to be orthorhombic, *Pbca*, with the unit cell dimensions a = 9.891(2), b = 12.641(2), c = 15.338(3) Å, Z = 8. Compared to the potassium analogues, K₂M^{II}WO₂(PO₄)₂, where $M^{II} = Mg$, Mn, Fe, Co, Ni, and Cd, the volume of the unit cell in the present crystal is nearly doubled since the Rb ions are situated in two symmetrically non-related sites. Our results show that whereas a substitution of Rb⁺ for K⁺ in KTP- family does not change the crystal structure, the replacement of K^+ by Rb^+ in $K_2MgWO_2(PO_4)_2$, leads to the essential modification of the crystal structure. The Rb-analogue crystallizes in a new type of orthorhombic structure, not isostructural with KTP nor $K_2MgWO_2(PO_4)_2$. The main difference is that in KTP and its analogues, the octahedra share their corners forming infinite chains, whereas the Rb₂MgWO₂(PO₄)₂ structure is built of polyhedral groups, consisting of two edge sharing MgO₆ octahedra connected by corners with two WO₆ octahedra. Unlike the other members of the series, the present structure is centrosymmetric at room temperature and as such does not allow the second harmonic generation.

DEFEKTY SIECI KRYSTALICZNEJ W JEDNOSKOŚNYCH MONOKRYSZTAŁACH GdCa4O(BO3)3

E. Wierzbicka^{1,2}, A. Kłos², M. Lefeld-Sosnowska¹ i A. Pajączkowska²

¹Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Warszawski, Hoża 69, 00-681 Warszawa, ²Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Wólczyńska 133, 00-919 Warszawa

W ostatnich latach istnieje bardzo duże zainteresowanie kryształami, które umożliwiają wytwarzanie światła w obszarze widzialnym. Nową grupą kryształów o nieliniowych własnościach optycznych, które mogą być stosowane jako materiały laserowe jest grupa tlenoboranów wapniowych, o ogólnym wzorze $ReCa_4O(BO_3)_3$ (ReCOB), gdzie: Re = La, Lu, Tb, Nd, Sm, Gd, Er, Y.

 $GdCa_4O(BO_3)_3$ (GdCOB) – tlenoboran gadolinowo wapniowy – dzięki jego własnościom mechanicznym i nieliniowym cechom optycznym kryształów domieszkowanych, staje się on interesującym kandydatem do zastosowań w laserach ciała stałego. Jest to materiał, który nie posiada środka symetrii, należy do układu jednoskośnego, z grupą przestrzenną Cm. GdCOB charakteryzuje się następującymi wartościami parametrów komórki elementarnej: a= 0,8095(7), b= 1,6018(6), c= 0,3558(8) nm i $\Phi = 101,26^{\circ}[1]$.

Do zastosowań w optoelektronice potrzebne są kryształy o małej ilości defektów. Występujące defekty sieci krystalicznej wpływają na zmiany własności optycznych kryształów. Celem tej pracy było ujawnienie defektów sieci w kryształach GdCOB, metodą rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej.

Kryształy GdCOB były hodowane metodą Czochralskiego w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie [2], krystalizowały w kierunku [010], są nie higroskopijne, łatwe w polerowaniu oraz charakteryzowały się dużą twardością i stabilnością chemiczną. Kryształy hodowane były w różnych warunkach wzrostu, tzn.w tyglach irydowych o różnej średnicy, z różną prędkością obrotu i prędkością wyciągania. Proces wzrostu był w niektórych przypadkach kontrolowany przez komputerowy system regulacji średnicy i wagi kryształu.

Próbki cięte prostopadle do osi wzrostu **b** kryształu oraz cięte równolegle do osi **b** kryształu były mechanicznie i chemicznie polerowane.

Przeprowadzono badania defektów sieci krystalicznej w monokryształach $GdCa_4O(BO_3)_3$ metodami projekcyjnej topografii transmisyjnej (Rys.1,2,4) i odbiciowej (Rys.3) Langa przy użyciu promieniowania MoK_{a1} oraz odbiciowej synchrotronowej w wiązce białej. Projekcyjna topografia transmisyjna daje odwzorowanie defektów i niejednorodności sieci zawartych w całej objętości kryształu. Dla topografii projekcyjnej wykonanej metodą odbiciową otrzymujemy odwzorowanie warstwy przypowierzchniowej próbki, której grubość zależy od głębokości wnikania promieni X dla danego refleksu. Projekcyjna topografia odbiciowa, synchrotronowa w wiązce białej dostarcza wiele obrazów dyfrakcyjnych próbki przy jednej ekspozycji, otrzymanych dla różnych refleksów i różnych długości fal.

W badanych próbkach ciętych prostopadle do kierunku wzrostu **b** kryształu ujawniono występowanie: liniowych kontrastów związanych z dyslokacjami oraz odkształceń na granicy "rdzenia" kryształu (Rys.1) [3,4].

Topografie uzyskane dla próbek ciętych równolegle do osi wzrostu **b** pozwoliły określić rozkład defektów wzdłuż osi wzrostu kryształu. Są to: kontrasty liniowe związane z dyslokacjami, miejsca silnych pól naprężeń, które są źródłem wielu dyslokacji (Rys.2). Dla kryształów z automatyczną kontrolą hodowli ujawniono niestabilności średnicy kryształu w procesie wzrostu oraz związane z nimi wiązki dyslokacji (Rys.3) [5,6]. Innym rodzajem defektów są prążki segregacyjne, które wystąpiły w próbkach pochodzących z kryształu hodowanego bez automatycznej kontroli procesu wzrostu (Rys.4) [6].

Badania przeprowadzone dotychczas [3-6] są pierwszymi badaniami tego materiału wykonanymi metodami projekcyjnej topografii transmisyjnej i odbiciowej Langa oraz odbiciowej synchrotronowej w wiązce białej. Wykazano, że podstawowymi obserwowanymi defektami są dyslokacje, występujące we wszystkich kryształach z różnymi gęstościami zależnie od parametrów procesu wzrostu.



Rys.1 Topografia transmisyjna, refleks (400). Rys.2 Topografia transmisyjna, refleks (080).



Literatura

Rys.4 Topografia transmisyjna, refleks (-201).

- [1] G.Aka, A.Kahn-Farari, F.Mougel, D.Vivien, F.Salin, P.Coquelin, P.Colin, D.Pelenc, J.P.Damelet, *J.Opt.Soc.Am.* **B14** (1997) 2238.
- [2] A.Pajączkowska, A.Kłos, B.Hilczer, N.Menguy, A.Novosselov, Cryst. Growth Des. 1 (2001) 363.
- [3] M.Lefeld-Sosnowska, E.Olszyńska, A,Pajączkowska, A.Kłos, J.Cryst. Growth, 262 (2004) 388-394.
- [4] M.Lefeld-Sosnowska, E.Olszyńska, W.Wierzchowski, K.Wieteska, W.Graeff, A.Pajączkowska, A.Kłos, J. Alloy. Comp. 382 (2004) 153-159.
- [5] W. Wierzchowski, K. Wieteska, W. Graeff, E. Wierzbicka, M. Lefeld-Sosnowska, J. Alloy. Comp. przyjęta do druku.
- [6] E. Wierzbicka, A. Kłos, M. Lefeld-Sosnowska, A. Pajączkowska, phys.stat.sol.(a)- wysłana do druku.

B-77

IZOSTRUKTURALNOŚĆ POLIMORFÓW PARA- I META-NITROFENOLU

Grażyna Wójcik i Izabela Mossakowska

Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej, 50-370 Wrocław, Wyb. Wyspiańskiego 27; e-mail: grazyna.m.wojcik@pwr.wroc.pl

Izostrukturalność kryształów molekularnych opisuje podobieństwo przestrzennego ułożenia cząsteczek różnych związków chemicznych. Izostrukturalność nie zależy od parametrów komórki elementarnej i grupy przestrzennej, jest zatem różna od izomorfizmu. Polimorfizm oznacza występowanie związku chemicznego w przynajmniej dwu różnych strukturach krystalicznych. Podobieństwo struktur polimorficzych może być opisane poprzez jedno-, dwu- lub trójwymiarową izostrukturalność [1]. W prezentowanej pracy badano izostrukturalność odmian polimorficznych, stabilnej i metastabilnej, dwu izomerów: *para*-nitrofenolu i *meta*-nitrofenolu. Porównanie obejmowało:

- 1) przemiany fazowe form stabilnych do wysokotemperaturowych form metastabilnych (badane metodą DSC);
- struktury krystaliczne form stabilnych i metastabilnych obu związków wyznaczone w różnych temperaturach między temperaturą ciekłego azotu a temperaturą przemiany fazowej;
- średnie kwadratowe amplitudy libracji i translacji molekularnych oraz drgania torsyjnego grupy nitrowej (obliczone w ramach formalizmu TLS) [2] oraz ich ewolucję termiczną;
- 4) rozszerzalność termiczną badanych kryształów (wyznaczono tensory współczynników rozszerzalności termicznej).

Analiza wyników pozwoliła wyciągnąć następujące wnioski:

- przemiany fazowe występują w obu związkach powyżej temperatury pokojowej i są związane z wzrostem termicznych ruchów libracyjnych cząsteczek wokół łańcuchów molekularnych utworzonych przez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe oraz gwałtownym wzrostem ruchów torsyjnych grup nitrowych wokół tej samej osi;
- oddziaływania w formach stabilnych i metastabilnych różnią się zasadniczo. W formach stabilnych najsilniejsze oddziaływania przyciągające występują między cząsteczkami połączonymi wiązaniami wodorowymi w łańcuchy. W formach metastabilnych równie silne oddziaływania przyciągające występują między antyrównolegle nakładajacymi się cząsteczkami, które tworzą centrosymetryczny dimer [3];
- krystalizacja form stabilnych i metastabilnych jako współistniejących polimorfów

 [4] jest prawdopodobnie związana z tworzeniem różnych agregatów dwucząsteczkowych w czasie zarodkowania. Wydaje się, że formy stabilne powstają z agregatów dwu cząsteczek połączonych wiązaniem wodorowym a formy metastabilne powstają, gdy agregat tworzą dwie antyrównoległe cząsteczki;
- 4) trwała metastabilność form wysokotemperaturowych obu związków wynika zapewne z stosunkowo silnych oddziaływań między antyrównolegle ułożonymi

dipolami molekularnymi. Blokują one ruchy torsyjne grup nitrowych i uniemożliwiają przemianę odwrotną do fazy niskotemperaturowej.

Wydaje się, że struktury krystaliczne badanych polimorfów odzwierciedlają konkurencję między dwoma typami ułożenia cząsteczek w kryształach molekularnych: typem "herringbone" charakterystycznym dla kryształów z międzycząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi a typem "stacking" charakterystycznym dla cząsteczek silnie polaryzowalnych. Struktura formy stabilnej *p*-nitrofenolu jest strukturą typu "stacking" z jednym parametrem sieciowym krótszym od 4 A. Struktury form metastabilnych obu izomerów nitrofenolu wykazują ułożenia cząsteczek typu "herringbone", chociaż nie są to ułożenia identyczne. Natomiast forma stabilna *m*-nitrofenolu wykazuje cechy charakterystyczne dla obu typów ułożenia cząsteczek.

Literatura:

- 1. Fabian, L. & Kalman, A. (2004). Acta Cryst. B60, 547-558.
- 2. Dunitz, J. D., Maverick, E. F. & Trueblood, K. N. (1988). Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27, 880-895.
- 3. Wójcik, G., Holband, J., Szymczak, J. J., Roszak, S. i Leszczynski, J., w przygotowaniu.
- 4. Bernstein, J., Davey, R. J. & Henck, J.-O. (1999). Angew. Chem. Int. Ed.38, 3440.

ANALIZA RENTGENOWSKA WARSTW TYTANIANOWYCH OTRZYMANYCH METODĄ ZOL-ŻELOWĄ

<u>Iwona Zareba-Grodź</u>¹, Witold Mielcarek², Krystyna Prociów², Joanna Warycha², Beata Borak¹, Krzysztof Maruszewski^{1,2*}

 ¹ Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczny, Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej, ul. Smoluchowskiego 25, 50-370 Wrocław
 ² Instytut Elektrotechniki Oddział Technologii i MateriałoznawstwaElektrotechnicznego we Wrocławiu, ul. M. Skłodowskiei-Curie 55/61, 50-369 Wrocław

e-mail: krzysztof.maruszewski@pwr.wroc.pl

Nieorganiczne materiały polimerowe można syntezować metodą zol-żelową. Polimery otrzymane tą techniką uzyskuje się w procesie hydrolizy prekursorów alkoholanowych, np. krzemowych, tytanowych, glinowych, cyrkonowych, cynkowych lub niklowych w temperaturze pokojowej, w obecności katalizatora kwasowego (filmy i bloczki) lub zasadowego (proszki). Następnie w wodnych roztworach alkoholi zachodzą reakcje kondensacji (żelowania), czego efektem jest tworzenie sieci wiązań metal–tlen–metal (np. Si-O-Si lub Ti-O-Ti). Można także otrzymać nieorganiczne polimery tlenków mieszanych, np. SiO₂-TiO₂ (Si-O-Ti) przez hydrolizę dwóch rodzajów alkoholanowych prekursorów np. alkoholanu krzemu i alkoholanu tytanu ^[1].

Materiały tytanowe otrzymane metodą zol-żelową mają interesujące właściwości, tj. wysoki współczynnik załamania światła, mała gęstość, dużą względną przenikalność elektryczną, stabilność chemiczną, dobre właściwości mechaniczne oraz odporność na warunki atmosferyczne ^[2]. Materiały te znajdują zastosowanie min. w optyce, np. do wytwarzania pokryć antyrefleksyjnych, optycznych filtrów, optycznych sensorów oraz światłowodów planarnych ^[3]. Dzięki stosunkowo łatwej technologii wytwarzania znajdują one również zastosowanie w ochronie materiałów przed korozją oraz jako materiały odporne na ścieranie ^[4]. Odrębną grupę zastosowań stanowią ogniwa paliwowe, czujniki gazowe, membrany ceramiczne oraz materiały dla fotokatalitycznego oczyszczania wody i powietrza ^[5-8]. Właściwości TiO₂ w dużej mierze są determinowane fazą amorficzną bądź krystaliczną materiału (anataz, rutyl, brukit). Wykazano, że anataz wykazuje lepsze właściwości katalityczne, natomiast rutyl lepiej spełnia role białego pigmentu ^[9].

W pracy przedstawiono materiał tytanianowy otrzymany metodą zol-żelową w temperaturze pokojowej. Materiał otrzymano z alkoholanowego prekursora: n-butoksytytanu (TBT Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄). Jako rozpuszczalniki wykorzystano etanol i wodę, natomiast acetyloaceton użyto jako stabilizator prekursora tytanowego. TiO₂ w postaci cienkiego filmu naniesiono metodą spin-top (3000 r.p.m.) na podłoża ceramiczne. Cienkie filmy TiO₂ wygrzewano przez godzinę w powietrzu, w temperaturze 500°C. Materiał poddano badaniom rentgenowskim. Dyfrakcja rentgenowska wykonana dla próbki wygrzanej w temperaturze 500°C pozwoliła określić fazę materiału (amorficzna / krystaliczna), wyznaczyć rozmiar krystalitów, fazę krystalitów (anataz / rutyl) oraz określić grubość filmu tytanowego.

ANALIZA WYNIKÓW

Analizę rentgenowską wykonano na dyfraktometrze proszkowym DRON-2 promieniowaniem Co filtrowanym Fe, metodą rejestracji krokowej. Wyniki analizy jakościowej faz krystalicznych ceramiki pokrytej TiO₂ wskazują, że próbka poza refleksami pochodzącymi od podłoża, między innymi Fe₃O₄, MgFe₂O₄, wykazuje obecność najsilniejszego refleksu TiO₂ – anatazu, co przedstawiono na rysunku [Rys. 1]. Na dyfraktogramie próbki naniesionej na podłoże ceramiczne widoczny jest refleks TiO₂ anatazu przy kącie 29,6.

W przypadku występowania cienkich warstw, nie absorbujących w pełni promieniowania rentgenowskiego istnieje możliwość obliczenia ich grubości. Pomiary wykonano dla linii anatazu TiO₂ próbki i wzorca proszkowego anatazu o grubości nieskończonej dla promieniowania rentgenowskiego. Próbkę mierzono w zakresie kątowym 26-30 [20], w czasie zliczeń 10 [s] [Rys. 1].



Rys.1. Dyfraktogramy próbek: warstwy TiO2 otrzymanej metodą zol-żelową (A), podłoża ceramicznego (B).

Tabela 1. Wyniki badań podłoża ceramicznego oraz warstwy TiO2 otrzymanej metodą zol-żelową.

WIELKOŚCI	PRÓBKA WZORCOWA	PRÓBKA BADANA
INTENSYWNOŚĆ REFLEKSU I _c	25471	672
WIELKOŚĆ KRYSTALITÓW D [Å]	430	153
ODLEGŁOŚĆ MIĘDZYPŁASZCZYZNOWA d [Å]	3,514	3,522

Ze wzoru wiążącego intensywność refleksu pochodzącego od warstwy I_h z intensywnością refleksu dla warstwy o nieskończonej grubości I:

$$\mathbf{I_{h}}=\mathbf{I}(\mathbf{1}\cdot\mathbf{e}^{\frac{-2\cdot\mu\cdot h}{\sin\Theta}})$$

wyliczono grubość warstwy h:

$h = 0,0453 \ [\mu m]$

Z poszerzenia badanego refleksu wyliczono wielkość krystalitów D:

$$D_{kr} = 153 [Å]$$

Podsumowujac, filmy TiO_2 otrzymane technologią zol-żelową i wygrzane w powietrzu w temperaturze 500°C wykazują strukturę krystaliczną, charakterystyczną dla anatazu, co wykazała analiza rentgenowska.

Literatura:

- [1] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press, Inc., San Diego 1990
- [2] U. Diebold; Surf. Sci. Rep. 48, 53-229, 2003
- [3] A. Hreniak, M. Nyk, D. Hreniak, W. Stręk, L. Kępiński, J. Misiewicz, K. Maruszewski; *Mat.Sci.* Vol. 22, No. 3, 2004
- [4] W.M. Liu, Y.X. Chen, G.T. Kou, T. Xu, D.C. Sun; Wear 254, 994-1000, 2003
- [5] S.M. Tracey, S.N.B. Hodgson, A.K. Ray, Z. Ghassemlooy; J. Mater. Process. Technol.77, 86-94, 1998
- [6] M. Zheng, M. Gu, Y. Jin, G. Jin; Mater. Sci. Eng., B77, 55-59, 2000
- [7] A. Mills, S. Le Hunte; J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 108, 1-35, 1997
- [8] J.C. Yu, J.C. Yu, B. Cheng, X. Zhao, Z. Zheng, A.S.K. Li; J. Sol-Gel Sci. Technol. 24, 229-240, 2002
- [9] T. Gerfin, M. Gratzel, L. Walder; *Progress in Inorganic Chemistry* (ed. K.D. Karlin), Wiley & Sons, Inc 44, 345, 1997.

Podziękowanie:

Praca częściowo finansowana przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji, grant 3 T09B 008 26. Autorzy dziękują za finansowe wsparcie.

POMIAR GRUBOŚCI AMORFICZNYCH POWŁOK SiO₂ – TiO₂-Eu METODĄ RENTGENOWSKĄ

Iwona Zareba-Grodź¹, Witold Mielcarek², Krystyna Prociów², Joanna Warycha², Krzysztof Maruszewski^{1,2*}

¹ Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczny, Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej, ul. Smoluchowskiego 25, 50-370 Wrocław

² Instytut Elektrotechniki Oddział Technologii i MateriałoznawstwaElektrotechnicznego we Wrocławiu, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55/61, 50-369 Wrocław

e-mail: krzysztof.maruszewski@pwr.wroc.pl

Nieorganiczne hybrydowe materiały polimerowe można syntezować metodą zol-żelową. Polimery nieorganiczne otrzymane tą techniką uzyskuje się w procesie hydrolizy prekursorów krzemowych (np. TEOS-tetraetoksysilan) w temperaturze pokojowej, w obecności katalizatora kwasowego. Następnie w wodnych roztworach alkoholi zachodzą reakcje kondensacji (żelowania), czego efektem jest tworzenie sieci wiązań krzem–tlen–krzem. W ostatnich latach rozwijają się techniki otrzymywania materiałów na bazie prekursorów tytanowych, glinowych, cyrkonowych, cynkowych i niklowych^[1]. Coraz więcej uwagi poświęca się syntezie i charakterystyce nieorganicznych polimerowych materiałów mieszanych, np. krzemowo-tytanowych (SiO₂-TiO₂). Tlenki tego typu znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle petrochemicznym, szczególnie w procesach katalitycznych^[2]. Materiały hybrydowe SiO₂-TiO₂ oprócz zastosowań jako heterogeniczne katalizatory znajdują zastosowanie jako mikrofiltry, kondensatory do kart elektrycznych, warystory i adsorbenty. SiO₂-TiO₂ są także przygotowywane dla różnych zastosowań optycznych, np. pokryć antyrefleksyjnych, w światłowodach planarnych, optycznych filtrów i optycznych sensorów^[3-9]. Pokrycia SiO₂-TiO₂ jako matryce jonów pierwiastków ziem rzadkich (najczęściej dla europu i terbu) są wykorzystywane w technologii komunikacji optycznej ^[5].

Zrozunienie zależności między charakterystyką strukturalną materiałów krzemowo-tytanowych a ich właściwościami fizyko-chemicznymi (kwasowość, porowatość, tworzenie wiązania chemicznego Si-O-Ti) odgrywa istotną rolę w potencjalnych zastosowaniach^[3-5]. W syntezie zol-żelowej największym problemem w preparacji hybrydowych tlenków SiO₂-TiO₂ jest separacja faz SiO₂ i TiO₂, zależna od różnicy szybkości hydrolizy i kondensacji alkoholanu tytanu i alkoholanu krzemu. Zastosowanie prehydrolizy jednego z prekursorów prowadzi do tworzenia wiązań Si-O-Ti i wysokiej homogeniczności układu. Ogrzewanie tego typu materiałów prowadzi najczęściej do separacji faz i tworzenia w wyższych temperaturach krystalitów tytanu w amorficznej krzemionce^[6].

W pracy przedstawiono materiał krzemowo-tytanowy domieszkowany europem, otrzymany metodą zol-żelową w temperaturze pokojowej, z użyciem katalizatora kwasowego. Materiał otrzymano z alkoholanowych prekursorów: tetraetoskysilanu (Si(OC₂H₅)₄) i n-butoksytytanu (Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄). Jako rozpuszczalnik wykorzystano etanol, natomiast acetyloaceton pełnił rolę stabilizatora prekursora tytanowego. Jon europu wprowadzono do mieszaniny reakcyjnej w postaci Eu(NO₃)₃•6H₂O. SiO₂-TiO₂-Eu w postaci cienkiego filmu naniesiono metodą spin-top (3000 r.p.m.) na podłoża szklane. Materiał wygrzano kolejno w temperaturach 500, 600, 700°C, w powietrzu z szybkością wzrostu temperatury 10°C/min.

ANALIZA WYNIKÓW

Materiał poddano badaniom spektroskopowym (FT IR, FT Raman, XPS), termicznym (TG, DTA) i rentgenowskim. Analiza spektroskopowa potwierdziła tworzenie się wiązania chemicznego Si-O-Ti w badanym układzie oraz wykazała, że powierzchnia materiału jest wzbogacona w krzem. Proszkowa dyfrakcja rentgenowska wykonana dla próbek wygrzewanych w temperaturze 500, 600, 700°C określiła amorficzną fazę materiału. Pomiary TG i DTA prowadzone w powietrzu pozwoliły określić trwałość energetyczną badanego związku, wyznaczyć liczbę etapów reakcji rozkładu i ich zakresy temperaturowe oraz towarzyszące temu efekty energetyczne. Analiza termograwimetryczna (przeprowadzona w zakresie temperatur 23-1050°C) nie wykazała piku egzotermicznego charakterystycznego dla przejścia faza amorficzna – faza krystaliczna.

Pomiar XRD wykonano na dyfraktometrze proszkowym DRON-2 promieniowaniem Co filtrowanym Fe, metodą rejestracji krokowej10-65 [2 Θ]. Wyniki analizy wskazują, że próbki SiO₂-TiO₂-Eu wygrzewane w w/w temperaturach nie zawierają faz krystalicznych a widma są charakterystyczne dla materiałów amorficznych. Na rysunku 1 [Rys. 1] przedstawiono dyfraktogram dla próbki SiO₂-TiO₂-Eu wygrzanej w temperaturze 700°C. Znając skład chemiczny próbki wyznaczono grubość warstwy przez pomiar absorbcji przechodzącego przez nią promieniowania. Pomiar wykonano przy użyciu promieniowania monochromatycznego o długości fali 1,7902 Å.



Rys. 1. Dyfraktogram warstwy SiO₂-TiO₂-Eu wygrzanej w temperaturze 700°C.

Grubość h naniesionej warstwy SiO₂-TiO₂-Eu obliczono ze wzoru:

$$\mathbf{I}_{h} = \mathbf{I} \cdot e^{-\mu \cdot h}$$

 I_h , I - natężenia promieniowania rentgenowskiego przechodzącego przez podłoże z naniesioną warstwą i bez warstwy. Współczynnik absorbcji warstwy μ wynosił 372 [1/cm]. Grubość warstwy SiO₂-TiO₂-Eu wygrzanej w temperaturze 700°C wynosi:

h=2,7µm

Podsumowując, filmy SiO₂-TiO₂-Eu otrzymane technologią zol-żelową i wygrzane w temperaturach 500, 600, 700°C wykazują strukturę amorficzną, co wykazała analiza rentgenowska.

Literatura:

- [1] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press, Inc., San Diego 1990
- [2] E. Pabón, J. Retuert, R. Quijada, A. Zarate, Microporous Mesoporous Mater. 67, 195, 2004
- [3] G. Larsen, H.S. Silva, R.V. de Silva, J. Non-Cryst. Solids 271, 1, 2000
- [4] D.C.M. Dutoit, U. Gőbel, M. Schneider, A. Baiker, J. Catal. 164, 433, 1996
- [5] Q. Fang, M. Meier, J.J. Yu, Z.M. Wang, J.-Y. Zhang, J.X. Wu, A. Kenyon, P.Hoffmann, I. Boyd, Mater. Sci. Eng., B105, 209, 2003
- [6] S. Klein, S. Thorimbert, W.F. Maier, J. Catal. 163, 476, 1996
- [7] D. Panayotov, J.T.Y. Jr, Chem. Phys. Lett. 381, 154, 2003
- [8] G. Larsen, M. Buechler-Skoda, Ch. Nguyen, D. Vu, E. Lotero, J. Non-Cryst. Solids 279, 161, 2001
- [9] A. Eremenko, N. Smirnova, O. Rusina, O. Rusina, O. Linnik, T.B. Eremenko, L. Spanhel,
 - K. Rechthaler, J. Mol. Struct. 553, 1, 2000

Podziękowanie:

Praca częściowo finansowana przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji, grant 3 T09B 008 26. Autorzy dziękują za finansowe wsparcie.

KSZTAŁT PROFILU PIKU DYFRAKCYJNEGO W DYFRAKTOMETRZE BRAGGA-BRENTANA O RÓŻNEJ DŁUGOŚCI RAMION

Arkadiusz Kowalski, Rafał Płaza, Piotr Dul i Andrzej Zięba¹

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Otrzymywanie dużych intensywności pików dla próbek polikrystalicznych jest możliwe w metodach dyfrakcyjnych wykorzystujących ogniskowanie promieniowania. Najważniejszą z nich jest metoda Bragga - Brentana. W teorii metody BB zakłada się zwykle równość obydwu ramion dyfraktometru.

Celem pracy jest teoretyczne i doświadczalne zbadanie skutków modyfikacji powyższego założenia, polegającą na wprowadzeniu ramion różnej długości, równych R oraz R + f.



Rys. 1. Schematyczny rysunek ilustrujący znaczenie poszczególnych parametrów.

Punktem wyjścia opisu teoretycznego jest analityczny wzór określający profil piku dla dyfraktometru z licznikiem pozycjoczułym [1]. Uwzględniając tylko interesujące nas parametry geometryczne (zdefiniowane na rys. 1) ma on postać:

funkcja profilu
$$I(y) \propto (dy/dx)^{-1}$$
, gdzie: $y(x) = \frac{x f \sin \theta - x^2 \sin 2\theta}{R + x \cos \theta}$. (1)

Wzór umożliwia numeryczne wygenerowanie funkcji profilu piku, zależnej od wymienionych parametrów geometrycznych. W celu uzyskania realistycznego profilu rezultat ten należy spleść z funkcjami profilu od innych aberracji.

Z wzoru (1) wyprowadzić można analityczne wyrażenie [1] na wariancję profilu (kwadrat odchylenia standardowego):

¹ Korespondencja: zieba@novell.ftj.agh.edu.pl

$$W \cong \frac{4}{45} \frac{A^4}{R^2} \sin^2 2\varphi + \frac{1}{3} \frac{A^2 f^2}{R^2} \sin^2 \varphi$$
(2)

Pierwszy wyraz powyższego wzoru wyprowadzony został przed laty przez Wilsona [2]. Drugi wyraz pozwala oszacować wielkość efektu związanego z nierówną długością ramion i i jego zależność od kąta dyfrakcji φ i długości oświetlonej częśći próbki 2*A*.

Z wzoru (2) wnioskować można, że pik jest najwęższy dla f = 0, czyli dla równych długości ramion dyfraktometru. Odchylenie standardowe nie jest jednak dobrą miarą szerokości piku. W przypadku powszechnie przyjętej miary, jaką jest szerokość połówkowa, obliczenia numeryczne pokażą, że pik jet najwęższy dla *ujemnych* wartości f rzędu kilku mm. Potwierdzają to eksperymentalne pomiary wykonane na dyfraktometrze HZG-4 dla wzorcowej próbki Si (rys. 2).



Rys 2. Zależność szerokości połówkowej (FWHM) piku 311 krzemu od różnicy długości ramion dyfraktometru

Literatura

- [1] A. Kowalski, Praca magisterska: Kształt profilu piku dyfrakcyjnego w dyfraktometrze o różnej długości ramion, wyposażonym w detektor pozycjoczuły, WFiTJ AGH (2004).
- [2] J. A. C. Wilson (1963). Mathematical Theory of X-Ray Powder Diffractometry. New York. Gordon and Breach. Patrz także: W. Parrish W, and A. J. C. Wilson (1995), in: International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III., p. 424. Uwaga: artykułu tego nie ma w nowym wydaniu Tablic.

DYFRAKTOMETRYCZNA METODA WYZNACZANIA POLIKRYSTALICZNEJ FAZY O ŚLADOWEJ KONCENTRACJI W MATERIALE MONOKRYSTALICZNYM

Danuta Żymierska^a, Krysztof Godwod^a, Julian Auleytner^a, Jarosław Choiński^b

^aInstytut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa ^bLaboratorium Ciężkich Jonów UW, ul. Pasteura 5a, 02-093 Warszawa

W wyniku implantacji jonów do próbek monokrystalicznych mogą powstawać nowe fazy w postaci małych obszarów – wydzieleń. Orientacja tych obszarów jest często całkowicie chaotyczna. Oznacza to, że po implantacji próbka ma postać monokryształu z zawiesiną dodatkowej fazy polikrystalicznej o śladowej koncentracji w granicach od 0,0001 do 0,01 %, w zależności od dawki implantacji. W wielu przypadkach informacje o strukturze wydzieleń dodatkowej fazy są bardzo potrzebne. Dotychczas jedyną metodą badawczą dającą możliwość uzyskania tych informacji była mikroskopia elektronowa. Znacznie prostszą metodą, a poza tym nieniszczącą, wydaje się być dyfraktometria rentgenowska. Zasadnicza trudność polega na bardzo małym natężeniu dodatkowych refleksów pochodzących od mikro- i nano-wydzieleń, spowodowanym ich małą koncentracją. W dyfraktometrii proszkowej próg wykrywalności dodatkowych faz wynosi 0,1 – 0,5%; przez wyposażenie dyfraktometru w monochromator wiązki ugiętej można osiągnąć 0,1%.

W wyniku implantacji ciężkich szybkich jonów (ang. swift heavy ion implantation), czyli jonów o wysokiej energii rzędu kilku MeV na nukleon, na głębokości od kilkunastu do kilkudziesięciu µm (w zależności od rodzaju matrycy oraz rodzaju jonów i ich energii) w matrycy monokrystalicznej powstaje warstwa zagrzebana o grubości 1- 2 µm o zaburzonej strukturze [1 - 4]. W celu badania tych warstewek opracowaliśmy metodę dyfrakcyjną określania dodatkowej fazy polikrystalicznej o bardzo niskiej koncentracji, tworzącej małe ziarna w matrycy monokrystalicznej [5]. Metoda polega na przeprowadzeniu pomiarów dla fazy dodatkowej przy takim położeniu próbki badanej, przy którym natężenie refleksu podstawowego od matrycy monokrystalicznej prawie zanika (jest o 5 do 7 rzędów wielkości niższe). Wtedy możliwe jest zaobserwowanie linii dyfrakcyjnych od polikrystalicznej fazy dodatkowej.

W pracy przedstawiono zastosowanie zaproponowanej przez nas metody do badania monokryształu GaAs implantowanego azotem. Przedmiotem badań była bezdefektowa próbka monokrystaliczna GaAs wytworzona metodą VGF o orientacji (100) i o grubości 0,35 mm. Próbkę implantowano jonami azotu o energii 2,85 MeV/n, czyli o energii całkowitej 40 MeV z Cyklotronu Warszawskiego. Posługując się programem TRIM 5.3 [6] obliczono, że na głębokości 22,7 µm powstała zaburzona warstwa o grubości około 1 µm. Objętość zaburzonej warstwy wynosi około 0,003 objętości całej próbki. Warstwa ta składa się bardzo małych wydzieleń fazy różniącej się od matrycy monokrystalicznej.

Pomiary wykonano na proszkowym dyfraktometrze Siemens Kristalloflex 4, dodatkowo wyposażonym w precyzyjny monochromator kwarcowy w układzie Johanssona, ustawiony pomiędzy próbką a detektorem. Po ustawieniu dyfraktometru na maksimum natężenia dla reflesu 400 kryształ GaAs został skręcony o 13°. Po tym zabiegu natężenie tego odbicia spadło 7 rzędów wielkości. Przy tym ustawieniu wykonano pomiar dyfraktometryczny ze sprzężeniem θ - 2 θ w przedziale kątów 2 θ od 10° do 140°, dla implantowanej i dla nieimplantowanej cześci kryształu GaAs, stosując 50-krotne przemiatanie zakresu pomiarowego. Dla implantowanej cześci próbki zaobserwowano dodatkowe linie o natężeniu rzędu 30 – 50% tła, pochodzące od mikrokrystalitów heksagonalnego GaN [7].

Podsumowując, dzięki zastosowaniu zaproponowanej przez nas metody [5], udalo się ustalić, że powstała w wyniku implantacji kryształu GaAs wysoko energetycznymi jonami azotu warstwa zagrzebana na głębokości około 23 µm składa się mikro-wydzieleń heksagonalnego GaN. Zaproponowana metoda pomiarowa pozwala więc na zaobserwowanie linii dyfrakcyjnych od dodatkowej fazy o śladowej koncentracji znajdującej się pod powierzchnią kryształu na stosunkowo dużej głębokości.

Podziękowania

Praca została częściowo sfinansowana przez Komitet Badań Naukowych (Grant No72/E-67/SPB/5.PR UE/DZ27/2003-2005) oraz przez Komisję Europejską w programie G1MA-CI-2002-4017 (Centrum Doskonałości CEPHEUS).

Literatura

- [1] R. L. Fleischer, P. B. Price, R. M. Walkre, *Nuclear Tracks in Solids*, University of California Press, Berkeley 1975.
- [2] E. Balanzat, Radiat. Effects Defects Solids 126 (1993) 97.
- [3] D. Żymierska, J. Auleytner, J. Choiński, L. Perchuć, K. Godwod, J. Domagała, J. Adamczewska, W. Paszkowicz, K. Regiński, J. Alloys Compd., 328 (2001) 112.
- [4] D. Żymierska, K. Godwod, J. Auleytner, J. Adamczewska, J. Choiński, K. Regiński, J. Alloys Compd., 362 (2004) 248.
- [5] D. Żymierska, K. Godwod. J. Auleytner, J. Phys. D: Appl. Phys., 36 (2003) A202.
- [6] J. P. Biersack, L. G. Haggmark, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., 174 (1980) 257.
- [7] 1999 JCPDS- International Centre for Diffraction Data; C. Yeh et al. Phys. Rev. B 46 (1992) 10086.

IONIC π-COMPLEXES OF Cu(I) AND Ag(I) WITH N-ALLYLHEXAMETHYLENETETRAMINIUM

Vasyl Kinzhybalo, Zbigniew Ciunik, Tadeusz Lis and Marian Mys'kiv

Faculty of Chemistry, Wrocław University, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland Faculty of Chemistry, Ivan Franko National University of L'viv, Kyryla and Mefodia 6, 79005 L'viv, Ukraine

Transition metals with partially occupied *d*-orbitals are known to be the best π -complexation centres. At the same time such d^{10} -metals as Cu(I) and Ag(I) play important role in stereoselective catalysis, separation of alkanes and olefins, biochemical processes and organic synthesis. Contrary to usual for $d^{0 < n < 10}$ coordination centres perpendicular to equatorial ligand plane alignment of unsaturated carbon-carbon bond, in copper(I) and silver(I) π -complexes it lies in the plane of equatorial ligands.

Recently obtained copper chloride complexes with N-allylhexamethylenetetraminium (*Ahmta*) revealed *Ahmta* as an unique ligand, which allows to obtain structures with different topology depending on complexes synthesis conditions [1]. Extensive study of hexamethylenetetramine complexes with Ag(I) salts also provides a good example of its coordination abilities [2].

By means of *ac* electrochemical technique three Cu(I) π -complexes of $[\mu$ -*Ahmta*Cu(NO₃)(H₂O)](NO₃)(H₂O) (**A**), $[\mu$ -*Ahmta*Cu(H₂O)₂](BF₄)₂(H₂O) (**B**) and $[\mu$ -*Ahmta*Cu(H₂O)₂](SiF₆)(H₂O) (**C**) composition were obtained. Joint crystallization from water-ethanol solution of AgNO₃ and *Ahmta*NO₃ leaded to $[(\mu_4$ -*Ahmta*)₂Ag₄(NO₃)₆] (**D**).

In **A**, **B** and **C** the role of *Ahmta* moiety is similar, it acts as bridging π , σ -ligand riving rise to metalo-organic chains. Coordination environment of copper atom in **A** is trigonal-pyramidal with double C=C bond and nitrogen atom from adjacent *Ahmta* moieties and oxygen atom of nitrate anion in equatorial sphere and water moiety in apical position. One nitrate anion and one water moiety are in outer coordination sphere, taking part in formation of branched H-bond network. In **B** and **C** anion moieties from inner coordination sphere are substituted by water molecules, due to higher attraction of 'softer' oxygen atom from water than 'harder' fluorine atoms from BF₄⁻ and SiF₆²⁻ anions to copper(I) coordination centre, itself being a 'soft' acid. The main difference between copper chloride and ionic π -complexes with *Ahmta* is presence of water molecules, which combine strong H-bonds donor and acceptor abilities and, at the same time, provide ionic character of the structures completing Cu(I) coordination sphere and transferring some charge via H-bonds to outer sphere anions.

In contrast to A-C the structure of **D** reveals full coordination possibilities of *Ahmta*. Two independent ligand moieties act in the structure as π,σ,σ,σ -ligand, connecting four independent silver atoms into complicated three-dimensional network. Two silver atoms are π -coordinated having strongly distorted trigonal bipyramidal environment with double C=C bond parallel to equatorial ligands plane.

References

^[1] V.V. Kinzhibalo, M.G. Mys'kiv, V.N. Davydov, Russ. J. Coord. Chem. 28 (2002) 867.

^[2] S.L. Zheng, M.L. Tong, X.M. Chen, Coord. Chem. Rev. 246 (2003) 185.

STRUKTURA DOMENOWA KSYLANAZY XYNII W ROZTWORZE WYZNACZONA W OPARCIU O WYSOKOKĄTOWE ROZPRASZANIE PROMIENIOWANIA RENTGENOWSKIEGO (WAXS)

Maciej Kozak

Zakład Fizyki Makromolekularnej, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań

Ksylanazy (O-glikozydohydrolazy) są enzymami katalizującymi hydrolizę celulozy. Znajdują szerokie zastosowanie w kilku sektorach przemysłu papierniczego oraz w utylizacji odpadów poprodukcyjnych z produkcji żywności i pasz, przetwórstwa paliw czy drewna. Do badań wykorzystano ksylanazę XYNII z *Trichoderma longibrachiatum*. Struktura krystaliczna tego enzymu zbadana została z rozdzielczością 1,5 Å. Celem badań było wyznaczenie struktury domenowej w oparciu o dane wysokokątowego rozpraszania promieniowania synchrotronowego (WAXS) oraz porównanie tak uzyskanego modelu ze strukturą krystaliczną.

Pomiary xylanazy XYNII przeprowadzono na systemie SWAX, linia X33 w EMBL Outstation Hamburg c/o DESY z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego (λ =1.5 Å, linia X33). Odległość próbka-detektor wynosiła 2,2 m pozwalając zarejestrować dane w zakresie 0.12 < s < 9.5 nm⁻¹ (s=4 π sin θ/λ). Pomiary wykonano dla stężeń 2, 5, 15, 30 i 60 mg/ml. Rekonstrukcja modelu domenowego przeprowadzona została przy użyciu programu GASBOR.

Wszystkie obliczenia prowadzono dla modelu zbudowanego ze 190 kul reprezentujących poszczególne aminokwasy tworzące łańcuch polipeptydowy. Uzyskany model w zadowalającym stopniu odwzorowuje przebieg łańcucha polipeptydowego. W większości poprawnie zrekonstruowane zostały także elementy struktury drugorzędowej.

Prezentowane badania wykonano w ramach projektu 2P03B 06525 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji.

BADANIA SAXS WPŁYWU WYBRANYCH SURFAKTANTÓW KATIONOWYCH NA STRUKTURĘ MODELOWYCH UKŁADÓW FOSFOLIPIDOWYCH NA BAZIE DPPC

Maciej Kozak¹, Stefan Jurga¹, Ludwik Domka²

¹Zakład Fizyki Makromolekularnej, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań ²Centrum Technologiczne, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań

Błona komórkowa stanowi barierę oddzielającą komórkę od otoczenia. Właśnie poprzez błonę cząsteczki w tym leki mogą przenikać do wnętrza komórki. Celem prezentowanych badań była analiza wpływu związków powierzchniowo czynnych z błonami biologicznymi. Do badań wybrano czwartorzędowe sole amoniowe (chlorki (alkyloksymetylo)dodecyloksydimetylowe). Mechanizm oddziaływania tego typu związków z błonami biologicznymi najczęściej związany jest z wbudowywaniem się ich łańcuchów hydrofobowych w głąb podwójnej warstwy fosfolipidowej. Wybór czwartorzędowych soli amoniowych nie jest przypadkowy. W ostatnich latach ta grupa związków cieszy się zainteresowaniem jako środki przeciwbakteryjne i grzybobójcze [1,2]. Jako model błony biologicznej posłużyły liposomy otrzymane na bazie DPPC.

Wielowarstwowe liposomy otrzymane zostały w oparciu o zmodyfikowaną metodę wykorzystywaną przez Schnitzer i współpracowników [3]. Czyste układy liposomowe bezpośrednio przed pomiarem mieszane były Z chlorkiem (heksyloksymetylo)dodecyloksydimetylowym oraz (dodecyloksymetylo)dodecyloksydimetylowym o stężeniu 0,1; 0,5; 1 i 5%. Pomiary SAXS wykonane zostały z wykorzystaniem systemu NanoSTAR (Bruker-AXS) oraz promieniowania CuKa. Odległość próbka-detektor wynosiła 0,65 m pozwalając zarejestrować dane w zakresie $0.15 < s < 3 \text{ nm}^{-1}$ (s=4 π sin θ/λ). Pomiary wykonano dla wszystkich stężeń surfaktanta w zakresie temperatur od 20 do 70 °C.

Zaobserwowano, że chlorki (alkyloksymetylo)dodecyloksydimetylowe powodują zaburzenie typowej struktury warstwowej fosfolipidów. Już dodatek 0,5% chlorku powoduje znaczące zaburzenie struktury warstwowej, która zanika już przy stężeniach 1 i 5%.

Badania wykonano przy wsparciu finansowym Ministerstwa Nauki i Informatyzacji, projekt 3T09A 05027.

Literatura

[1] T. Thorsteinsson, T. Loftsson, M. Masson Current Medicinal Chemistry 10, (2003) 1129.

[2] T. Thorsteinsson, M. Masson, K.G. Kristinsson, M.A. Hjalmarsdottir, H. Hilmarsson, T. Loftsson *Joutnal Medicinal Chemistry* **46**, (2003) 4173.

[3] E. Schnitzer, D. Lichtenberg, M.M. Kozlov, Chemistry and Physics of Lipids 126 (2003) 55.

Spis uczestników i autorów prac List of participants and authors

(czcionką pochyłą oznaczono współautorów nieobecnych na Konwersatorium)

Przemysław	Adamski	Łódź	A-59
М.	Aleszkiewicz	Warszawa	B-64
Julian	Auleytner	Warszawa	B-81
С.	Bähtz	Niemcy	<i>B-58</i>
Zbigniew	Bałaga	Częstochowa	<i>B-72</i>
Bogdan	Bana ś	Wrocław	A-60
Jan	Baran	Wrocław	<i>B-42</i>
Katarzyna	Baranowska	Gdańsk	A-45
A.	Barcz	Warszawa	A-63
Tadeusz J.	Bartczak	Łódź	B-43, B-44
Maciej	Barys	Wrocław	A-1
Marcin	B ą czek	Bielsko-Biała	A-13
Jadwiga	B ą k-Misiuk	Warszawa	A-62, A-63
Julia	B ą kowicz	Wrocław	A-14
Barbara	Becker	Gdańsk	A-50
Gabriela	Bednarek	Katowice	<i>B-2</i>
Slavko	Bernik	Slovenia	A-82
Beata	Białek	Częstochowa	A-2
Agata	Białońska	Wrocław	A-3
Elżbieta	Bilewicz	Łódź	A-4
Renata	Bilewicz	Warszawa	<i>O-14</i>
Jerzy	Błażejowski	Gdańsk	<i>B-33</i>
О.	Bodak	Ukraina	A-75
Joanna	Bojarska	Łódź	A-5, B-39, B-79
Beta	Borak	Wrocław	<i>B-78</i>
А.	Boratyński	Warszawa	A-66
Danuta	Branowska	Siedlce	B-51, B-52
Robert	Bronisz	Wrocław	A-6, A-7
Wiesława	Bronowska	Wrocław	0-13, A-21
М.	Brust	Wielka Brytania	B-64
Iwona	Bryndal	Wrocław	A-8
Krzysztof	Brzeziński	Poznań	A-9
Anna	Brzuszkiewicz	Wrocław	A-10
Armand	Budzianowski	Poznań	A-11, A-12

Elżbieta	Budzisz	Łódź	B-4
Grzegorz	Bujacz	Łódź	O-3, A-9, A-27, B-9
Ewa	Bukowska	Wrocław	A-61
Justyna	Chamczyńska	Wrocław	A-14
Władysław	Charmas	Lublin	A-16
Lilianna	Chęcińska	Łódź	A-17, A-18, B-5
Jarosław	Choiński	Warszawa	<i>B-81</i>
Jarosław	Chojnacki	Gdańsk	A-19, A-20, A-44, A-45, A-50
Maria	Chrzanowska	Poznań	A-35
Anna	Ciborska	Gdańsk	A-20, A-45
М.	Cie ś lak-Golonka	Wrocław	O-13, A-21
Zbigniew	Ciunik	Wrocław	A-1, A-3, A-7, A-10, A-23, B-56, B-57, B-82
Danuta	Czakis-Sulikowska	Łódź	<i>B-15</i>
Zbigniew	Czarnocki	Warszawa	B-6
Maria	Członkowska	Poznań	A-64
Radosław	Czopnik	Wrocław	
W.	Czyrek	Łódź	A-27
Marek	Daszkiewicz	Wrocław	O-13, A-21
Ζ.	Daszkiewicz	Opole	<i>B-54</i>
Aleksandra	Dąbrowska	Kraków	<i>O-11,</i>
Р.	Demchenko	Ukraina	A-75
Ryszard	Diduszko	Warszawa	A-65, A-66
Р.	Dłużewski	Warszawa	<i>B-64</i>
Maria	Dobosz	Lublin	<i>B-46</i>
Małgorzata	Domagała	Łódź	O-12, A-18, A-22
J.Z.	Domagała	Warszawa	<i>B-64</i>
Sławomir	Domagała	Warszawa	O-14
Wioleta	Domańska	Gdańsk	A-19
Ludwik	Domka	Poznań	<i>B-84</i>
Viktor	Domuchowski	Warszawa	A-66
Krzysztof	Drabent	Wrocław	A-7, A-23
Józef.	Drabowicz	Częstochowa	A-28
Marek	Drozd	Wrocław	A-42
Henryk	Drozdowski	Poznań	A-24
Alina T.	Dubis	Białystok	<i>B-17</i>
Michał	Duda	Kraków	A-67
Agata	Dudek	Częstochowa	B-59
Karolina	Dudzic	Lublin	A-36
Piotr	Dul	Kraków	B-80

Izabela	Dybała	Lublin	A-25
Grzegorz	Dyl	Wrocław	A-61
К.	Dybko	Warszawa	A-66
Elżbieta	Dynowska	Warszawa	<i>B64</i>
Р.	Dziawa	Warszawa	A-66
Р.	Dzier ż anowski	Warszawa	
Agnieszka	Dzier ż awska-Majewska	Łódź	A-48
Kamil	Dziubek	Poznań	A-29, B-20
Krzysztof	Ejsmont	Opole	A-26
Bartłomiej	Fassa		A-60
Humberto	Fernandes	Poznań	A-27
H.	Figiel	Kraków	B-69
Agnieszka	Filipczak	Łódź	A-28
J.	Font	Hiszpania	<i>B-1</i>
Anna	Froelich	Poznań	A-35
А.	Fuziński	Łódź	<i>B-55</i>
Roman	Gajda	Opole	
Roman	Gajda	Poznań	A-29
Józef	Garbarczyk	Poznań	O-6, A-21
В.	Gaweł	Kraków	A-30
Anna	G ą gor	Wrocław	
Maria	Gdaniec	Poznań	A-39
Tomasz	Girek	Częstochowa	A-28
Damian	Glaser	Poznań	0-6
Marek L.	Główka	Łódź	A-5, A-31, B-39, B-55
Krzysztof	Godwod	Warszawa	<i>B-81</i>
Jolanta	Gołka	Łódź	A-31
Macie	Góra	Kraków	<i>B-13</i>
Ludwik	Górski	Otwock-Świerk	A-68, A-69
Sławomir J.	Grabowski	Łódź	O-12, A-4, A-17, A-22, B-17, B-18, B-29
W.	Graeff	Niemcy	A-62
Michał W.	Gryz	Warszawa	A-32
Maciej	Grzywa	Kraków	A-33
L.D.	Gulay	Ukraina	A-70
Philip	Gütlich	Niemcy	<i>B-2</i>
Matylda	Guzik	Kraków	A-34
Andrzej	Gzella	Poznań	O-9, A-35
А.	Habdas	Poznań	A-53
L.	Handschuh	Poznań	A-27
Jadwiga	Handzlik	Kraków	<i>B-19</i>

Jerzy	Hanuza	Wrocław	B-75
Barbara	Hurkała	Lublin	A-36
Józef	lwaszko	Częstochowa	A-71
Ewa	Jakubczyk	Częstochowa	A-73, A-74
Mieczysław	Jakubczyk	Częstochowa	A-72, A-73, A-74
М.	Janas	Kraków	A-46, A-47
Jan	Janczak	Wrocław	A-40, A-41
Anna	Janecka	Łódź	A-56
Maria	Janecka	Radom	A-37
Hieronim Piotr	Janecki	Radom	A-37, A-38
Jaroslaw	Janicki	Bielsko-Biała	A-13
Rafał	Janicki	Wrocław	B-38
Wojciech	Jankowski	Poznań	A-39
Monika	Jarocha	Kraków	A-42
Mariusz	Jaskólski	Poznań	O-3, A-9, A-27, B-9, B-49
С.	Jelsch	Francja	<i>B-54</i>
Lucjan B.	Jerzykiewicz	Wrocław	A-43
Elżbieta	Jesionka	Gdańsk	A-20, A-44, A-45
А.	Jezierski	Wrocław	<i>B-40</i>
Krzysztof	Junik	Wrocław	A-60
Stefan	Jurga	Poznań	<i>B-84</i>
Urszula	Kalinowska	Łódź	A-18
Justyna	Kalinowska-Tłu ś cik	Kraków	A-46, A-47, A-16
Justyna	Kamińska	Wrocław	A-15
J.	Kaniewski	Warszawa	A-62
Zbigniew	Karczmarzyk	Siedlce	B-51, B-52
Janina	Karolak-Wojciechowska	Łódź	O-1, A-48
Andrzej	Katrusiak	Poznań	A-11, A-12, A-29, B-20
Leszek	Kępiński	Wrocław	O-10, A-81, A-74
Katarzyna	Kieć-Kononowicz	Kraków	B-19
Adam	Kiersnowski	Wrocław	A-15
Rusudan	Kikaleishvili- Domukhovska	Warszawa	A-66
Vasyl	Kinzhybalo	Ukraina	O-4, B-82
Bożena	Klimek	Lublin	A-36
А.	Kłos	Warszawa	A-80, B-76
М.	Кпарр	Niemcy	B-58
Andrzej	Kochel	Wrocław	A-49
Hubert	Kołodziej	Wrocław	<i>B-70</i>
Katarzyna	Kołodziejak	Warszawa	A-65

Antoni	Konitz	Gdańsk	A-51, B-33
Joanna.	Kończyk	Częstochowa	A-75, B-26, B-27, B-28
Bohdan	Korybut-Daszkiewicz	Warszawa	<i>O-14</i>
Zofia	Kosturkiewicz	Poznań	
Jerzy	Kowalczyk	Wrocław	A-79
Jolanta	Kowalska	Wrocław	A-10
Andrzej	Kowalski	Wrocław	
Arkadiusz	Kowalski	Kraków	B-80
Maciej	Kozak	Poznań	B-83, B-84
Bartłomiej	Kozakowski	Kraków	O-11, A-77
Anna E.	Kozioł	Lublin	A-16, A-25, A-36
Krystyna	Kozłowska	Łódź	A-31
Ludwina	Krajczyk	Wrocław	A-76
Henryk	Krawczyk	Łódź	<i>B-47</i>
Anna	Kropidłowska	Gdańsk	A-50
Mirosława	Królikowska	Poznań	A-52, A-53
Rafał	Kruszynski	Łódź	A-54, A-55, A-56, B-43, A-44
Karol	Krzymiński	Gdańsk	В-33
Ryszard	Kubiak	Wrocław	A-40, A-41, B-40
Damian	Kucharczyk	Wrocław	
Małgorzata	Kucharska	Wrocław	
Jacek	Kucytowski	Katowice	A-78
Mrian	Kuczek	Opole	A-8
Tomasz	Kunda	Warszawa	В-7
Antoni R.	Kunicki	Warszawa	В-3
Katarzyna.	Kurpiewska	Kraków	B-1
Joachim	Kusz	Katowice	B-2
Janusz	Leciejewicz	Warszawa	A-32, B-35, B-36, B-37
С.	Lecomte	Francja	B-54
Maria	Lefeld-Sosnowska	Warszawa	A-80, B-76
Kinga	Leszczyńska	Warszawa	В-3
Krzysztof	Lewiński	Kraków	B-1
Beata	Liberek	Gdańsk	A-51
Tadeusz	Lis	Wrocław	A-8, A-10, B-32, B-82
Irena	Lorenc-Kubis	Wrocław	A-10
Aleksandra	Lubińska	Wrocław	A-79
llona	Łabęcka	Wrocław	A-14
Wiesław	Łasocha	Kraków	A-30, A-33, A-34, B-12
Marta	Ławecka	Warszawa	
Krystyna	Ławniczak-Jabłońska	Warszawa	O-5, B-65

Kazimierz	Łukaszewicz	Wrocław	
Elżbieta	Łusakowska	Warszawa	A-62, A-66
V.	Łysiak	Katowice	A-47
Bogusław	Macalik	Wrocław	A-76
Izabela	Madura	Warszawa	B-3
A.	Malinowska	Warszawa	A-80
Janusz	Malinowski	Kraków	B-69
Magdalena	Małecka	Łódź	B-4, B-5
Małgorzata	Małecka	Wrocław	A-81
Bernard	Marciniak	Częstochowa	B-25, B-26, B-77
Krzysztof	Maruszewski	Wrocław	B-78, B-79
R.	Matvijishyn	Ukraina	A-75
Łukasz	Matyjasek	Warszawa	<i>B</i> -7
Jan K.	Maurin	Warszawa	B-6
Adam	Mazurek	Warszawa	B-7
Mirosław	Mączka	Wrocław	<i>B-75</i>
Agnieszka	Mech	Wrocław	B-8
Karolina.	Michalska	Poznań	B-9
Wanda	Midura	Łódź	<i>B-28</i>
Witold	Mielcarek	Wrocław	A-82, B-70, B-78, B-79
Marian	Mikołajczyk	Łódź	A-28, A-28
Roman.	Minikayev	Warszawa	A-58, B-64
Andrzej	Misiuk	Warszawa	A-62, A-63
Mathias	Meyer	Wrocław	
Grzegorz	Mlostoń	Łódź	B-5
Anna	Modry	Wrocław	<i>B-38</i>
Andrzej	Molak	Katowice	B-71
Barbara	Morzyk-Ociepa	Częstochowa	B-23, B-25
Izabela	Mossakowska	Wrocław	B-10, B-77
Agnieszka	Mrozek	Łódź	0-1, B-11
Jerzy	Mroziński	Wrocław	B-56, B-57
J.	Muszalski	Warszawa	A-62
А.	Mycielski	Warszawa	A-66
Marian	Mys'kiv	Ukraina	O-4, B-82
Wojciech	Nitek	Kraków	A-33, B-13, B14
Zygmunt	Nitkiewicz	Częstochowa	B-59, B-72
Janina	Nowak	Lublin	A-16
Dorota	Nowak-Woźny	Wrocław	B-70
Jolanta	Obniska	Kraków	A-48
J.	Ochocki	Łódź	A-18, B-57

Andrzej	Olczak	Łódź	A-5, A-31, B-11, B-39
Maria	Olczak-Kobza	Łódź	<i>B-11</i>
Anna	Olejniczak	Poznań	A-11
<i>I.D.</i>	Olekseyuk	Ukraina	A-70
Barbara J.	Oleksyn	Kraków	A-46, A-47, B-13, B-16, B-34, B-41
К.	Orlińska	Warszawa	A-62, A-63
Natalia	Orlińska	Katowice	<i>B-60</i>
Agata	Orłów	Kraków	B-16
Karolina	Orłowska	Łódź	B-15
Dariusz	Orzechowski	Kraków	B-61
V.	Osinniy	Warszawa	A-66
К.	Ostrowska	Kraków	A-46
Paweł	Pacek	Katowice	B-63
Anna	Paj ą czkowska	Warszawa	A-80, B-76
Marcin	Palusiak	Łódź	B-17, B-18
Santosh	Panjikar	Niemcy	A-9
Oliwia	Pasternak	Poznań	O-3, A-27
Wojciech	Paszkowicz	Warszawa	B-58, B-62
Marek	Pa ś ciak	Wrocław	O-10
Agnieszka	Pattek-Janczyk	Kraków	<i>B-12</i>
Oleksii	Pavlyuk	Ukraina	<i>O-4</i>
Włodzimierz	Pawliuk	Częstochowa	<i>B-27</i>
Dorota Anna	Pawlak	Warszawa	A-65
А.	Pawłowski	Kraków	A-69
Jerzy B.	Pełka	Warszawa	O-15, B-64
Adam	Pietraszko	Wrocław	O-10, A-70, B-8
Jacek	Pigłowski	Wrocław	A-15
Jerzy	Pikies	Gdańsk	A-19
Sylwia	Piłat	Kraków	B-19
Ewa	Piskorska	Warszawa	O-5, B-65
Paweł	Piszora	Poznań	B-58, B-66
Tomasz	Plackowski	Wrocław	A-61
Damian	Plażuk	Łódź	<i>B-29</i>
Rafał	Płaza	Kraków	B-80
Małgorzata	Płońska	Sosnowiec	<i>B-63</i>
Marcin	Podsiadło	Poznań	B-20
Katarzyna	Pogorzelec-Glaser	Poznań	B-21
Antoni	Polanowski	Wrocław	A-10
J.	Polański	Katowice	A-47
Piotr	Polcyn	Warszawa	B-45

Tadeusz	Połoński	Gdańsk	A-39
Thathan	Premkumar	Indie	<i>B-36</i>
Wojciech	Prochwicz	Częstochowa	B-27
Krystyna	Prociów	Wrocław	A-82, B-70, B-78, B-79
Władysław	Proszak	Rzeszów	B-67, B-68
М.	Prujszczyk	Warszawa	A-63
Małgorzata	Rabiej	Bielsko-Biała	B-22
Stanisław	Rabiej	Bielsko-Biała	B-22
Alicja	Rafalska-Łasocha	Kraków	<i>B-12</i>
Alicja	Ratuszna	Katowice	B-71
М.	Ribó	Hiszpania	<i>B-1</i>
Jarosław	Romański	Łódź	B-5
Magdalena	Rogóż	Kraków	B-41
Ewa	Różycka-Sokołowska	Częstochowa	B-23, B-24, B-25, B-26, B-27, B-28
Bogna	Rudolf	Łódź	<i>B-18</i>
Agnieszka J.	Rybarczyk-Pirek	Łódź	A-4, B-29
Andrzej	Rykowski	Siedlce	B-51, B-52
Р.	Sass	Poznań	A-52
John R.	Scheffer	Kanada	A-14
О.Н.	Seeck	Niemcy	B-64
Dominik	Senczyk	Poznań	A-83
Janusz	Sepioł	Kraków	<i>B-13</i>
Artem	Shalimov	Słowenia	O-16, A-62
Lesław	Sieroń	Łódź	A-55, B-30, B-31
Krzysztof	Sierosławski	Wrocław	B-32
Wiesława	Sikora	Kraków	B-69
Artur	Sikorski	Gdańsk	A-51, B-33
Michał	Sikorski	Poznań	<i>O-3, A-2</i> 7
А.	Siwek	Lublin	<i>B-46</i>
Agnieszka	Skórska	Kraków	B-34
Tadeusz	Słonka	Wrocław	<i>B-70</i>
R.	Sobierajski	Warszawa	B-64
Piotr	Sobota	Wrocław	A-43
Piotr	Solarz	Wrocław	В-8
Katarzyna	Sowińska	Łódź	A-58
Hartmunt	Spiering	Niemcy	<i>B-2</i>
Katarzyna	Stadnicka	Kraków	A-42, B-19, B-48
Wojciech	Starosta	Warszawa	A-32, B-35, B-36, B-37
Przemysław	Starynowicz	Wrocław	B-38
Ζ.	Staszak	Wrocław	0-13

Tomasz	Stepkowski	Poznań	A-9
Z.M.	Stępień	Częstochowa	A-74
Julia	Stępień-Damm	Wrocław	A-70
T.	Story	Warszawa	A-66
Matra	Struga	Lublin	A-36
К.	Suchocka-Gałaś	<i>Toru</i> ń	A-57
Justyna	Supel	Kraków	
В.	Surma	Warszawa	A-63
Maria	Suszyńska	Wrocław	A-76
Kinga	Suwińska	Warszawa	0-2
Karina	Szamocka	Katowice	B-71
М.	Szmida	Wrocław	A-76
Małgorzata	Szczesio	Łódź	A-5, B-39
Elżbieta	Szostak	Kraków	<i>B-14</i>
Krzysztof	Sztanke	Lublin	A-25
Małgorzata	Śledź	Wrocław	B-40, B-42
Katarzyna	Ślepokura	Wrocław	B-32
Czesław	Ś lusarczyk	Bielsko-Biała	A-57
В.	Taliashvili	Warszawa	A-66
Iwona	Tesarowicz	Kraków	B-41
Fumio	Toda	Japonia	<i>B-45</i>
Adam	Tokarz	Częstochowa	B-72
Paweł E.	Tomaszewski	Wrocław	B-73
Małgorzata	Topyła	Lublin	A-16
Maria	Trelińska-Wla ż lak	Wrocław	A-15
Monika	Trzebiatowska- Gusowska	Wrocław	B-42
Agata	Trzęsowska	Łódź	B-43, B-44
llona	Turowska-Tyrk	Wrocław	A-14
Dorota	Tuwalska	Gdańsk	A-51
zbigniew	Tylczyński	Poznań	A-64
Grzegorz	Urban	Kraków	
Zofia	Urbańczyk-Lipkowska	Warszawa	B-45, B-51, B-52
Józef	Utko	Wrocław	A-43
М.	Vilanova	Hiszpania	<i>B-1</i>
Adam	Walasek	Wrocław	<i>B-74</i>
Feng	Wang	USA	<i>B-64</i>
Ζ.	Wang	Wielka Brytania	<i>O-15</i>
Joanna	Warycha	Wrocław	A-82, B-78, B-79
Alicja	Wa ś kowska	Wrocław	B-40, B-75

Ι.	Wawrzycka-Gorczyca	Lublin	B-46
Michał	Wieczorek	Częstochowa	A-28, B-28
Wanda	Wieczorek	Łódź	A-55, B-24
E.	Wierzbicka	Warszawa	B-76
Wojciech	Wierzchowski	Warszawa	A-62, B-6
Krzysztof	Wieteska	Warszawa	A-62, B-6
Agnieszka	Więckowska	Warszawa	<i>O-14</i>
Hanna	Wilimowska-Pelc	Wrocław	A-10
Tadeusz	Wilusz	Wrocław	A-10
Markus	Winter	Wielka Brytania	O-8
Jakub	Wojciechowski	Łódź	A-58, B-15, B-47
Wiesław	Wojnowski	Gdańsk	A-20, A-44, A-45
Łukasz	Wojtas	Kraków	B-48
Agnieszka	Wojtkowiak	Poznań	B-49
Krystyna	Wokulska	Katowice	A-78, B-63
Zygmunt	Wokulski	Katowice	B-60
Wojciech M.	Wolf	Łódź	A-58, B-15, B-47
Janusz	Wolny	Kraków	O-11, A-67, A-77, B-50, B-61, B-65
Irena	Wolska	Poznań	B-50, B-65
Marek	Wołcyrz	Wrocław	O-10, A-70, A-79
Krzysztof	Woźniak	Warszawa	0-7, 0-14
Lucyna A.	Woźniak	Łódź	<i>B-24</i>
Grażyna	Wójcik	Wrocław	B-10, B-77
Waldemar	Wysocki	Siedlce	B-51, B-52
Wujiong	Xia	Kanada	A-14
А.	Zabrzeńska	Kraków	A-46
Janusz	Zachara	Warszawa	В-3
Janusz	Zakrzewski	Łódź	B-18, B-29
Andrzej	Zaleski	Wrocław	A-61
Jacek	Zaleski	Opole	A-26, B-53, B-54
Katarzyna	Zaremba	Kraków	<i>B-12</i>
Iwona	Zaręba-Grodź	Wrocław	B-78, B-79
Bartosz	Zarychta	Opole	B-53, B-54
Michał	Zieliński	Kanada	B-55
Andrzej	Zięba	Kraków	B-80
Eugeniusz	Zych	Wrocław	<i>B-74</i>
Aniela	Żmijko	Wrocław	A-10
Bogumiła	Żurowska	Wrocław	B-56, B-57
Danuta	Żymierska	Wrocław	B-81

Notatki

Notatki
Notatki

Notatki

