Komitet Krystalografii PAN Instytut Niskich Temperatur i Badan Strukturalnych PAN

49 Konwersatorium Krystalograficzne Polish Crystallographic Meeting

Wrocław, 29 - 30 VI 2006



48 Konwersatorium Krystalograficzne Wrocław, 29 – 30 VI 2006

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)

Sponsor:

Oxford Diffraction Ltd. (www.oxford-diffraction.com)

Komitet Organizacyjny:

Adam Pietraszko - przewodniczący, Kazimierz Łukaszewicz - honorowy przewodniczący, Marek Daszkiewicz, Anna Gągor, Wasyl Kindżybało, Małgorzata Kucharska, Ryszard Kubiak, Jan Janczak, Marek Paściak, Julia Stępień-Damm, 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 48 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, 29 czerwca 2006 r.

9:15	OTWARCIE KONWERSATORIUM	
9:25 – 9:55	<u>Kazimierz Łukaszewicz</u> Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław "Rola profesora Włodzimierza Trzebiatowskiego w rozwoju krystalografii w Polsce"	0-1
9:55 – 10:20	<u>Marek L. Główka</u> , Andrzej Olczak, Jolanta Gołka Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka "Molekularna struktura wybranych pochodnych arylokarboksyamidrazonów a ich aktywność tuberkulostatyczna"	0-2
10:20 – 10:45	Izabela Redzynia, Grzegorz Bujacz, Mariusz Jaskólski, Anna Ljunggren, Magnus Abrahamson Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka; Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań; Centrum Badań Biokrystalograficznych, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań; Zakład Medycyny Laboratoryjnej, Uniwersytet w Lund "Structure and mode of action of chagasin, a protease inhibitor from <i>trypanosoma cruzi</i> "	0-3
10:45 – 11:05	Dariusz Świerczyński, Vitaly I. Kalchenko, Janusz Lipkowski Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa; Instytut Chemii Organicznej Narodowej Akademii Nauk Ukrainy, Kijów "Structure of inclusion compounds formed by calixresorcinarenes"	0-4
11:05 – 11:35	PRZERWA	
11:35 – 12:55	<u>Edyta Kołodziejczyk</u> , Janusz Lipkowski, Janusz Lewiński Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa; Wydział Chemii Politechniki Warszawskiej "Inżynieria krystaliczna koordynacyjnych kompleksów glinu, galu i indu z wybranymi ligandami organicznymi"	0-5
12:55 – 12:15	<u>Joachim Kusz</u> Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, Katowice "Uporządkowanie bliskiego i dalekiego zasięgu na przykładzie wybranych związków kompleksowych żelaza (II)"	0-6
12:15 – 12:35	<u>Kazimierz Stróż</u> Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, Katowice "Określanie elementów symetrii w świetle raportów Komisji IUCr do Spraw Nomenklatury Krystalograficznej"	0-7

12:35 – 12:55	<u>Edward A. Görlich</u> Instytut Fizyki, Uniwersytet Jagielloński, Kraków "Narodowe Centrum Promieniowania Synchrotronowego – status projektu"	O-8
12:55 – 13:10	<u>Zofia Kosturkiewicz</u> Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań "Przygotowywany do <i>IUCr Newsletter</i> artykuł » <i>Crystallography in</i> <i>Poland</i> « prezentujący stan krystalografii w Polsce"	0-9
13:10 - 14:45	OBIAD	
15:00 – 15:30	<u>Frank van Meurs</u> , Arjen Storm, Anita Coetzee Bruker AXS BV, Delft, The Netherlands "Optics for single crystal diffraction experiments"	0-10
15:30 – 15:50	<u>Andrzej Zięba</u> Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków "Dyfraktometry laboratoryjne pracujące z półprzewodnikowymi detektorami paskowymi"	0-11
15:50 – 16:20	Damian Kucharczyk Oxford Diffraction Poland "A novel instrument for <i>in-situ</i> X-ray inspection of protein crystals in multi-well plates"	0-12
16:20 – 16:45	<u>Armand Budzianowski</u> , Andrzej Katrusiak Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań "Pressure crystallization of liquids" – prezentacja filmu	0-13
16:45 – 18:45	SESJA PLAKATOWA - A	
19:00 – 20:00	Pierwsze Walne Zebranie Polskiego Towarzystwa Krystalograficznego	
20:00	SPOTKANIE TOWARZYSKIE	

Piątek, 30 czerwca 2006 r.

9:00 – 9:25	<u>Janina Karolak – Wojciechowska</u> , Katarzyna Kieć – Kononowicz, Andrzej Fruziński Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka; Collegium Medicum, Uniwersytet Jagielloński, Kraków "Badania krystalograficzne jako podstawa do analizy zależności struktura aktywność – SAR i QSAR"	O-14
9:25 – 9:50	Oleksii Pavlyuk, Tadeusz Lis, <u>Marian Mys'kiv</u> Wydział Chemii, Uniwersytet im. Iwana Franko, Lwów; Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski "X-ray visualization of unusual CuCN-catalytic transformations of N-allylquinolinium salts"	0-15
9:50 – 10:10	Robert Bronisz, Zbigniew Ciunik, <u>Krzysztof Drabent</u> Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski "Polimery koordynacyjne Cu(I) z poliazolami"	0-16
10:10 – 12:10	SESJA PLAKATOWA – B	
12:15 – 12:35	<u>Jarosław Chojnacki</u> Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska "Struktura silanotiolanów. Wpływ otoczenia chemicznego na parametry geometryczne grupy -SSi(OR) ₃ "	0-17
12:35 – 13:00	Adam Kiersnowski, Justyna Dołęga, Jacek Pigłowski, Ryszard Kwiatkowski, Stanisław Rabiej Zakład Inżynierii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska; Zakład Fizyki i Badań Strukturalnych, Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych, Akademia Techniczno – Humanistyczna, Bielsko – Biała "Struktura nanokompozytów z semikrystalicznych polimerów i warstwowych glinokrzemianów"	O–18
13:00 – 13:20	<u>Marian Surowiec,</u> Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, Katowice "Złote relacje w kwazikryształach"	0-19
13:20 - 13:40	Roman Minikayev, Wojciech Paszkowicz, Paweł Piszora, Carsten Bähtz, Christian Lathe, Sławomir Podsiadło Instytut Fizyki PAN, Warszawa; Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań; Department of Materials Science, Darmstadt University of Technology; GeoForschungZentrum, Potsdam; Hasylab/DESY, Hamburg; Wydział Chemii, Politechnika Warszawska "Compressibility and thermal expansion of polycrystalline indium nitride"	O-20
13:40	ZAKOŃCZENIE KONWERSATORIUM	



100-LECIE URODZIN PROF. WŁODZIMIERZA TRZEBIATOWSKIEGO 40-LECIE POWSTANIA INSTYTUTU NISKICH TEMPERATUR I BADAŃ STRUKTURALNYCH PAN WE WROCŁAWIU

w ramach obchodów ustanowionego przez PAN Roku Trzebiatowskiego - 2006

pod patronatem

Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego prof. dr hab. Michała Seweryńskiego Prezesa Polskiej Akademii Nauk prof. dr hab. Andrzeja B. Legockiego Przewodniczącego Wydziału III Polskiej Akademii Nauk prof. dr hab. Henryka Szymczaka Przewodniczącego Konferencji Rektorów Akademickich Szkół Polskich prof. dr hab. Tadeusza Lutego Przewodniczącego Rady Naukowej INTiBS PAN prof. dr hab. Lucjana Sobczyka Prezydenta Miasta Wrocławia dr Rafała Dutkiewicza Marszałka Województwa Dolnośląskiego Pawła Wróblewskiego



W ramach Sesji referaty wygłoszą: Henryk Drulis, Jan Klamut, Kazimierz Łukaszewicz, Józef Sznajd, Robert Troć i Józef Wrzyszcz W programie koncert kameralny: prawykonanie Tria na flet, skrzypce i fortepian "Włodzimierz Trzebiatowski pro memoria" Piotra Drożdżewskiego

> 15 września 2006 r. godz. 10:30 Audytorium INTiBS PAN, ul. Okólna 2 we Wrocławiu Szczegółowy program Sesji: www.int.pan.wroc.pl

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN zaprasza na wrześniową Sesję Naukową poświęconą profesorowi Włodzimierzowi Trzebiatowskiemu. Obecne **48 Konwersatorium Krystalograficzne** organizowane jest w **50 roczni**cę pierwszego Konwersatorium z Rentgenografii, które odbyło się z inicjatywy prof. Włodzimierza Trzebiatowskiego 23 VI 1956 r. w Zakładzie Badań Strukturalnych Instytutu Chemii Fizycznej PAN, w tzw. starym gmachu chemii Politechniki Wrocławskiej, w **100 rocznicę** urodzin prof. Trzebiatowskiego oraz **40 rocznicę** powstania INTiBS PAN. Te trzy rocznice znajdą swoje odbicie w programie tegorocznego Konwersatorium.

Roli prof. Trzebiatowskiego w rozwoju krystalografii w Polsce i historii Konwersatorium poświęcony jest referat prof. Kazimierza Łukaszewicza inaugurujący konferencję (por. 0-1).

Jako uzupełnienie tego wystąpienia prezentujemy poniżej archiwalny tekst prof. Zdzisława Gałdeckiego (1924 – 2000), współtwórcy sukcesu Konwersatoriów Krystalograficznych - ich wieloletniego organizatora, który ukazał się w materiałach konferencyjnych w roku 1988 z okazji jubileuszowej - 30 edycji Konwersatorium. Artykuł opisuje początki Konwersatoriów i stanowi spojrzenie na polską krystalografię w roku 1988.

Aktualny stan polskiej krystalografii będzie prezentował tekst prof. Zofii Kosturkiewicz przygotowywany do biuletynu Międzynarodowej Unii Krystalograficznej *IUCr Newsletter* (por. **O-9**).

Artykuł archiwalny



DZWÓJ NOWOCZESNEJ KRYSTALOGRAFII W POLSCE I NOWE DZENIA KRYSTALOGRAFICZNYCH PROGRAMÓW KOMPUTEROWYCH Z. Gałdecki

instytut Chemii Ogólnej Politechniki Łódzkiej, ul.Zwirki 36. 20-924 Łódź

2. Gadaed
Instytut Chemis Orohomsza Folitechniki kodskiej, ul. Akirki
Instytut Chemis Orohomsza Karling Karlingenezeti i upłynyky ny skalak
Stadaed Status Chemis Chemis Pistycznej PAN y Starym Orohomsza Karlingenezeti i upłynyky ny skalak
Status Chemis Chemistra Chemis Pistycznej PAN y Starym Orohomsza Karlingenezeti i upłynyky Orohomsza Karlingenezeti i upłynyky orok
Status Chemis Chemistra Chemis Pistycznej PAN y Starym Orok
Starym Orok Chemistra Chemis Pistycznej PAN y Starym Orok
Star

ROZWÓJ NOWOCZESNEJ KRYSTALOGRAFII W POLSCE I NOWE WDROŻENIA KRYSTALOGRAFICZNYCH PROGRAMÓW KOMPUTEROWYCH

Z. Gałdecki

Instytut Chemii Ogólnej Politechniki Łódzkiej, ul. Żwirki 36, 90-924 Łódź

Od pierwszego Konwersatorium z Rentgenografii upłyneły niemal dokładnie 32 lata. Odbyło się ono z inicjatywy Profesora Włodzimierza Trzebiatowskiego 23 czerwca 1956 r. w Zakładzie Badań Strukturalnych Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Starym Gmachu Chemii Politechniki Wrocławskiej. Program obejmował cztery referaty ustne (prof. A. Swaryczewskiego i magistrów: Z. Gałdeckiego, K. Łukaszewicza i St. Węglowskiego). Obecne Jubileuszowe XXX Konwersatorium jest okazją do krytycznego spojrzenia na rozwój nowoczesnej krystalografii w Polsce.

Można stwierdzić, że zbyt długo nie uświadamiali sobie polscy krystalografowie znaczenia odkrycia dyfrakcji promieni rentgenowskich dla krystalografii i zasadniczego przeobrażenia tej nauki. Nie jest bezpodstawne stwierdzenie P. P. Ewalda w monografii pt. "Fifty Years of X-ray Diffraction" opublikowanej pod jego redakcja w 1962 r. dla Międzynarodowej Unii Krystalografii: "In Poland there are X-ray laboratories at the six universities and some more at state or academy institutions, but the output seems not to be high" (str. 505). Stwierdzenie to można uznać za uzasadnione, jeśli jako podstawę tej negatywnej opinii przyjąć liczbę publikacji w wydawanych od 1948 r. Acta Crystallographica. Zażenowanie musi budzić fakt, że w tym czasopiśmie Międzynarodowej Unii Krystalografii w ciągu 27 lat (1948 - 1974) ukazały się tylko 2 (dwie!) publikacje polskich autorów i to pod koniec tego okresu. Zasadniczy zwrot nastąpił dopiero w 1977 r. i od tego czasu ukazuje się rocznie ok. 20 – 30 publikacji w *Acta Cryst*. Niewielki wzrost polskich publikacji w tym czasopiśmie w latach ostatnich można wytłumaczyć coraz liczniejszym publikowaniem prac o szerszym znaczeniu w czasopismach niekrystalograficznych.

Nie analizując przyczyn tego opóźnienia należy się jednak zastanowić, co spowodowało nie tylko jego wyrównanie, lecz nawet zbliżenie się polskiej krystalografii do średniego poziomu czołówki światowej, czego wyrazem było m. in. zorganizowanie w Warszawie XI Międzynarodowego Kongresu Krystalografii (1978) a następnie X Europejskiej Konferencji we Wrocławiu (1986). W dużym stopniu zawdzięczamy to cennym inicjatywom i wytężonej działalności Profesora Włodzimierza Trzebiatowskiego, który nie będac krystalografem a fizykochemikiem przewidywał jednak najnowsze kierunki rozwojowe krystalografii wraz z dyfrakcyjnymi metodami badań strukturalnych i położył dla niej w kraju nieocenione zasługi. Do najważniejszych z tych inicjatyw należało utworzenie Komisji Krystalografii Polskiej Akademii Nauk (przekształconej później w Komitet Krystalografii), przystąpienie Polski do Międzynarodowej Unii Krystalografii, zapoczątkowanie dorocznych Konwersatoriów Rentgenograficznych (1956) i Szkół Rentgenografii Strukturalnej (1967). Na tych inicjatywach wychowało się całe pokolenie nowoczesnych polskich krystalografów pokonując szybko dystans dzielący nas od Uznałem więc za stosowne poświęcić Jubileuszowe XXX poziomu światowego. Konwersatorium Krystalograficzne pamięci Profesora Włodzimierza Trzebiatowskiego.

Zarówno Konwersatoria jak i Szkoły odbywały się tradycyjnie pod patronatem Komisji Krystalografii PAN, a następnie (po utworzeniu Komitetu) Komisji Analizy Strukturalnej Komitetu Krystalografii PAN. Liczba uczestników Konwersatoriów i liczba referatów szybko rosła. Od XIII Konwersatorium w 1968 r. (na którym wygłoszono 21 referatów) konferencje te z jednodniowych przekształcono w dwudniowe. Od XVI Konwersatorium (1971) zmieniono nazwę Konwersatoriów Rentgenograficznych na Konwersatoria Krystalograficzne. Od XXIV Konwersatorium (1981) liczba uczestników przekraczała już 80 osób.

Duże znaczenie dla rozwoju nowoczesnej krystalografii miały też Polskie Szkoły Rentgenografii (przemianowane później na Szkoły Krystalografii). Pierwsza zorganizowana została pod kierunkiem Profesora W. Trzebiatowskiego w 1967 r. w Ustroniu Wielkopolskim z licznym udziałem wybitnych krystalografów radzieckich jako wykładowców. Przekazali nam oni na wysokim poziomie znajomość krystalografii geometrycznej oraz rentgenografii strukturalnej w oparciu o metody pattersonowskie. Drugim zasługującym na podkreślenie wydarzeniem była III Szkoła Rentgenografii Strukturalnej zorganizowana przez Politechnikę Łódzką w Jabłonnie w 1972 r. Koncentrowała się ona na krystalografii białek, dyfraktometrii monokrystalicznej, obliczeniach krystalograficznych, ale przede wszystkim na metodach bezpośrednich. Wykładowcami byli głównie krystalografowie z Wielkiej Brytanii, m. in. prof. D. C. Hodgkin z Oxfordu. Znaczenie tej Szkoły było szczególne. Można zauważyć, że dzięki niej nastąpił nie tylko wzrost liczby prac w Polsce z zastosowaniem metod bezpośrednich i liczby publikacji w Acta Cryst., lecz także znaczne ożywienie współpracy i wymiany naukowej z ośrodkami zachodnimi. Podobny charakter miała IV Szkoła zorganizowana w Jabłonnie w 1974 r. przez Uniwersytet Poznański. Ostatnia z dotychczasowych – IX Polska Szkoła Krystalografii dotycząca zagadnień "kryształ

Artykuł archiwalny

a cząsteczka" została zorganizowana przez Instytut Chemii Fizycznej PAN w Jaszowcu w 1987 r. Niemałe znaczenie dla rozwoju nowoczesnej krystalografii w Polsce mają także Sympozja Krystalochemii Organicznej organizowane pod patronatem Komisji Analizy Strukturalnej co ok. 2 lata od 1977 r. przez Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu.

Na intensyfikację krystalograficznych badań strukturalnych duży wpływ miało też włączenie ich w poprzedniej pięciolatce do Międzyresortowego Programu Badań Podstawowych MR.I.9 kierowanego przez Prof. B. Trzebiatowską. Od 1986 r. utworzony został Resortowy Program Badań Podstawowych RP.II.10 Ministerstwa Edukacji Narodowej, koordynowany przez Politechnikę Łódzką, pt. "Struktura krystaliczna i molekularna a własności związków o działaniu biologicznym". Jest to w zasadzie pierwszy program, w którym dominującą rolę odgrywają badania krystalograficzne, skupiający 21 ośrodków szkolnictwa wyższego i PAN, a więc wszystkie krajowe ośrodki, w których prace krystalograficzne powiązane są z potrzebami biologii. Stanowią one znaczną część potencjału kadrowego polskich krystalografów. Ważniejszymi grupami tematycznymi rozwiązywanymi w tym Programie są:

- Struktura i własności steroidów i terpenów oraz mechanizmy ich działania biologicznego.
- Struktur białek, peptydów, aminokwasów, amin biogennych oraz ich kompleksów.
- Struktura i własności cukrów i ich pochodnych.
- Synteza, krystalizacja i struktura modyfikowanych komponentów kwasów rybonukleinowych oraz nukleozydów i ich własności biologiczne.
- Synteza, struktura i własności alkaloidów i ich pochodnych.
- Struktura i własności związków metaloorganicznych oraz nowych kompleksów miedzi o znaczeniu biologicznym.
- Racjonalne projektowanie nowych chemoterapeutyków w oparciu o metody rentgenograficzne, obliczenia molekularno mechaniczne, kwantowo chemiczne oraz analizę korelacyjną.
- Struktura wybranych połączeń środków farmakologicznych ze związkami modelującymi fragmenty ich potencjalnych receptorów.
- Synteza, struktura, własności i technologia nowych leków oddziaływujących na uszkodzoną błonę śluzową.

Powyższe grupy tematyczne są przykładami zagadnień badanych przez krajowe ośrodki krystalograficzne współpracujące z biologami.

Istotne znaczenie dla prowadzenia badań krystalograficznych na wysokim wykorzystywanie najnowocześniejszych systemów programów poziomie ma komputerowych. W aktualnych warunkach krajowych szczególnie ważne jest efektywne wykorzystywanie posiadanych mikrokomputerów, a wiec także przystosowywanie do nich tych systemów programów. W porównaniu z informacjami udzielonymi na Pierwszej Polskiej Szkole Obliczeń Krystalograficznych (X 1987) w Instytucie Chemii Ogólnej Politechniki Łódzkiej, dokonano szeregu kolejnych adaptacji i wdrożeń programów dla systemu operacyjnego MS-DOS, a także opracowano kilka nowych programów dla transmisji danych miedzy różnymi systemami. Między innymi wdrożono kilka nowych wariantów programu SHELX (także wersja nakładkowa na 431 parametrów), program CSU (Crystal Structure Utility) bardzo korzystnego dla obliczania geometrii cząsteczki, program MM2P z mechaniki molekularnej, program FITMOL dla dopasowywania do siebie metoda najmniejszych kwadratów dwóch cząsteczek o podobnej geometrii i in. II Polska Szkoła Obliczeń Krystalograficznych planowana jest na sierpień lub wrzesień 1989 r. w Instytucie Chemii Ogólnej Politechniki Łódzkiej.

REFERATY ORAL PRESENTATIONS

ROLA PROFESORA WŁODZIMIERZA TRZEBIATOWSKIEGO W ROZWOJU KRYSTALOGRAFII W POLSCE

Kazimierz Łukaszewicz

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław

W okresie międzywojennym, a także w pierwszych latach po wojnie prace badawcze i zajęcia dydaktyczne z krystalografii prowadzone były tradycyjnie w katedrach mineralogii. Na początku lat pięćdziesiątych okazało się jednak, że katedry mineralogii zajęte własnymi problemami nie mogły sprostać zadaniom i potrzebom wynikającym z szybkiego rozwoju chemii i fizyki. Niezbędna stała się znajomość struktury krystalicznej nowych materiałów i związków chemicznych, a w tym celu trzeba było stosować nowe metody rentgenograficznej analizy strukturalnej. Jako pierwszy zrozumiał to profesor Włodzimierz Trzebiatowski, a jego inicjatywie zawdzięczamy początki współczesnej krystalografii i analizy strukturalnej w Polsce. Profesor był bowiem nie tylko wybitnym uczonym, był on także zasłużonym organizatorem nauki

Zaistniała potrzeba nawiązania współpracy i wymiany doświadczeń pomiędzy nieliczną wtedy grupą młodych pracowników naukowych, którzy bez żadnego doświadczenia rozpoczęli prace nad oznaczaniem nowych struktur krystalicznych. 23 czerwca 1956 roku odbyło się pierwsze Konwersatorium Krystalograficzne. Kolejne Konwersatoria w latach następnych pokazywały jak młoda kadra z Wrocławia, Poznania, Łodzi, Gliwic i Warszawy uzyskuje coraz lepsze i ciekawsze wyniki.

Dzięki staraniom profesora Trzebiatowskiego, w lipcu 1966 roku, na VII Międzynarodowym Kongresie Krystalografii w Moskwie, Polska stała się członkiem Międzynarodowej Unii Krystalografii. W ten sposób weszliśmy do międzynarodowej elity krystalograficznej, a 3 października 1966 roku, na wniosek profesora Trzebiatowskiego, Sekretariat Naukowy Wydziału III PAN powołał Komisję Krystalografii PAN, podniesioną później do rangi Komitetu PAN.

Profesor Trzebiatowski przywiązywał zawsze dużą wagę do budowy własnej aparatury naukowej. Profesor zapoczątkował prace nad budową nowoczesnej aparatury krystalograficznej w Polsce i umożliwił nam kontynuowanie tych prac, co zaowocowało niestety dopiero po jego śmierci. Największe sukcesy osiągnęliśmy w latach osiemdziesiątych. Powstały wtedy pierwsze zbudowane we Wrocławiu automatyczne czterokołowe dyfraktometry rentgenowskie, które ułatwiały ogromnie oznaczanie coraz bardziej skomplikowanych struktur krystalicznych. Zaopatrzenie polskich laboratoriów krystalograficznych w nowoczesne dyfraktometry umożliwiło szybki rozwój badań krystalograficznych w Polsce. Dziś budujemy we Wrocławiu automatyczne dyfraktometry rentgenowskie, dorównujące najlepszym aparatom dostarczanym przez tylko kilka firm na świecie.

MOLEKULARNA STRUKTURA WYBRANYCH POCHODNYCH ARYLOKARBOKSYAMIDRAZONÓW A ICH AKTYWNOŚĆ TUBERKULOSTATYCZNA

Marek L. Główka, Andrzej Olczak i Jolanta Gołka

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 łódź

Rentgenograficzne badania kilkunastu arylokarboksyamidrazonów, z których kilka wykazuje działanie tuberkulostatyczne, uzupełnione o nieliczne struktury krystaliczne opisane w literaturze krystalograficznej, wykazały ich występowanie w postaci tautomerów umożliwiających tym cząsteczkom zachowanie płaskości, utrwalonej wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi.

Co więcej, w kryształach związków ze zmodyfikowanymi grupami funkcyjnymi uczestniczącymi w tych wiązaniach występują inne tautomery, zapewniające utworzenie jak największą liczbę wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych i jednocześnie zachowanie płaskości cząsteczek.

Modyfikacje struktury molekularnej uniemożliwiającej zachowanie jej planarności powodują zanik właściwości tuberkulostatycznej.



Analiza struktury krystalicznej zbadanych dotychczas związków sugeruje, że: (i) - jakakolwiek zmiana ich budowy uniemożliwiająca zachowanie planarności całego układu prowadzi do zaniku aktywności tuberkulostatycznej,

(ii) - rozmiary cząsteczek i ułożenie aminowych grup funkcyjnych są analogiczne do niektórych interkalujących akrydyn, co może świadczyć o podobnym mechaniźmie tuberkulostatycznej aktywności pochodnych arylokarboksyamidrazonów.

Autorzy dziękują prof. dr hab. Henrykowi Foksowi z Akademii Medycznej w Gdańsku za udostępnienie otrzymanych przez Jego Zespół związków i zainspirowanie w ten sposób naszych badań strukturalnych.

STRUCTURE AND MODE OF ACTION OF CHAGASIN, A PROTEASE INHIBITOR FROM *TRYPANOSOMA CRUZI*

<u>Izabela Redzynia</u>^c, Grzegorz Bujacz^{b,c}, Mariusz Jaskólski^{a,b}, Anna Ljunggren^d, Magnus Abrahamson^d

^aDepartment of Crystallography, Faculty of Chem., A. Mickiewicz Univ., Poznań, Poland; ^bCenter for Biocrystallographic Res., Inst. Bioorg. Chem., Pol. Acad. Sci., Poznań, Poland; ^cFaculty of Biotechnology and Food Sciences, Technical Univ. of Łódź, Poland; ^dDepartment of Laboratory Medicine, Lund Univ., Sweden.

Chagasin, expressed by the parasite Trypanosoma cruzi, the pathogen of Chagas disease, is a potent inhibitor of papain-like cysteine proteases. It can control the activity of both endogenous (cruzipain) and host (cathepsins) enzymes. Chagas disease is found only in Latin America. It is named after Carlos Chagas, a Brazilian doctor who first described the disease in 1909. People infected with Trypanosoma cruzi may suffer cardiac and neurological damage. The Chagasin takes part in the parasite development and in the host infection. Because of that the knowledge of the structure is very important to find the treatment of Chagas' disease. The structure of recombinant chagasin in free form and in complex with a variant of human cathepsin L reveals the novel fold of this protein and mode of enzyme inhibition generally similar to cystatin but different in details. In terms of the folding pattern, chagasin, together with the recently determined NMR structure of a related inhibitor from *Leishmania*, defines a new structural family, with some resemblance to immunoglobulin domain, which can be described as a distorted jelly-roll barrel with an intrusion of an N-terminal β-hairpin in parallel orientation to the neighboring strands. This folding pattern has no analogy to any of the known classes of cysteine protease inhibitors, such as cystatins or staphopains. In this topology, three loops aligned at one edge of the molecule are inserted into the catalytic cleft of cathepsin L. This "three-prong" inhibition mode resembles somewhat that of cystatins, but the topology of the three elements forming the epitope is different, and the inhibitor molecule approaches the enzyme from a different angle. The inhibition mode of chagasin is also very different from that of staphostatin, which uses one long β -strand to span the entire length of the catalytic cleft of the enzyme in a substrate-like fashion.

References:

- [1] A. C. Monteiro, M. Abrahamson, A.P. Lima, M.A. Vanier-Santos, J. Scharfstein *J.Cell Sci.* **114**, 3933-3942
- [2] D. Salmon, R. Do Aido-Machado, A. Diehl, M. Leidert, O. Schmetzer, A. P.C. de A Lima, J. Scharfstein, H. Oschkinat, J.R. Pires J. Mol Biol. (2006)

STRUCTURE OF INCLUSION COMPOUNDS FORMED BY CALIXRESORCINARENES

Dariusz Świerczyński^a, Vitaly I. Kalchenko^b, Janusz Lipkowski^a

a) Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland b) Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Murmanska str. 5, 02094, Kyiv-94, Ukraine

The main aim of the project was determination of crystal structures of inclusion complexes formed by selected calixresorcinarenes (host) with various amines as the guest molecules. Conformation of the host is crucial from the point of view of engineering the inclusion properties of the title host material. C-methyl and C-ethyl derivatives of resorc[4]arene were chosen as the receptor (host) while aliphatic amines as well as cyclic (aromatic and also nonaromatic) were selected as the guests.

X-ray single-crystal diffraction was used as the experimental technique. In order to obtain crystalline samples necessary for structural analysis, several methods of crystallization were tried, based on evaporation of the solvents, solution mixing and diffusion. Utilization of different crystallization methods allowed preparation of crystals of required quality for X-ray analyses. Sixteen compounds were obtained and characterized. Fourteen crystal structures of inclusion complexes are determined, with amines and solvent molecules as the guest component. The other two structures show addition-type heteromolecular aggregation based on noncovalent interactions.

In the crystal structures determined calixresorcinarene host displays generally two conformations: flattened cone and boat. Intramolecular hydrogen bonds between hydroxyl groups present in the upper rim are observed in the structure of the host but may be absent in some specific cases. In some structures proton transfer from hydroxyl group of the host onto nitrogen of the guest molecule is observed as well. In such cases negatively charged receptors make complexes with guests having positive charge. Moreover the presence of the charge is significantly visible in the structure of hydrogen bonds in which these atoms participate. Both conformational forms of the host take part in inclusion complexes formation. Their structure depends on the structure of the guest. Small solvent molecules deeply penetrate the intramolecular cavity of the receptor. In principle, cyclic amines are positioned in the same distance from the bottom of the cavity regardless of their structure. In the case of methylviologene complexes guest molecule is placed almost parallel to the plane defined by bridgeing carbon atoms of the host. Therefore, the distance between centroids of the guest rings and the bottom of the cavity is larger than the average. Greater distance is also observed in the case of inclusion complex with quinoline of 1:2 stoichiometry. In this case a pair of guest molecules is penetrate the cavity less deeply.

The position of the guest inside the cavity is a consequence of weak interactions, which are observed between guest and p electrons of the phenyl rings of the host. Their structure depends on the structural features of the guest. Solvent molecules and nonaromatic take part in formation C–H··· π , N–H··· π . In the case of aromatic guest π ··· π interactions are observed in the structure of the complex as well. Complex moieties, solvent and non complexed guest molecules (if present) take part in formation of

sophisticated hydrogen bond system. In most cases complexed guest molecule participate in creation of intercomplex hydrogen bond with adjacent receptor molecule. Participation of the guest molecule in hydrogen bonding has undoubtedly strong influence on the structure of the inclusion complex. Position of the guest inside the cavity can be different and is clearly visible in the event of the series of crystal structures of the inclusion complexes with methanol and N,N' dimethyl 4,4'bipyridinium cation.

Two principal crystal packing patterns are observed in the compounds studied. The first one represents the so called organic clays type, originally introduced by Atwood. This type of crystal packing pattern consists of two alternate layers of hydrophilic and hydrophobic properties. In the hydrophilic part heteroatoms involved in intermolecular hydrogen bonding are arranged, whilst nonspecific van der Waals interactions are observed between apolar parts of the molecules (mainly alkyl groups) grouped in the hydrophobic regions. The second packing pattern type does not reveal layered structure. Molecular assemblies consisting of complex moieties and free guest molecules are included in formation of numerous $\pi \cdots \pi$ interactions between aromatic rings.

Additional aspect of the study on resorcinarenes is a problem of solvent competition for inclusion and/or addition in the solid phase. Inclusion complexes of resorcinarenes with methanol are presented here. The Cambridge Crystallographic database contains structures of analogous complexes with other commonly used solvent. Thus the process of the complexation of the particular guests, usually performed with the use of a solvent, is a stepwise process: removal of solvent and then inclusion of a given guest molecule.

Two of the sixteen crystal structures determined do not represent an inclusion compound. Resorcinarene molecules of boat conformation participate in formation of hydrogen bonded one dimensional chains. The space between parallel chains is filled by solvent or potential guest molecules, which take part in hydrogen bond formation with resorcinarene chains (four molecules per one resorcinarene unit). Structural data provided by these structures are interesting because they illustrate the ability of the resorcinarenes to form complex molecular assemblies.

Structural data received from our investigations on complexes of resorcinarenes with amines may be of importance in the design and engineering of processes of detection, transportation and, possibly, catalytic transformation with the use of these type compound.

INŻYNIERIA KRYSTALICZNA KOORDYNACYJNYCH KOMPLEKSÓW GLINU, GALU I INDU Z WYBRANYMI LIGANDAMI ORGANICZNYMI

Edyta Kołodziejczyk^{*}, Janusz Lipkowski^{*}, Janusz Lewiński^{**}

^{*}Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa ^{**}Wydział Chemii Politechniki Warszawskiej, Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Celem badań było wyznaczenie metodami rentgenograficznymi struktur wybranych kompleksów metali grupy 13 i określenie wpływu czynników determinujących budowę badanej grupy związków. Jako modelowe układy do badań wybrane zostały kompleksy glinu, galu i indu stabilizowane przez monoaniony aminoalkoholanowe oraz kompleksy glinu stabilizowane przez dwufunkcyjny, sterycznie zabudowany ligand aryloksylowy EDBP – dianion 2,2'-etylidenobis (4,6-di-tertbutylofenolu).



Zbadany został wpływ czynników sterycznych związanych z naturą ligandu oraz centrum koordynacyjnym, a także wpływ słabych oddziaływań na budowę kompleksów stabilizowanych przez monoaniony aminoalkoholanowe.



anion 2-aminofenyloetanolu

anion 2-aminoetanolu

anion 2-amino-1-propanolu

Analizowane było także zagadnienie dotyczące współzależności pomiędzy wiązaniami donorowo-akceptorowymi i wiązaniami wodorowymi w metaloorganicznych pochodnych aminoalkoholi. Stwierdzono, że wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe mogą skutecznie konkurować z wiązaniem donorowoakceptorowym na piątym miejscu koordynacyjnym przy tworzeniu struktur. Analiza struktur alkoksylowych związków galu z ligandami aminoalkoholanowymi pokazała, w jaki sposób zmiana długości łańcucha węglowego ligandu oraz jego konformacji, a także wzrastający efekt steryczny na atomie węgla przyległym do grupy aminowej, mogą wpłynąć na budowę powstających kompleksów.

Dokonano także analizy wpływu czynników sterycznych i elektronowych na budowę kompleksów glinu stabilizowanych przez dwufunkcyjny ligand aryloksylowy EDBP.

Z przeprowadzonych badań dotyczących omawianej grupy związków wynika, że istotny wpływ na ich budowę mają czynniki elektronowe. To one w głównej mierze decydują o parametrach geometrycznych. Natomiast rola czynników sterycznych jest znacznie mniejsza niż dotychczas powszechnie uważano. W przypadku kompleksów, gdzie w jednostce asymetrycznej występował dodatkowo rozpuszczalnik, analizowano także oddziaływania C-H... π . Rozpatrywane kompleksy oparte na ligandzie aryloksylowym były wykorzystywane jako modelowe układy do badania mechanizmu polimeryzacji monomerów heterocyklicznych.

UPORZĄDKOWANIE BLISKIEGO I DALEKIEGO ZASIĘGU W ZWIĄZKACH KOMPLEKSOWYCH ŻELAZA (II)

Joachim Kusz

Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40 – 007 Katowice

Współczesne metody rentgenografii strukturalnej są doskonałym narzędziem badań mechanizmów przejść fazowych oraz mechanizmu tworzenia się dodatkowego porządku bliskiego i dalekiego zasięgu w materii. Struktury modulowane są tego najlepszym przykładem, ponieważ niejako z definicji związane są z tworzeniem się dodatkowego porządku dalekiego lub bliskiego zasięgu.

W związkach kompleksowych żelaza (II) wykazujących temperaturowe przejścia spinowe (SCO), zmianie stanu spinowego towarzyszy około 10% zmiana długości wiązań w oktaedrach (FeN₆). Pozwala to metodami dyfrakcji rentgenowskiej badać przejścia spinowe. Podczas przejścia spinowego w krysztale współistnieją molekuły o wysokim stanie spinowym (HS) i niskim stanie spinowym (LS). Powstaje, zatem ciekawy problem, czy podczas takiego przejścia następuje porządkowanie się tych dwóch rodzajów molekuł (HS i LS) oraz czy tworzy się wówczas porządek bliskiego czy też dalekiego zasięgu.

Dla związku kompleksowego $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ pokazano, że w pierwszym etapie wraz z przejściem spinowym (SCO) następuje równoczesna zmiana parametrów sieciowych. Następnie obserwuje się powolne strukturalne przejście fazowe do fazy nieuporządkowanej, co objawia się poszerzeniem w kierunku c^{*} refleksów Braggowskich. Temu strukturalnemu przejściu można zapobiec przez szybkie schłodzenie kryształu do temperatury poniżej 90 K [1].

W związku [Fe(mtz)₆](BF₄)₂ występuje niekompletne przejście spinowe (do γ_{HS} =0.5), podczas którego nie zmienia się grupa przestrzenna ani nie pojawiają się refleksy satelitarne, mimo to tworzy się dalekozasięgowe uporządkowanie molekuł wysoko- i niskospinowych. Jest to możliwe, ponieważ na komórkę elementarną przypadają dwie symetrycznie niezależne molekuły. Przejście jednej z nich do stanu LS powoduje nieznaczny wzrost objętości drugiej symetrycznie niezależnej molekuły, co blokuje możliwość przejścia spinowego drugiej molekuły [2].

W związku kompleksowym [Fe(pic)₃]Cl₂·EtOH, obserwuje się dwustopniowe przejście spinowe, podczas którego pojawia się pośrednia faza modulowana (IP) [3,4]. Ponieważ faza IP występuje dla γ_{HS} z przedziału (0.4 - 0.55) należało oczekiwać, że podczas przejścia spinowego wywołanego naświetlaniem kryształu zielonym światłem laserowym (efektem LIESST) również dla powyższych wartości parametru γ_{HS} pojawi się faza modulowana. Eksperyment rentgenowski przeprowadzony w 10 K wykazał, że dla metastabilnej fazy, jaką uzyskuje się w wyniku naświetlania, nie tworzy się dalekozasięgowe jak również krótkozasięgowe uporządkowanie [4].

Literatura:

- [1] J. Kusz, P. Gütlich, H. Spiering, J. Appl. Cryst., 234 (2004) 129 153
- [2] J. Kusz, H. Spiering, P. Gütlich, J. Appl. Cryst., 34 (2001) 229 238
- [3] D.Chernyshov, M.Hostettler, K.W.Törnroos, H.B.Bürgi, Angew.Chem., 42 (2003) 3825-3830
- [4] J.Kusz, H.Spiering, P.Gütlich, J.Appl.Cryst., 38 (2005) 528-536

OKREŚLANIE ELEMENTÓW SYMETRII W ŚWIETLE RAPORTÓW KOMITETU IUCr d/s NOMENKLATURY KRYSTALOGRAFICZNEJ

Kazimierz Stróż

Uniwersytet Śląski, INoM, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

Termin *element symetrii* od dziesiątek lat szeroko używany jest przez krystalografów. Definiuje on obiekt geometryczny (oś obrotu, płaszczyzna zwierciadlana), a z drugiej strony określa jedno lub więcej przekształceń symetrii. W grupach przestrzennych występują płaszczyzny ślizgowe i osie śrubowe. Pewne niekonsekwencje w tym przypadku były lokalnie rozwiązywane, np płaszczyzna ślizgowa *x*,*y*,0 w grupie *Cmma* (67) jest zarówno płaszczyzną typu *a* jak i *b*. W roku 1980 Unia Krystalografii powołała tzw. Komitet Ad-hoc do 'rozważenia problemów nomenklatury dotyczących operacji symetrii i elementów symetrii'

Dopiero w trzeciej serii wydawniczej Międzynarodowych Tablic Krystalograficznych (ITA83) zdefiniowano element symetrii w następującym sensie: w jednej kolumnie podano tzw. *operację generującą*, a w drugiej element symetrii: jeżeli w strukturze pojawi się dane przekształcenie symetrii, to także pojawi się odpowiadający mu element symetrii. Interpretacja taka, wywodząca się z grup punktowych została skrytykowana w pierwszym raporcie komitetu Ad-hoc [1], który zaakceptował wprowadzony w ITA83 geometryczny opis przekształceń symetrii składający się z *elementu geometrycznego* i dodatkowych parametrów jako pośrednie pojęcie do nowej definicji:

* *Element geometryczny* (płaszczyzna A, linia b, linia b i punkt P, punkt P) definiowany jest jako wielkość geometryczna, która pozwala na określenie położenia i orientacji w przestrzeni zredukowanemu przekształceniu symetrii.

* W danej grupie przestrzennej, pełny zbiór operacji symetrii, które mają wspólny element geometryczny nazywamy *zbiorem elementu* tego elementu geometrycznego.

* Kombinacja elementu geometrycznego i jego zbioru elementu jest określana terminem *elementu symetrii*.

Nazwa elementu symetrii	Symbol	Element geome- tryczny	Operacja definiująca	Przekształcenia w zbiorze elementu
Oś śrubowa	En _j	Linia b	Obrót śrubowy wokół <i>b</i> o kąt $2\pi/n$, $u=j/n$ razy najkrótsza translacja sieciowa wzdłuż <i>b</i> , śruba prawoskrętna	1 <i>n</i> -1 potęga O.d. i ich koaksjalne równoważniki
Oś inwersyjna	$E\overline{n}$	Linia <i>b</i> i punkt P	Obrót wokół <i>b</i> o kąt $2\pi/n$, <i>n</i> =2,3,4,6 i inwersja wzgl. <i>P</i>	O.d. i jej inwersja

Fragment Tabeli 2 z pierwszego raportu [1]

Tak zdefiniowane elementy symetrii pokrywają się z wcześniej używanymi, jednak lepiej dopasowane są do grup przestrzennych. Istotna jest różnica w definicji osi inwersyjnych, np. potęgi operacji $\overline{6}$ określają 3 elementy symetrii: $\overline{6}^1$, $\overline{6}^5$ - oś inwersyjna $E\overline{6}$, $\overline{6}^2$, $\overline{6}^4$ - oś obrotu E3, $\overline{6}^3$ - płaszczyzna symetrii Em.

W drugim raporcie Komitetu Ad-hoc [2] zaakceptowano nazwy operacji symetrii występujące w ITA83, oraz wprowadzono nowe typy płaszczyzn ślizgowych: ei k. Typy płaszczyzn ślizgowych przedstawiane za pomocą diagramów Fischera pokazują graficznie zbiór elementu, czyli zbiór odbić ślizgowych mających płaszczyznę jako wspólny element geometryczny. Dowolny punkt (atom) znajdujący się nad płaszczyzną (+). Punkt ten po odbiciu ślizgowym znajdzie się w innym miejscu pod płaszczyzną (-). Wszystkie translacje związane z punktem nad powierzchnią tworzą sieć, nazywaną siecią N. Wyróżnia się sieci: 000 010

mp (monoclinic primitive) - jednoskośna, *op* (ortogonal primitive) - prostokatna,

oc (orthogonal centred) - prostokątna centrowana,

tp (tetragonal primitive) – tetragonalna.



Rys. 1. Zbiór elementu płaszczyzny ślizgowej Ee. 100

Płaszczyzny ślizgowe oznaczono literą g, a specjalne płaszczyzny ślizgowe, mające graficzne oznaczenia na diagramach elementów symetrii, literami a, b, c, d, e, k.

Liczba wektorów ślizgowych równoległych lub	Typ Bravais'a	sieci N
prostopadłych do osi krystalograficznych w sieci N	mp, op ,tp	Oc
Jeden lub dwa równoległe	Ec (Ea , Eb)	Ee
Jeden prostopadły	En	Ed
Jeden prostopadły	Ek	

Typy specjalnych płaszczyzn ślizgowych (Tabela 3 w [2])

Jak zauważyli Flack, Wondratschek, Hahn i Abrahams [3] definicja elementu symetrii w pierwszym raporcie Komitetu Ad-hoc jest zawodna dla grup przestrzennych *P6/m, P6/mmm, P6/mmc* i grup punktowych 6/m oraz 6/mmm. W podanych grupach zarówno przekształcenia $\overline{6}^1$, $\overline{6}^5$ jak i $\overline{3}$ oraz $\overline{3}^2$ współdzielą ten sam element geometryczny i powinny należeć do tego samego zbioru elementu. Dodanie do elementu geometrycznego etykiety (kąta obrotu) powoduje, że operacje symetrii osi inwersyjnych $E\overline{6}$ i $E\overline{3}$ nie są klasyfikowane do jednego zbioru elementu. Modyfikacja jest "łatką" zmieniającą czysto geometryczny charakter elementu geometrycznego.

Można zaproponować inne rozwiązanie. Każde przekształcenie symetrii jest *operacją definiująca* element geometryczny i wygenerowany zbiór elementu (zgodnie z Tabelą 2 pierwszego raportu). Tak zdefiniowany element może być tzw. cząstkowym elementem symetrii (oś dwukrotna i trójkrotna są cząstkowymi elementami symetrii w przypadku występowania osi sześciokrotnej). Po wyeliminowaniu cząstkowych elementów symetrii pozostaną tylko regularne elementy symetrii. Problemy prze-twarzania macierzy symetrii w opisy geometryczne w/g algorytmu [4] i łączenia ich w element symetrii przedstawione zostaną w referacie.

Literatura:

- [1] P. M. de Wolff i inni, Acta Cryst. (1989). A45, 494-499.
- [2] P. M. de Wolff i inni, Acta Cryst. (1992). A48, 727-732.
- [3] H. D. Flack i inni, Acta Cryst. (2000). A56, 96-98.
- [4] K. Stróż, J. Appl. Cryst. (1997). 30, 178-181.

NARODOWE CENTRUM PROMIENIOWANIA SYNCHROTRONOWEGO – STATUS PROJEKTU

Edward A. Görlich

Instytut Fizyki, Uniwersytet Jagielloński, ul. Reymonta 4, 30-059 Kraków

Współczesne synchrotronowe źródła światła pozwoliły ze względu na unikalną skalę własności dostarczanego promieniowania na dramatyczny rozwój wielu metod badawczych, które z kolei wniosły trudny do przecenienia wkład w szereg dziedzin nauki od fizyki i chemii poprzez materiałoznawstwo do biologii i medycyny. Wyjaśnienie na poziomie atomowym własności makroskopowych różnych form materii i zachodzących procesów oznacza stosowanie bardzo zaawansowanych technik eksperymentalnych. Narodowy ośrodek synchrotronowy wprowadzi ilościowe i jakościowe zmiany w badaniach naukowych i szeroko pojętym kształceniu kadry młodych naukowców. Stworzenie ośrodka badawczego w istotny sposób wpłynie na korzystną zmianę wysoce niepokojącej sytuacji polegającej na silnej dysproporcji pomiędzy stopniem wykorzystania metod opartych o promieniowanie synchrotronowe w Polsce i w krajach rozwiniętych.

W swoim założeniu ośrodek taki to również element aktywizacji współpracy naukowej z sąsiednimi krajami Europy centralno-wschodniej (nowymi członkami Unii). W tym celu podjęto kroki w kierunku nawiązania kontaktów, określenia płaszczyzny współpracy partnerskiej i utworzenia odpowiedniej rady naukowej.

Z górą ośmioletnie wysiłki zmierzające do utworzenia w Polsce narodowego ośrodka badawczego dysponującego takim urządzeniem osiągnęły poziom zaawansowania organizacyjnego i przychylności centralnych organów decyzyjnych, który pozwala żywić nadzieję na realizację projektu w ciągu 6 - 7 lat.

Na spotkaniu przedstawicieli użytkowników promieniowania synchrotronowego z wielu polskich ośrodków w dniu 4 kwietnia br. w Krakowie ukonstytuowały się grupy robocze, których zadaniem było przygotowanie propozycji oprzyrządowania i parametrów eksperymentalnych określenie podstawowych linii dotyczacych określonego zespołu technik doświadczalnych i przedziału energii fotonów (por. http://www.if.uj.edu.pl/Synchro/). Zgromadzone materiały, obecne i prognozowanie zapotrzebowanie na techniki oparte o promieniowanie synchrotronowe wskazują, że optymalne rozwiązanie stanowi nowoczesne, średniej wielkości urządzenie III generacji dostarczające światła (z magnesów odchylających i insertion devices) w szerokim zakresie widma od podczerwieni do twardego promieniowania rentgenowskiego. Parametry techniczne zostaną omówione.

W referacie obok informacji technicznych przedstawione zostaną dotychczas podjęte działania, obecna sytuacja i najbliższe, planowane posunięcia (przypuszczalny harmonogram, uwarunkowania finansowe).

W przypadku realizacji budowy wykonanie pewnych podsystemów może zostać z powodzeniem powierzone polskim firmom. Istotnym elementem planu jest odwołanie się między innymi do doświadczenia i umiejętności naszych rodaków pracujących stale przy zagranicznych synchrotronach.

PRZYGOTOWYWANY DO *IUCr NEWSLETTER* ARTYKUŁ "CRYSTALLOGRAPHY IN POLAND" PREZENTUJĄCY STAN KRYSTALOGRAFII W POLSCE

Zofia Kosturkiewicz

Zakład Krystalografii, Wydział Chemii UAM, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

In the Middle Ages the university language in Poland was Latin. The first description of crystalline minerals in the Polish language was published in 1692 by Wojciech Tylkowski. During the 19th century Poland was occupied by the three neighboring powers and only in the Austrian partition two Polish universities, in Krakow and Lwow, were allowed to operate. In those centers a number of Polish textbooks of mineralogy containing elements of crystallography were published in the second half of the 19th century.

Between the World Wars I and II, crystallography in Poland was cultivated at the Krakow, Lwow, Warsaw and Wilno universities. At the Jagiellonian University in Krakow, St. Kreutz, the author of a series of books and studies on theoretical background of crystallography, was the supervisor of the Ph.D. thesis of S. Janik on the X-ray structure of ZnCl₂.2NH₃. At the Lwow University L. Chrobak studied inorganic crystals by X-ray methods, and T. Baranowski succeeded in growing protein single crystals of muscle myogen, (photograph of crystals). Z. Wayberg, at the same university, conducted studies on crystal symmetry and morphology, and published a number of crystallographic textbooks. At the Technical University of Lwow Wł. Trzebiatowski investigated metal alloys by X-ray powder methods. At the Poznan University A. Krauze published results of investigations of iron hydroxides using Debye-Sherrer methods and K. Smulikowski tested rock crystals by polarized light. At the University of Wilno A. Rychlewski and E. Passendorfer lectured on crystallography and geology. At the Warsaw University St. Pieńkowski investigated by X-ray and electron diffraction single crystals of salts, and polymers such as latex and cellulose. At the same University A. Łaszkiewicz published in 1935 a paper on the structure of hexamethyltetramine salicylate. At the Technical University of Warsaw T. Wojno was the head of a chair of crystallography. At the same University J. Czochralski had undertaken his famous studies on the growth of single crystals of metals. (photograph of Jan Czochralski)

After the World War II, as a result of the Yalta Agreement, the borders of Poland were moved from East to West and people from Lwow (Lviv) were transferred to Wroclaw, while people from Wilno (Vilnius) - to Gdańsk and Toruń. New academic centers were built in these towns. Some of the academic intellectuals from the completely destroyed Warsaw, found themselves in Lodz, where they started to organize a new academic center.

Tekst dotyczący spraw wspólnych krystalografii polskiej zostanie zaprezentowany na Konwersatorium i będzie przedmiotem dyskusji i wnoszenia poprawek. Teksty szczegółowe, dotyczące poszczególnych placówek, będą do dyspozycji i korekty przez pracowników tych placówek.

OPTICS FOR SINGLE CRYSTAL DIFFRACTION EXPERIMENTS

Frank van Meurs, Arjen Storm and Anita Coetzee

Bruker AXS BV, Oostsingel 209, 2612 HL Delft, The Netherlands

Over the past few decades single crystal diffractometers have been equipped with very simple "optics". At first beta-filters have been employed, to choose the radiation band width the experiments required. Thereafter, the balanced filter method (Kirkpatrick, 1939) was developed. This method, however, was complicated and time consuming. The best materials (LiF and Quartz), to be used as monochromators, available in those days did not yield sufficient intensity. In the late 60's the use of graphite as a monochromator suddenly became quite popular for automatic single crystal diffractometers. All vendors made this their "optic" of choice. Although there was some opposition from the traditional crystallographers (e.g. Miyake & Togawa, 1964 and Hope, 1971), this choice was not really contested.

The pyrolytic graphite (with a typical mosaicity, in the *c*-direction, of 0.4° FWHM for Cu-radiation), thus used in diffraction experiments, is really only a nonorganized stack of crystalline carbon atom layers. A simple diffraction experiment learns that in the third direction it really behaves as a powder. Exactly this imperfection, and of course the high reflectivity, is what it made so popular, as in most cases the samples investigated using this graphite as a monochromator were of much better quality (lower mosaicity). As a consequence none, or very little, of the sample properties could be recognized in the reflection profiles.

Then for a longer period much effort was put into making X-ray generators more powerful and detectors bigger and more sensitive. For structural biology double Franks mirrors (Kirkpatrick & Baez, 1948) have been further perfected and have been the industry standard for a large number of years. These are essentially using the total reflection principle and are therefore more efficient for longer wavelengths. Similarly for chemical crystallography attempts to combine graphite with capillary optics had some success and are still in use today (Arkadiev & Bzhaumihkov, 1996).

The most recent developments have become within reach by the perfection of magnetron sputtering techniques, to produce (length)-graded multi-layer mirrors. There are now commercially available multi-layer mirrors for powder diffraction, so called Göbel optics (Schuster & Göbel, 1995). These mirrors use combinations of low Z- and high Z-layers as Bragg-diffraction mirrors. Combining two of these mirrors in a side by side configuration as originally proposed by Montel (1966) can produce a variety of mirrors. The specific properties of such mirrors can now be controlled with high precision as the production methods have been perfected. The parameters controlling the properties of these mirrors will be discussed.

References:

Arkadiev, V.A. & Bzhaumikhov, A.A. (1996), Proceedings of SPIE, 131
Hope, H. (1971), Acta Cryst. A27, 392
Kirkpatrick P. (1939), Rev. Sci. Instr., 10, 186.
Kirkpatrick P. & Baez, A.V. (1948), J.Opt.Soc.Am. 38, 766
Miyake, S & Togawa, S. (1964), Acta Cryst. 17, 1083
Montel, M. (1957) in *X-ray Microscopy and Microradiography*, Academic Press, NY, 177
Schuster, M. & Göbel, H. (1995), J.Phys. D: Appl. Phys. 28, A270.

DYFRAKTOMETRY LABORATORYJNE PRACUJĄCE Z PÓŁPRZEWODNIKOWYMI DETEKTORAMI PASKOWYMI

Andrzej Zięba¹

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

Zastosowanie *półprzewodnikowych detektorów paskowych* jest jednym z punktów zwrotnych w rozwoju instrumentarium dyfraktometrii proszkowej, jako, że umożliwia zwiększenie szybkości zbierania danych o czynnik rzędu stu. Aktualnie, oprócz prototypów badawczych ([1]-[6]), dostępne są na rynku dwa detektory tego rodzaju, X'Celerator (fmy Panalytical, [7]) oraz LynxEye (fmy Bruker, [8]). Celem referatu jest przedstawienie aktualnego stanu rozwoju tak samych półprzewodnikowych detektorów paskowych, jak i zagadnień związanych z ich współpracą z dyfraktometrem.

Zasadniczymi elementami detektora są sensor i elektronika odczytu [9]. Sensor jest układem diod n-p w kształcie pasków wytworzonych na powierzchni płytki krzemu o typowej grubości 300 µm. Sygnał ładunkowy z każdego paska procesowany jest indywidualnie przez scalony układ(y) elektroniki odczytu, zawierające kolejno niskoszumowy wzmacniacz, układ kształtowania impulsu, dyskryminator (jednopoziomowy lub okienkowy) i licznik impulsów. Parametrami detektora ważnymi dla zastosowań w dyfraktrometrii są liczba kanałów, odległość między paskami *d* określająca przestrzenną zdolność rozdzielczą, rozdzielczość energetyczna, maksymalna szybkość zliczeń i kwantowa wydajność detekcji, bliska 100% dla promieniowania poniżej 10 keV i rzędu 50% dla 17 keV (lampa Mo).

Rok publikacji lub rozpoczęcia sprzedaży	Liczba kanałów detektora	Odległość międzypaskowa [µm]	Współpracujący dyfraktometr	Opisane zastosowanie
2000 [1]	32	200		polikr.
2000 [2]	32	100	DRON	polikr
2001 [3]	64	100	X'Pert	polikr
2001 (X'Celerator) [7]	128	60	X'Pert	polikr
2002, 2004 [4], [5], [6]	128	100	X'Pert	polikr, cienkie warstwy, tekstury
2005 (LynxEye) [8]	196	75	Bruker	polikr

Tabela 1.

Własności układu dyfraktometr-detektor zależą od zastosowanej geometrii pomiaru. W przypadku najpowszechniej stosowanej geometrii Bragga-Brentana (tj. skanu θ - θ w dyfraktometrze laboratoryjnym) zastąpienie pojedynczego licznika przez detektor liniowy powoduje kilka mniej lub bardziej istotnych zmian. Pierwszą, której można się obawiać, jest efekt rozogniskowania, wynikający z faktu, że tylko środek

¹ korespondencja: zieba@novell.ftj.agh.edu.pl

detektora pokrywa się z okręgiem ogniskowania. Wynikające poszerzenie piku, którego kątowa miara wynosi około $(A/R)^2 \cos\theta$, pozostaje zaniedbywalnie małe pod warunkiem, że maksymalną długość detektora nie przewyższa oświetlonej długością próbki 2*A*. (Parametry *R* oraz θ oznaczają promień dyfraktometru i kąt dyfrakcji).

W praktyce, użycie detektora paskowego umożliwia polepszenie kątowej zdolności rozdzielczej dzięki temu, że wzrost szybkości zbierania danych pozwala na użycie prostych, ale obniżających natężenie wiązki sposobów takich jak mały kąt rozbieżności wiązki padającej, gęste szczeliny Sollera zarówno na ramieniu wiązki padającej jak i ugiętej, oraz powiększenie promienia dyfraktometru. Osiągnięto wartości szerokości połówkowej piku dla małych kątów poniżej 0,04 deg [5], [7], [8]. Obok polepszenia statystyki zliczeń istotnym efektem stosowania detektora jest automatyczne polepszenie statystyki krystalitów, równoważne efektowi kołysania próbki o "kąt widzenia" detektora [10].

Zastosowanie detektora do innych geometrii pomiaru i substancji innych niż polikryształy wymaga każdorazowo osobnej analizy. Pomocne może być uświadomienie sobie, jaki detektor "transformuje się" do przestrzeni odwrotnej [4]. Zademonstrowano przydatność detektora do badania dyfrakcji na wielowarstwach [4], monokryształach [5] i do badania tekstur [6].

Detektor paskowy może współpracować z monochromatorem wiązki ugiętej [7]. Szczególnie ważne wydaje się zastosowanie detektora do dyfraktometru z monochromatorem wiązki padającej (Johanssona), umożliwiającym usunięcie składowej $K_{\alpha 2}$ i dobrą redukcję tła. Użycie detektora paskowego czyni tą znaną od lat konfigurację rzeczywiście praktyczną, gdyż wzrost wydajności spowodowany użyciem SSD kompensuje ok. 20-krotną stratę natężenia wiązki w monochromatorze [11].

Literatura:

- D. Loukas, V. Psycharis, E. Karvelas, A. Pavlidis, N. Haralabidis, J. Mousa J. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 47 (2000) 877.
- [2] A. Zięba, W. Białas, W. Dąbrowski, P. Gryboś, M. Idzik, B. Leśniewska, J. Kudłaty, J. Słowik. W:
 H. MORAWIEC and D. STRÓŻ (ed.) *Applied Crystallography. (Proc. XVIII Conference on Applied Crystallography, Wisła 2000)*, (World Scientific, Singapore, 2001) p. 130.
- [3] A. Zięba, W. Dąbrowski, P. Gryboś, W. Powroźnik, T. Stobiecki, K. Świentek, J. Słowik, P. Wiącek, *Acta Phys. Polon.* **101** (2002) 629.
- [4] A. Zięba, W. Dąbrowski, P. Gryboś, W. Powroźnik, J. Słowik, T. Stobiecki, K. Świentek, P. Wiącek, *Mater. Sci. Forum* 443-44 (2004) 175.
- [5] J. Slowik, A. Zieba, Nucl. Instrum. Methods A 551 (2005) 73
- [6] L. Tarkowski, J. Bonarski, W. Dąbrowski, Nucl. Instrum. Methods A 551 (2005) 73.
- [7] C.A. Reiss and M. Fransen: Book of Abstract of 20th European Crystallographic Meeting, Kraków, August 25-31 (2001) p. 260. Ten rezultat jest reprodukowany w broszurach f-my Panalytical (former Philips Analytical), dostępnych na stronie: <u>http://www.panalytical.com</u>
- [8] Broszura f-my Bruker AXS, dostępna na stronie <u>http://www.bruker-axs.de/uploads/media/S88-E00027_02.pdf</u>
- [9] P. Gryboś and W. Dąbrowski: IEEE Trans. Nucl. Science 48 (2001) 466.
- [10] A. Zięba, w przygotowaniu.
- [11] W. Paszkowicz, Nucl. Instrum. Methods A 551 (2005) 63.

A NOVEL INSTRUMENT FOR IN-SITU X-RAY INSPECTION OF PROTEIN CRYSTALS IN MULTI-WELL PLATES

Damian Kucharczyk

Oxford Diffraction Poland Sp. z o.o., 54-440 Wrocław, ul. Rogowska 117b

X-ray diffraction of putative protein crystals before they are harvested from multi-well plates prevents false identification of diffraction-quality crystals and discriminates from other objects such as amorphous precipitate. This has considerable benefits for the structural biologist practising X-ray crystallography in terms of reduced consumption of protein, time and resource savings, as well as improved scientific outcomes. A novel instrument is unveiled which allows automatic X-ray inspection of multi-well plates and which incorporates a new design of a compact high brilliance Xray source. Several examples are described of experimental in-situ X-ray diffraction of real-life protein crystals in various stages of growth and of various sizes (as small as a few tens of microns) to illustrate the ability to process the X-ray data. Practical issues such as plate absorption and scattering are discussed and it is shown how these are overcome. Finally a discussion is presented of how the new instrument informs the methodology of crystallisation screening and optimisation as well as pre-synchrotron crystal screening and how this leads to increased productivity.

PRESSURE CRYSTALLIZATION OF LIQUIDS

Armand Budzianowski and Andrzej Katrusiak

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland http://hpc.amu.edu.pl

A film illustrating the process of freezing liquids by increasing pressure will be presented. Normally, melts are crystallized by lowering temperature below their melting point (m.p.) [1,2]. However, the crystallization can be also achieved by elevating pressure [3], owing to the rule that for almost substances $\partial(m.p.)/\partial p$ is positive; H₂O belongs to few exceptions from this rule, and in the low range of pressure only. The presented film will show the process of the pressure-crystallization of a series

Movie Details Type: film documentary; Release Date: May 30, 2004; Distributor: AMU, Laboratory of Crystal Chemistry; Running Time: 17 minutes; Directed by: A. Budzianowski and A. Katrusiak.

of organic compounds: 1,3-dichloropropane [4], 1,2-diaminoethane [5] and hexafluorobenzene [6]. The single crystals obtained by this method have been studied by X-ray diffraction [7-13].

We gratefully acknowledge the financial support by the Polish Committee of Scientific Research, Grant № 3 T09A 131 26.

References:

- R. Boese and M. Nussbaumer; *In-situ* crystallization techniques, in *Correlations, Transformations, and Interactions in Organic Crystal Chemistry* Eds. D. W. Jones, A. Katrusiak; Proceedings of the 8ht International Symposium on Organic Crystal Chemistry, Poznań-Rydzyna 1992; Oxford Univ. Press, 1994 pp.20-37.
- [2] M. F. Klapdor, H. Willmer, W. Poll and D. Mootz; Angew. Chem. Int. Ed. 35 (1996) 320-321.
- [3] C. R. Patrick and G. S. Prosser; *Nature* 187 (1960) 1021.
- [4] A. Budzianowski and A. Katrusiak; in preparation.
- [5] A. Budzianowski A. Olejniczak and A. Katrusiak; Competing H-bonding patterns and phase transitions of 1,2-diaminoethane at varied temperature and pressure, *Acta. Cryst.* (2006) *submitted.*
- [6] A. Budzianowski and A. Katrusiak; in preparation.
- [7] D. R. Allan, S. J. Clark, M. J. P. Brugmans, G. J. Ackland. and W. L. Vos; Structure of crystalline methanol at high pressure, *Phys. Rev. B* 58 (1998) R11809.
- [8] D. R. Allan and S. J. Clark; Comparison of the high-pressure and low-temperature structures of ethanol and acetic acid, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 6328.
- [9] M. Bujak, A. Budzianowski and A. Katrusiak; High-pressure *in-situ* crystallization, structure and phase transitions in 1,2-dichloroethane, Z. *Kristallogr.* 219 (2004) 573-579.
- [10] K. F. Dziubek and A. Katrusiak; High-pressure diffraction study of the molecular structure and S^{...}S interactions in CS₂ J. Phys. Chem. B (2004) 108 19089-19092.
- [11] M. Podsiadło, K. Dziubek and A. Katrusiak; In situ high-pressure crystallization and compression of halogen contacts in dichloromethane, *Acta Cryst. B* **61** (2005) 595-600.
- [12] R. Gajda, K. Dziubek and A. Katrusiak; Absence of halogen ⁻⁻⁻ halogen interactions in chlorotrimethylsilane polymorphs, *Acta Cryst. B* **62** (2006) 86-93.
- [13] A. Budzianowski and A. Katrusiak; Pressure-frozen benzene I revisited, *Acta Cryst. B* **62** (2006) 94-101.

BADANIA KRYSTALOGRAFICZNE JAKO PODSTAWA DO ANALIZY ZALEŻNOŚCI STRUKTURA AKTYWNOŚĆ – SAR I QSAR

J. Karolak-Wojciechowska¹*, K. Kieć-Kononowicz², A. Fruziński¹

¹ Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka; 90-924 Łódź
² Collegium Medicum UJ, Katedra Technologii Leków

Zajmując się od wielu lat badaniami strukturalnymi związków biologicznie interesujących o różnych profilach aktywności, często mamy do dyspozycji dobrze określoną ilościowo aktywność serii związków. Stwarza to szansę wykonania analizy zależności struktura-aktywność w znaczeniu ilościowym.

Analiza QSAR może być wykonana w aspekcie różnowymiarowym. Ale już 3D a tym bardziej 4D QSAR wymaga znajomości budowy czasteczek. Czy wystarczy do tego celu wymodelowanie cząsteczki i zoptymalizowanie ich geometrii metodami chemii kwantowej? Nie zawsze. Zamierzamy wskazać kilka przykładów, gdzie bez wykonania badań krystalograficznych trudno byłoby wykonać poprawna analizę z wykorzystaniem elektronowych i geometrycznych parametrów podobieństw cząsteczek.

Powyższy problem zostanie omówiony na przykładzie dwóch serii związków:

- 1. Pochodne teofiliny ligandy receptorów adenozynowych;
- Pochodne pirydichinoliny badane na oporność lekową MDR oraz działanie przeciwmalaryczne.

Praca częściowo finansowana w ramach projektu KBN 2 P05F 01428

X-RAY VISUALIZATION OF UNUSUAL CuCN-CATALYTIC TRANSFORMATIONS OF N-ALLYLQUINOLINIUM SALTS

Oleksii Pavlyuk¹, Tadeusz Lis² and Marian Mys'kiv¹

¹ Faculty of Chemistry, Ivan Franko National University, Kyryla-i-Mefodiya Str. 6, 79005 Lviv, Ukraine, e-mail: myskiv@franko.lviv.ua. ² Faculty of Chemistry, University of Wrocław, F Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland.

Because of importance of a quinoline core as the building element in natural substances and medicine, studying of its N-allyl derivatives is still topical [1]. To reveal some peculiarities of copper(I) salts catalytic action on N-allylquinolinium (*N-allquin*) (or N-allylisoquinolinium, *N-allisoq*) cation a number of compounds, being the products of *N-allquin* (or *N-allisoq*) halides interaction with CuX (X= Cl, Br, CN), have been isolated in a single crystal form and X-ray structurally characterized. While [*N-allquin*]⁺ cation forms with CuCl or CuBr usual complexes (*N-allquin*Cu₂X₃, for example), in a presence of CuCN in CH₃OH medium it undergoes essential transformation to give unexampled pentacyclic $[C_{24}H_{21}N_2]^+$ cation which was fixed in $[C_{24}H_{21}N_2]Y$ (Y= CuCl₂⁻, CuBr₂⁻, and Γ) complexes [2].

The latters have arisen due to the reaction:

$$3[N-allquin]X + CuCN \xrightarrow{Cu,CH_3OH} [C_{24}H_{21}N_2]CuX_2 + C_9H_7NH(C_3H_7)CN$$

Reissert compound

But, *N-allquin* halides with CuCN and KCN in CH₃OH medium give, through a formation of intermediate Reissert $C_{13}H_{12}N_2$ compound, unusual heptacyclic $C_{39}H_{39}N_5O$ compound:

1.
$$3[N-allquin]Cl + KCN \xrightarrow{CuCN, Cu^0, CH_3OH} (C_{13}H_{12}N_2)$$

2. $3C_{13}H_{12}N_2 + CH_3OH \xrightarrow{KCN, CuCN, CH_3OH} C_{39}H_{39}N_5O$

The above 3D-heterocyclic molecule contains one Reissert $C_{13}H_{11}N_2$ radical which makes a just stage 1.

Contrary to the aboves, N-allylisoquinolinium halides do not undergo similar transformations in a presence of CuCN (or KCN/CuCN). Nevertheless, they easily form copper(I) halides {*N-allisoq*CuX₂}·H₂O (X=Cl, Cl/Br, Br) π -complexes, contrary to [*N-allquin*]_(n-m)Cu_mX_n, where not any Cu(I)–(C=C) interaction has been detected.

References:

- [1] C.J. Elsevier, J.Reedijk, P.H. Walton, M.D. Ward, Dalton Trans., (2003) 1869-1880.
- [2] O. Pavlyuk, T. Lis, M. Mys'kiv, Z. anorg. allgem. Chemie, 631 (2005) 1893-1697.

POLIMERY KOORDYNACYJNE Cu(I) Z POLIAZOLAMI

Robert Bronisz, Zbigniew Ciunik, Krzysztof Drabent

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

Badania polimerów koordynacyjnych miedzi(I) ograniczały się dotychczas do układów zawierających jako ligandy aniony: pirazolanowe, imidazolanowe oraz 1,2,4-triazolanowe [1]. Wszystkie one tworzą sieci koordynacyjne o wymiarowości 1D, 2D lub 3D. Z drugiej strony ilość znanych układów tego typu z ligandami obojętnymi takimi jak 4-podstawione-1,2,4-triazole ogranicza się jedynie do kilku przykładów [2]; kompleksy Cu(I) z 1- lub 2-podstawionymi-1,2,3,4-tetrazolami nie są znane.

W referacie zastaną przedstawione wyniki naszych badań dotyczące zastosowania 4-R-1,2,4-triazoli, 1,1'-di(1,2,3,4-tetrazol-1-ylo)metanu oraz 1,1'-di(1,2,3,4-tetrazol-2-ylo)metanu jako składników sieci koordynacyjnych Cu(I).

Do konstrukcji sieci koordynacyjnych typu MOF opartych na 4-R-1,2,4triazolach zastosowaliśmy także obojętne ligandy o sztywnych cząsteczkach (pirazyna, 4,4'-bipirydyl, 1,4-bis(pirydyl-3-ylo)-2,3-diaza-1,3-butadien), zapewniające rozseparowanie donorowych atomów azotu na stałą, zależną od budowy liganda odległość.

W przypadku układów zawierających 1,2,4-triazole odnotowano tworzenie się struktur dimerycznych, w których jony Cu(I) są skoordynowane tetraedrycznie lub przyjmują trójkątną geometrię koordynacyjną. Stwierdzono, że w zależności od wielkości podstawnika 4-R proces samoorganizacji podjednostek dimerycznych może doprowadzić do powstania jednowymiarowych struktur helikalnych.

Zastosowanie bis-tetrazoli pozwoliło po raz pierwszy na otrzymanie polimerów koordynacyjnych Cu(I) z 1- lub 2-podstawionymi-1,2,3,4-tetrazolami. Badania właściwości koordynacyjnych 1-podstawionych tetrazoli ujawniły ich zdolność do nieznanych wcześniej sposobów koordynacji. W zależności od warunków syntezy otrzymaliśmy układy typu MOF o różnej architekturze. W przypadku sieci helikalnych jeden z ligandów 1,1'-di(1,2,3,4-tetrazol-1-ylo)metanowych koordynuje przez atomy azotu N4,N4' pierścieni tetrazolowych tworząc mostki pomiędzy jonami Cu(I), jednocześnie drugi ligand koordynuje do każdego jonu metalu jako ligand niemostkujący. W układzie krystalizującym w grupie I4₁/*amd* po raz pierwszy uzyskano koordynację grup tetrazolowych przez atomy azotu N4,N3, dotychczas znaną jedynie w układach z pirazolami i 1,2,4-triazolami. Niezwykły sposób koordynacji pierścieni 1-podstwionych pierścieni tetrazolowych odnotowano w 2D kompleksie zawierającym jako przeciwjony PF₆⁻. W tym przypadku mostkowanie sąsiednich jonów Cu(I) odbywa się poprzez atomy azotu N3, N3' cząsteczki liganda.

W układach zawierających 1,1'-di(1,2,3,4-tetrazol-2-ylo)metan stwierdzono "klasyczną" koordynację grup tetrazolowych przez atomy azotu N4,N4' [3]. Otrzymane kompleksy są jednowymiarowymi (ClO_4^- i BF₄⁻) lub dwuwymiarowymi (PF₆⁻) polimerami koordynacyjnymi.

Literatura:

- [1] J. P. Zhang, X. M. Chen, Chem. Commun., 2006 1689.
- [2] K. Drabent, Z. Ciunik, P. J. Chmielewski, Eur. J. Inorg. Chem., 2003 1548.
- [3] L. Wiehl, Acta Crystallogr.Sect. B, 49 (1993).289

STRUKTURA SILANOTIOLANÓW. WPŁYW OTOCZENIA CHEMICZNEGO NA PARAMETRY GEOMETRYCZNE GRUPY –SSi(OR)₃

Jarosław Chojnacki

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

Silanotiolany, a więc tiolany, w których atom siarki związany jest bezpośrednio z atomem krzemu, zostały otrzymane w latach osiemdziesiątych XX wieku [1] i od tego czasu wyznaczono struktury rentgenowskie kilkudziesięciu związków tej grupy. W chwili obecnej znamy dane strukuralne przedstawicieli prawie wszystkich grup układu okresowego. Pod względem budowy chemicznej mamy do czynienia z kompleksami homoleptycznymi (*tzn.* z jednym rodzajem liganda) lub heteroleptycznymi, zawierającymi dwa lub trzy różne ligandy, najczęściej dodatkowo zasady azotowe bądź ligandy tlenowe. Oprócz związków obojętnych elektrycznie znane są też związki jonowe, zawierający kompleksowy anion (galany [2], sodany, litany), bądź kation [3]. Klasyfikując silanotiolany na podstawie stopnia spolimeryzowania występuje również duża różnorodność: od monomerów, poprzez dimery czy tetramery z rdzeniem prawie płaskim bądź typu kubanu, aż do nieskończonych struktur łańcuchowych.

Długość wiązania Si—S zależy od otoczenia chemicznego i jest uzależniona od elektroujemności kationu, pozycji grupy tiolanowej w stosunku do centrów koordynacyjnych (terminalna czy mostkująca), liczby koordynacyjnej metalu oraz uczestnictwa atomów tlenu w wiązaniach wodorowych. Długość wiązania Si–O oraz kąt walencyjny na atomie tlenu są uzależnione z kolei przede wszystkim od udziału grupy alkoksylowej w chelatowaniu oraz w tworzeniu wiązań wodorowych.

W obrębie omawianej grupy związków znajdujemy ilustrację dla wszystkich podstawowych aspektów chemii związków nieorganicznych: wiązania jonowe, kowalencyjne, koordynacyjne, wodorowe, tworzenie oligomerów, klastrów i makroukładów obejmujących cały kryształ.

Ze względu na większą kwasowość siarki silanotiolanowej w stosunku do tiolanowej związki te umożliwiają badanie tworzenia sieci wiązań wodorowych typu N—H…S w solach amoniowych [4]. Niektóre kompleksy heteroleptyczne służą jako związki dość dobrze modelujące centra aktywne enzymów.

Literatura:

- W. Wojnowski, M. Wojnowska, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering Z. anorg. allg. Chem. 530 (1985) 79
- [2] K. Baranowska, J. Chojnacki, W. Wojnowski and E. Wurster, Acta Cryst., E58 (2002) m201
- [3] B. Becker, A. Zalewska, A. Konitz, W. Wojnowski, Z. anorg. allg. Chem., 627 (2001) 271
- [4] B. Becker, K. Baranowska, J. Chojnacki, W. Wojnowski, *Chem. Commun.*, 2004, 620;
 K. Baranowska, J. Chojnacki, A. Konitz, W. Wojnowski, B. Becker, *Polyhedron*, 25 (2006) 1555;
 K. Baranowska, J. Chojnacki, M. Gosiewska, W. Wojnowski, *Z. anorg. allg. Chem.*, 632 (2006) 1086

STRUKTURA NANOKOMPOZYTÓW Z SEMIKRYSTALICZNYCH POLIMERÓW I WARSTWOWYCH GLINOKRZEMIANÓW

Adam Kiersnowski, Justyna Dołęga, Jacek Pigłowski

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

Ryszard Kwiatkowski, Stanisław Rabiej

Zakład Fizyki i Badań Strukturalnych, Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych, Akademia Techniczno-Humanistyczna Plac Fabryczny 5, 43-300 Bielsko-Biała

korespondencja: adam.kiersnowski@pwr.wroc.pl

Nanokompozyty złożone z polimerów oraz warstwowych glinokrzemianów w ostatnich latach są coraz częściej stosowane do wytwarzania materiałów o dużej wytrzymałości, odznaczających się jednocześnie małą gęstością, przezroczystością, przewodnictwem elektrycznym itp. [1, 2]. Szczególne miejsce w tej grupie tworzyw zajmują nanokompozyty wytworzone z udziałem polimerów semikrystalicznych – np. poliamidu 6 czy polipropylenu – oraz smektycznych glinek takich jak montmorylonit [3, 4]. Z uwagi na doskonałe właściwości mechaniczne, kompozyty te są ostatnio coraz powszechniej używane w przemyśle motoryzacyjnym do wyrobu "plastikowych" detali jednostek napędowych, pokryw silników, elementów nadwozi samochodowych etc. Ze względu na małą palność, wykorzystanie nanokompozytów do wyrobu izolacji przewodów znacznie podnosi bezpieczeństwo stosowania instalacji elektrycznych. Lista aktualnych i perspektywicznych zastosowań tego rodzaju nanokompozytów jest długa i wciąż otwarta.

Właściwości materiałów nanokompozytowych są efektem integracji ich struktury na poziomie nanometrów [1]. Dlatego określenie czynników decydujących o budowie nanokompozytów ma nie tylko wymiar poznawczy ale również duże znaczenie praktyczne. Do badań struktury nanokompozytów najczęściej stosuje się rozmaite metody dyfraktometrii rentgenowskiej. W większości prac jednak, zakres badań ograniczony jest do określenia stopnia spójności warstwowych cząstek glinokrzemianu obecnych w matrycy polimerowej. W przypadku nanokompozytów otrzymanych z polimerów semikrystalicznych, takich jak poliamid czy poliolefiny, określenie struktury glinokrzemianu obecnego w polimerowej matrycy jest niewystarczające.

Celem naszej pracy było określenie struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej nanokompozytów złożonych z wybranych organomontmorylonitów oraz polimerów semikrystalicznych: poliamidu 6 (PA6), izotaktycznego polipropylenu (iPP) oraz poli(ε -kaprolaktonu) (PCL). Oprócz standardowej analizy stopnia integracji warstw glinokrzemianu, zbadano wpływ obecności nanonapełniacza na budowę krystaliczną matryc polimerowych oraz parametry struktury lamelarnej polimerów. Pomiary przeprowadzone techniką szerokokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej (WAXS) nie tylko pozwoliły stwierdzić, że obecność montmorylonitu ma istotny wpływ na udział odmian polimorficznych poliamidu 6 ale również fakt, iż pod wpływem działania naprężeń mechanicznych, w temperaturze pokojowej, następuje niemal całkowita rekrystalizacja heksagonalnej formy γ do formy jednoskośnej α . Wyniki badań 2D-
WAXS i 2D-SAXS (dwuwymiarowej szeroko- i małokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej) wskazują, że w przypadku nanokompozytów z semikrystalicznymi matrycami, wzajemna orientacja płytek napełniacza oraz lamelarnych kryształów polimeru zależy od charakteru powierzchni glinokrzemianu oraz polarności polimeru. Przykładowo, w układzie PA6 / organofilowy montmorylonit lamele poliamidu zorientowane są prostopadle do powierzchni cząstek napełniacza (rys. 1) podczas gdy w kompozycie PCL / organofilowy montmorylonit struktury te są prostopadłe.



Rysunek 1. Obraz 2D-WAXS zarejestrowany dla jednej z próbek PA6 / organomontmorylonit oraz zależności intensywności zarejestrowanej w zakresach 20: 1 - 5° (montmorylonit) i 19 - 24° (poliamid 6) w funkcji kąta azymutalnego χ . W prawym górnym rogu schematycznie przedstawiono orientację struktury lamelarnej polimeru i płytek glinokrzemianu.

Rezultaty pomiarów SAXS wskazują, że wzrastająca zawartość organomontmorylonitu ma destrukcyjny wpływ na regularność budowy lamelarnych struktur krystalicznych polimeru w badanych układach. Podobnych wniosków dostarczają obserwacje przeprowadzone za pomocą mikroskopii polaryzacyjnej – wraz ze wzrostem udziału wagowego montmorylonitu w nanokompozytach następuje zmniejszenie przeciętnych wymiarów oraz regularności budowy powstających sferolitów.

Część prezentowanych w pracy wyników badań została zgromadzona podczas pobytu Adama Kiersnowskiego na stażu w Zakładzie Fizyki i Badań Strukturalnych (ATH Bielsko-Biała) w ramach **Krajowego Stypendium Wyjazdowego**, które zostało ufundowane w 2005 roku przez **Fundację na Rzecz Nauki Polskiej.**

- [1] S. S. Ray, M. Okamoto, Prog. Polym. Sci., 28 (2003) 1539.
- [2] W. Krawiec, L.G. Scanlon Jr., J.P. Fellner, R.A. Vaia, S. Vasuderon, E.P. Giannelis, J. Pow. Sour., 54 (1995) 310.
- [3] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okamoto, T. Kurauchi, O. Kamigato, *J. Polym. Sci. A: Polymer Chemistry*, **31** (1993) 983.
- [4] E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, T.C. Chung, Chem. Mater., 13 (2001) 3516.

0-19

ZŁOTE RELACJE W KWAZIKRYSZTAŁACH

Marian Surowiec

Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

Kwazikryształy pod wieloma względami podobne są do klasycznych kryształów, ale różnią się w jednym bardzo ważnym aspekcie: nie są zbudowane z komórek elementarnych, które powtarzają się periodycznie w przestrzeni. Aperiodyczny charakter budowy wewnętrznej kwazikryształów sprawia, iż w materiałach tych łamane są podstawowe prawa krystalografii klasycznej jak prawo wymiernych wskaźników oraz zasada translacji. Odmienność budowy wewnętrznej kwazikryształów jest powodem interesujących właściwości fizycznych kwazikryształów. Stwierdzono, iż są to materiały o wysokiej twardości, podwyższonej odporności na korozję i ścieranie, charakteryzujące się niskim współczynnikiem przewodnictwa cieplnego oraz wysokim oporem elektrycznym porównywalnym z oporem dla izolatorów. Kwazikryształy, obok nadprzewodników i fulerenów uważane są za największe osiągnięcie nauki o materiałach na przestrzeni ostatnich dziesięcioleci. Dla pełnego zrozumienia modeli budowy wewnętrznej kwazikryształów pomocna jest analiza jedno-, dwu- i trójwymiarowych struktur aperiodycznych. Liczbowy ciąg Fibonacciego może stanowić przykład jednowymiarowej sieci aperiodycznej. Ciąg ten wykazuje szereg interesujących właściwości, które mają odniesienie do struktur kwazikrystalicznych. Fibonacciego jest suma dwóch poprzedzających go Dowolny element ciagu elementów. Określając dwa pierwsze elementy ciągu jako 0, 1 można podać kolejne elementy ciagu Fibonacciego, które sa liczbami całkowitymi:

0, 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89, 144, 233, 377, 610, 987,

Graniczna wartość ilorazu dwóch sąsiadujących ze sobą elementów ciągu (stosunek elementu następującego do poprzedzającego) jest liczbą Fibonacciego (τ lub Φ), której wartość jest równa złotemu ilorazowi $\tau = \Phi = 1, 618...$ Prostokat, którego boki są równe dwóm kolejnym liczbom Fibonacciego to złoty prostokąt. Pokrycia zaproponowane przez brytyjskiego matematyka i fizyka Roberta Penrose'a, polegające na wypełnieniu płaszczyzny dwoma rodzajami rombów, sa doskonałym przykładem kwazikryształów dwuwymiarowych o 5-krotnej osi symetrii. Pokrycia takie są utworzone przez romby o kątach ostrych 36° - romb cienki i 72° - romb gruby, przy czym romb cienki składa się z dwóch złotych trójkatów złączonych ze sobą podstawami. W modelowaniu struktur aperiodycznych najwięcej uwagi poświęca się kwazikryształom o symetrii ikosaedru. Ikosaedr posiada między innymi sześć 5krotnych osi symetrii. Modelowanie trójwymiarowe kwazikryształów odbywa się za pomocą dwojakiego rodzaju romboedrów - wydłużonego i spłaszczonego. Obydwa romboedry posiadają identyczne ścianki o kształcie złotego rombu, którego katy między bokami wynoszą 63°26'06'' i 116°33'54''. Złoty romb posiada taką właściwość, iż stosunek dłuższej przekątnej do krótszej przekątnej jest równy złotemu ilorazowi. Romboedry, które ograniczone są ściankami będącymi złotymi rombami nazywane są romboedrami Ammanna. Stosunek objętości romboedru wydłużonego do spłaszczonego jest równy złotemu ilorazowi r. Przestrzenne układy romboedrów spłaszczonych i wydłużonych prowadzą do uzyskania czterech rodzajów jednostek strukturalnych wielościanów tworzacych klastery, z których zbudowane sa struktury kwazikrystaliczne. Prezentowany wykład będzie zawierał liczne ilustracje.

0-20

COMPRESSIBILITY AND THERMAL EXPANSION OF POLYCRYSTALLINE INDIUM NITRIDE

<u>Roman Minikayev</u>¹, Wojciech Paszkowicz¹, Paweł Piszora², Carsten Bähtz³, Christian Lathe^{4, 5} and Sławomir Podsiadło⁶

¹Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warsaw, Poland, ²Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Grunwaldzka 6, 60-870 Poznań, Poland, ³Dept. Materials Science, Darmstadt University of Technology, Petersenstr. 23, D-64287 Darmstadt, Germany, ⁴GeoForschungsZentrum Potsdam, Telegrafenberg A17, D-14473 Potsdam, Germany, ⁵Hasylab/DESY, Notkedstrasse 85, 22607 Hamburg, Germany, ⁶Faculty of Chemistry, Warsaw University of Technology, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warsaw, Poland.

Thin layers formed from III-V nitrides or their solid solutions are potential materials for high-speed electronics and solar cells. The structural data of the bulk material at high pressures and at low and high temperatures provide information on elastic properties which is useful in development of such devices.

The most recent study of InN at high temperatures (HT) [1] was based on conventionallaboratory, therefore the precision of the data obtained was limited. For InN, literature data on two experimental high-pressure studies are available. The first study employed the diamond anvil cell with hydrostatic conditions assured by a suitable alcohol-water pressure medium [2], and the authors have investigated the 0-18 GPa pressure range and determined the lattice parameter variation, bulk modulus, and conditions of phase transition to NaCl structure type. In the second study performed at a large volume diffraction press [3], the lattice-parameters variations have been determined up to 9 GPa and the bulk modulus value has been reported.

In this work Rietveld refinement of new high-temperature data was undertaken with the aim of calculation of lattice parameters in the temperature range from room temperature up to 613 K and the pressure dependence of lattice parameters of InN is reinvestigated in the 0-5 GPa pressure interval.

Polycrystalline InN studied at HT conditions in this work was prepared at Warsaw University of Technology from high-purity components. For high-presure measuriment a commercial (ALDRICH) polycrystalline InN was used. All measurements were carried out at Hasylab/DESY. A powder diffractometer at the B2 beamline with graphite heater and rotating capillary was applied for high temperatur part of measuriments. The high-pressure X-ray diffraction studies were provided by means of a cubic-anvil X–ray diffraction press MAX80 (F2.1 beamline) using the energy-dispersive mode. For refinements, the Fullprof.2k (v. 2.70) [4] program was used. Efforts were made to eliminate errors coming from systematic errors. A smooth dependences of lattice parameters on temperature and pressure was found. The value of bulk modulus derived from this dependence is 130 GPa.

References:

- [1] W. Paszkowicz, J. Adamczuk, S. Krukowski, M. Leszczynski, S. Porowski, J.A. Sokolowski, M. Michalec, and W. Lasocha, *Philos. Mag. A*, **76** (1999) 1145.
- [2] M. Ueno, M. Yoshida, A. Onodera, O. Shimomura, K. Takemura, Phys. Rev. B., 49 (1994) 14.
- [3] S. Gierlotka, R. Pielaszek, S. Stelmakh, B. Palosz, P. Zinn, M. Winzenick, *Hasylab Annual Report*, (1998) 756.
- [4] J. Rodriguez-Carvajal, Newslett. IUCr Commission Powd. Diffr., 26 (2001) 12.

PLAKATY – SESJA A POSTERS – SESSION A

STRUKTURA KRYSTALICZNA I MOLEKULARNA HEKSAFLUOROFOSFORANU [1,8-BIS(DIFENYLOFOSFINO)NAFTALEN]DIHYDROBORU

<u>A. Balińska¹, M. W. Wieczorek¹, M. Mikołajczyk², K. Owsianik²</u>

 ¹ Instytut Chemii i Ochrony Środowiska, Akademia im. Jana Długosza, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa
² Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych, Polska Akademia Nauk ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

Trójkoordynacyjny atom boru o hybrydyzacji sp² w BHX₂ (X= H, halogen) chętnie tworzy związki koordynacyjne ze związkami posiadającymi atomy donorowe: tlen, azot, siarkę czy fosfor. Koordynacja do atomu boru przekształca strukturę związku organicznego poprzez neutralizację centrum zasadowego lub też przez tworzenie zwiazku heterocyklicznego, jak ma miejsce W przypadku ligandów to dwuzebnych [1,2]. Jako model naszych badań posłużył do 1,8-bis(difenylofosfino)naftalen [3].



możliwość reakcji Zaobserwowano przeprowadzenia monoborowania 1,8-bis(difenylofosfino)naftalenu pomoca kompleksów BH₃(SMe₂) za lub BHBr₂(SMe₂), oraz brak produktu diborowania mimo zastosowania nadmiaru odczynnika. Udowodniono wyjątkowa łatwość podstawienia atomu wodoru w grupie $P \rightarrow BH_3$ otrzymanego kompleksu, zarówno atomem halogenu (pod wpływem: CHCl₃, CH₂Cl₂, MeI), jak i grupa trifluorosulfenylowa (w reakcji z CF₃SO₃Me), co prowadzi produktu powstania sześcioczłonowego cyklicznego – kationu do Stwierdzono łatwość difosfanoboranowego I. wymiany anionu chlorkowego w związku I (X= H, Y= Cl) na anion PF_6^- w reakcji metatezy z KPF₆, co prowadzi do powstania kationu **II**.

Krystalizację otrzymanego kationu II przeprowadzono z roztworu CH_2Cl_2 /toluen (10:1).

Z pomiaru dyfraktometrycznego wykonanego w temperaturze 90K wynika, że związek ten krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej P $\overline{1}$ o parametrach komórki elementarnej a = 11.964(3), b = 12.191(3), c = 12.717(3) Å, $\alpha = 70.72(3), \beta = 85.66(3), \gamma = 72.35(3)^{\circ}$, czynnik rozbieżności 0.0448.

Strukturu Kryszturu jest stubilizowaliu		przez słabe wiązania wodorowe typu e mili		
	D—H	HA	DA	D—HA
C2—H2F2	0.95	2.39	3.267 (1)	154.0
C4—H4F1 ⁱ	0.95	2.52	3.447 (2)	164.1
C33—H33F4 ⁱⁱ	0.95	2.52	3.356 (2)	147.4
C35—H35F5 ⁱⁱ	0.99 (1)	2.55 (1)	3.170 (2)	121.2 (13)
C35—H36F5 ⁱⁱⁱ	0.90(1)	2.49 (1)	3.366 (2)	167.6 (14)

Struktura kryształu jest stabilizowana przez słabe wiązania wodorowe typu C-H...F

Operacje symetrii: (i) 1-x, 1-y, -z; (ii) 1-x, 1-y, 1-z; (iii) x, 1+y, z



- [1] H. Schmidbaur, T. Wimmer, G. Reber, G. Muller, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1988, 27, 1071.
- [2] B. Carboni, L. Monnier, *Tetrahedron* 1999, 55, 1197.
- [3] J. van Soolingen, R-J. de Lang, R. den Besten, P.A.A. Klusener, N. Veldman, A.L. Spek, L. Brandsma, *Synthetic Comm.*, **1995**, 25, 1741.

DIMERYCZNE KOMPLEKSY TRI-*TERT*-BUTOKSYSILANOTIOLANU KOBALTU(II) Z 4,4'-BIPIRYDYLEM

Agnieszka Pladzyk, Katarzyna Baranowska

Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk e-mail: apladzyk@chem.pg.gda.pl

Związki metali przejściowych z 4,4'-bpy są szeroko znane. Cząsteczka 4,4'bipirydylu jest typem liganda mostkującego, umożliwiającym otrzymanie 1D, 2D i 3D polimerów koordynacyjnych. Związki te mają bardzo złożone struktury i na ogół posiadają budowę jonową [1]. Wśród nich znanych jest kilkanaście tiolanowych kompleksów Ni(II), Zn(II) i Cd(II). Brakuje natomiast danych strukturalnych dla tiolanów Co(II). Ten fakt, a także uzyskane już wcześniej wyniki reakcji tri-*tert*butoksysilanotiolanu kobaltu(II) z pochodnymi pirydyny [2], stanowią podstawę podjętych doświadczeń.

Przeprowadzono reakcję amoniakalnego kompleksu tri-tert-butoksysilanotiolanu kobaltu(II) z 4,4'-bipirydylem.



 $R = Si(OBu^{t})_{3}$

Otrzymano dwa rodzaje kryształów (1a) i (1b) będących odmianami polimorficznymi tego samego związku [Co{SSi(OBut)3}2(4,4'-bpy)] (1). Obie odmiany polimorficzne zawierają dwa niezależne symetrycznie atomy Co(II), koordynowane przez dwie reszty silanotiolanowe i połączone cząsteczką 4,4'-bpy, pełniącą rolę liganda mostkującego.



Rys. 1 Struktura cząsteczkowa pierwszej odmiany $[Co{SSi(OBu')_3}_2(4,4'-bpy)]$ (1a) (pominięto grupy tert-butylowe oraz atomy H)

Brązowe kryształy jednej z form polimorficznych (**1a**) krystalizują w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/c$. Pierścienie pirydynowe 4,4'-bpy leżą prawie w tej samej płaszczyźnie – kąt torsyjny między nimi wynosi zaledwie 0,57°.

Fioletowe kryształy drugiej odmiany polimorficznej (**1b**) krystalizują również w układzie jednoskośnym, ale grupie przestrzennej C_2/c . W tej odmianie pierścienie cząsteczki 4,4'-bipirydylu tworzą kąt torsyjny 70,59°.



Rys. 2 Struktura cząsteczkowa drugiej odmiany $[Co{SSi(OBu')_3}_2(4,4'-bpy)]$ (1b) (pominięto grupy tertbutylowe oraz atomy H)

Otrzymany związek jest pierwszym silanotiolanowym, jak i tiolanowym dimerycznym kompleksem Co(II) z 4,4'-bipirydylem. Zarazem jest to bardzo ciekawy przykład polimorfizmu konformacyjnego.

- [1] P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38, 2638-2684
- [2] B. Becker, A. Zalewska, A. Konitz, W. Wojnowski, Polyhedron, 2001, 2567-2576

PIERWSZE TRI-*TERT*-BUTOKSYSILANOTIOLANY CHROMU(II)

Anna Ciborska, Katarzyna Baranowska, Wiesław Wojnowski

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

Chemia związków krzemosiarkowych jest od wielu lat wiodącym tematem badawczym w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej [1]. Istotna część naszych badań dotyczy pochodnych tri-*tert*-butoksysilanotiolu (^tBuO)₃SiSH, a zwłaszcza silanotiolanów metali [2,3,4].

Obecnie przedstawiamy wyniki badań strukturalnych **otrzymanych po raz pierwszy silanotiolanowych kompleksów chromu(II)**: $[Cr{SSi(O^tBu)_3}_2(C_4H_8O)]$ (1), $[Cr{SSi(O^tBu)_3}_2(C_7H_9N)_2] \cdot C_7H_8$ (2).



Związek (1) (rys.1) krystalizuje w układzie rombowym tworząc bezbarwne płytki. Rentgenowska analiza strukturalna monokryształu wykazała, że zawiera on jon chromu, do którego przykoordynowane są dwie grupy silanotiolanowe oraz cząsteczka tetrahydrofuranu. Istotną cechą tej struktury

jest dodatkowa koordynacja atomu chromu atomami tlenu z grup - ^tBuO.

Związek (2) (rys.2) krystalizuje w układzie jednoskośnym, w postaci kryształów o niebieskiej barwie. W tym przypadku atom chromu jest czterokrotnie koordynowany: przez dwa atomy siarki grup tri-*tert*-butoksysilanotiolanowych oraz dwa atomy azotu z dwóch cząsteczek 3,5dimetylopirydyny.

W tabeli zestawione są podstawowe parametry krystalograficzne omawianych tri-*tert*-butoksysilanotiolanowych kompleksów chromu(II). $\begin{array}{c}
 t \\
 t \\
 t \\
 Bu - O \\
 t \\
 Bu - O \\
 Si - S - Cr - S - Si \\
 O \\$

Kys.2	

Parametry krystalograficzne	(1)	(2)
Wzór sumaryczny	$C_{28}H_{62}CrO_7S_2Si_2$	$C_{45}H_{79}CrN_2O_6S_2Si_2$
Układ krystalograficzny	rombowy	jednoskośny
Grupa przestrzenna	Pbcn	C2/c
Stałe sieciowe	a =8,7343(3) b = 17,8256(7) c = 25,0266(9) $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	
Liczba cząsteczek w komórce elementarnej Z	4	4
Współczynnik rozbieżności R	0,051	0,039
Temperatura pomiaru	120(2) K	120(2) K

Badania finansowane przez KBN w ramach grantu nr 3 T09A 120 28

- [1] W. Wojnowski "Rozprawa habilitacyjna" Zeszyty naukowe PG, Chemia XXII, Gdańsk 1971
- [2] E. Jesionka, A. Ciborska, J. Chojnacki, W.Wojnowski, Acta Cryst., C 61 (2005) m321
- [3] A. Dołęga, A. Ciborska, J. Chojnacki, M. Walewski, W. Wojnowski, *Thermochimica Acta* 429 (2005) 103
- [4] W. Wojnowski, M. Wojnowska, H.G. von Schnering, Z.Anorg.Allg. Chem. 531 (1985) 153

NOWY LIGAND NA BAZIE 2-AMINOBENZOTIAZOLU

Maciej Barys, Zbigniew Ciunik

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

Zasady Schiffa otrzymywane z pochodnych benzotiazolowych są niezwykle ciekawym obiektem badań dla chemików. Jest to związane m.in. z tym, że często wykazują aktywność biologiczną, przeciwgrzybiczą, przeciwnowotworową (Dash et al., 1984) (Armstrong et al., 1992). Obecność atomu siarki w cząsteczce benzotiazolu powoduje, że zasady Schiffa wykazują jeszcze wyższą aktywność biologiczną oraz właściwości przeciwzapalne, antytoksyczne i antybakteryjne (Williams, 1972). Ostatnio wzrosło również zainteresowanie zredukowanymi zasadami Schiffa. W porównaniu ze zwykłymi zasadami Schiffa (Chen et al., 2000) zawiązki te są stabilniejsze i wykazują większą elastyczność, która jest związana z możliwoscią rotacji na wiązaniu C-N.

Prezentowany związek otrzymano w wyniku reakcji 2-aminobenzotiazolu z 2,4dinitrobenzaldehydem w roztworze acetonitrylowym. Krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie P2₁/c o parametrach komórki elementarnej a= 9.807(2), b= 10.156(3), c= 28.854(3) Å, β = 108.61(2) °, Z=6, V=2723.6(2) Å³.



Rys. 1. Struktura cząsteczki.

Rys. 2. Upakowanie w krysztale wzdłuż osi a.

Związek ten w przeciwieństwie do zredukowanych zasad Schiffa powstaje bezpośrednio w reakcji wybranego aldehydu i aminy. Nie jest poddawany dodatkowym reakcjom, które powodowałyby przyłączenie dwóch atomów wodoru. W otrzymanym związku dwie cząsteczki 2-aminobenzotiazolu są przyłączone do jednej cząsteczki 2,4-dinitrobenzaldehydu. Odległości między atomem aldehydowym węgla a atomem aminowym azotu wynosi 1.465(3) oraz 1.458(2) Å. Są one zbliżone do tych, które można spotkać w zredukowanych zasadach Schiffa (Chen et al. 2001).

- [1] Dash, B., Mahapatra, P. K. & Pattnaik, J. M. J. Indian. Chem. Soc. 61, 1061-1064.
- [2] Armstrong, D. R., Bennet, S.D., Matthew, G. S., Ronald, S. D., & Wright, D. S., (1992), J. Chem. Soc. Chem. Commun. pp 262-264.
- [3] Williams, D. R., (1972). Chem. Rev. 72, 203-213.
- [4] Chen, Z.-F. Xiong, R. –G., Zhang, J., Zuo, J. –L, You, X. –Z., Che, L. –M., & Fun, H. –K., (2000). *J. Chem Soc. Dalton Trans.* pp. 4010-4012.
- [5] Chen, Z. –F., Xie, Y. –R., Fun, H. –K., Chantrapromma, S., Razak, I. A., Xiong, R. –G., & You, X. –Z., (2001) *Acta Cryst*. E**57**, o0411-00413.

MONITORING STRUCTURAL CHANGES DURING TWO INTRAMOLECULAR PHOTOCHEMICAL REACTIONS IN CRYSTALS

Julia Bakowicz¹, Ilona Łabęcka¹, Ilona Turowska-Tyrk¹ and John R. Scheffer²

¹Department of Chemistry, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland, ²Department of Chemistry, University of British Columbia, 6174 University Blvd., Vancouver, British Columbia, Canada V6T1Z3

Among other things, we are interested in step-by-step monitoring of structural changes in single crystals brought about by inter- [1-4] and intramolecular [5-6] photochemical reactions. Special attention is paid to analyzing variations in the reaction center and the orientation of molecules during reactions. Such studies demand the determination of many disordered reactant-product crystal structures (Fig.1).

The results of X-ray structure analysis for many steps of the following two intramolecular photochemical reactions will be presented:





In the case of reaction (a) in a crystal, enantiomer 1 is predicted as the sole product on the basis of the crystal structure of the pure reactant [6,7], but the formation of both enantiomers is observed. Our studies provide an explanation for this phenomenon [6].

A comparison of variations in molecular orientation, changes in geometrical parameters describing the reaction center, and variations in the cell constants as a function of reaction progress will be presented for both reactions (a) and (b). General differences between intra- and intermolecular reactions in crystals will also be discussed.



Fig. 1. The product molecule (empty bonds) superimposed on the reactant molecule for one of the steps of photoreactions (a) and (b). Each whole structure is characterized by closely spaced intervals.

References:

- [1] Turowska-Tyrk, Chem. Eur. J., 7 (2001) 3401.
- [2] Turowska-Tyrk, Acta Cryst. B., 59 (2003) 670.
- [3] Turowska-Tyrk, E. Trzop, Acta Cryst. B., 59 (2003) 779.
- [4] Turowska-Tyrk, J. Phys. Org. Chem., 17 (2004) 837.
- [5] Turowska-Tyrk, E. Trzop, J. R. Scheffer, S. Chen, Acta Cryst. B, 62 (2006) 128.
- [6] Turowska-Tyrk, J. Bąkowicz, J. R. Scheffer and W. Xia, CrystEngComm, 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 M. Sc. students.

ANALIZA WPŁYWU PRZEJŚCIA SPINOWEGO NA ZMIANĘ STRUKTURY ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH [M(2-pic)₃]Cl₂·X (M = Fe, Zn; X = C₂H₅OH, CH₃OH)

Gabriela Bednarek¹, Joachim Kusz¹, Philipp Gütlich²

¹ Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice ² Uniwersytet Jana Gutenberga, D-55099 Mainz

W oktaedrycznym polu ligandów elektrony d jonu żelaza Fe^{2+} w stanie podstawowym mogą przyjąć jedną z dwóch konfiguracji spinowych: ${}^{5}T_{2}$ lub ${}^{1}A_{1}$. W słabym polu ligandów, dla którego parametr rozszczepienia (*10Dq*) jest mniejszy niż energia sparowania elektronów, elektrony przyjmują konfigurację wysokospinową (HS) (${}^{5}T_{2}$; $t_{2g}^{4}e_{g}^{2}$, S=2) i związki te są paramagnetykami. Natomiast w silnym polu ligandów elektrony przyjmują konfigurację niskospinową (LS) (${}^{1}A_{1}$; $t_{2g}^{6}e_{g}^{0}$, S=0), w której spin całkowity jest równy zero i związki są diamagnetykami. Istnieje jednak wiele związków kompleksowych, w których obserwuje się przejście spinowe (SCO) wynikające z krzyżowania się na diagramie energetycznym dwóch termów podstawowych ${}^{5}T_{2}$ (${}^{5}D$) oraz ${}^{1}A_{1}$ (${}^{1}I$) [1].

Szczególnie intensywnie badane są związki kompleksowe Fe(II), w których występują przejścia spinowe wywołane temperaturą (SCO), światłem (LIESST) lub ciśnieniem. Daje to potencjalną możliwość zastosowania tych związków w urządzeniach elektroniki molekularnej, np. jako pamięci o dużej gęstości zapisu, ponieważ przejściom tym towarzyszy zmiana własności optycznych i magnetycznych (paramagnetyk – diamagnetyk).

W związkach kompleksowych [Fe(2-pic)₃]Cl₂·X na podstawie badań magnetycznych oraz Mössbauera stwierdzono, że przebieg przejścia spinowego silnie zależy od rodzaju rozpuszczalnika, który wbudowany jest w sieć krystaliczną. Przejście spinowe można scharakteryzować przy pomocy krzywej $\gamma_{\rm HS}(T)$ mówiącej, jaka część temperaturze znajduje się w molekuł W danej stanie wysokospinowym. Gdy rozpuszczalnikiem jest metanol (CH₃OH) obserwujemy łagodne przejście ze stanu HS do LS, natomiast gdy rozpuszczalnikiem jest etanol (C₂H₅OH) przebieg przejścia Na szczególna uwage zasługuje fakt, że jest gwałtowny [2]. zwiazek [Fe(2-pic)₃]Cl₂·C₂H₅OH charakteryzuje się dwustopniowym przejściem spinowym. Ostatnie badania pokazały, że pojawienie się pośredniego stopnia na krzywej $\gamma_{\rm HS}(T)$ związane jest z dalekozasięgowym porządkowaniem się molekuł HS i LS, tzn. że tworzy się nadstruktura [3, 4]. Izostrukturalny związek [Fe(2-pic-ND₂)₃]Cl₂·C₂H₅OH, w którym atomy wodoru przy aminowym atomie azotu są zastąpione atomami deuteru, traci dwustopniowy charakter przejścia [3]. Świadczy to o tym, że wiązania wodorowe występujące w tych związkach mają duży wpływ na przebieg przejść spinowych.

W celu scharakteryzowania wpływu przejścia spinowego na zmiany struktury w omawianych kompleksach przeprowadzono temperaturowe badania rentgenowskie związków [M(2-pic)₃]Cl₂·X (gdzie M = Fe, Zn; pic = aminopikolina; X = C₂H₅OH, CH₃OH). Przejściu spinowemu w związkach [Fe(2-pic)₃]Cl₂·CH₃OH oraz [Fe(2-pic)₃]Cl₂·C₂H₅OH towarzyszą znaczne zmiany wartości parametrów sieciowych, objętości molekuł oraz długości wiązań metal-ligand (Rys.1 i Rys. 2). Zaobserwowano również znaczące różnice pomiędzy wiązaniami wodorowymi.



Rys. 1. Zależność średniej długości wiązań metal – ligand od temperatury dla związku kompleksowego $[M(2\text{-pic})_3]Cl_2\cdot C_2H_5OH \ (M=Fe,\ Zn).$



Rys. 2. Zależność średniej długości wiązań metal – ligand od temperatury dla związku kompleksowego $[M(2-pic)_3]Cl_2 \cdot CH_3OH$ (M = Fe, Zn).

- [1] P. Gütlich, A Hauser, H. Spiering, Angew.Chem., 33 (1994) 2024-2054
- [2] M. Sorai, J. Ensling, K.M.Hasselbach, P.Gütlich, Chem. Phys., 20 (1977) 197-208
- [3] D. Chernyshov, M. Hostettler, K.W. Törnroos, H.B.Bürgi, Angew.Chem., 42 (2003) 3825-3830
- [4] J. Kusz, H.Spiering, P. Gütlich, J.Appl.Cryst., 38 (2005) 528-536

WEAK INTERACTIONS IN N-TRIAZYLOAMONIUM TETRAFLUOROBORATES SALTS AS A REASON FOR INTERESTING SUPRAMOLECULAR ARCHITECTURE

Michał P. Błaszczyk, Marek L. Główka

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz

Formation of the amide or ester bond is a crucial step in synthesis of numerous organic molecules, particularly peptides. The most valuable methods involve the coupling reagents activating carboxylic function directly in the reaction media. After two decades of domination of benzotriazole based chemistry, a new type of coupling reagents has been proposed [1, 2].

According to this, several of N-triazyloamonium tetrafluoroborate salts has been studied by X-ray diffraction method.



 $X = O, CH_2$ Y = Me, Bz

Each of the determined structures is packed and highly stabilized by many weak hydrogen bonds appearing between fluorine atom and C–H motives. The interplay of different weak intermolecular interactions: π -stacking, C–H···F and C–H···N determines the supramolecular architecture of these compounds. Chains, grids and three dimensional networks occur in particular structures.

References:

- [1] Kaminski Z.J., Tetrahedron Lett., 1985, 26, 2901.
- [2] Kaminski Z.J., Synthesis, 1987, 917.

This work has been supported by European Social Fund and Polish State in the frame of "Mechanizm WIDDOK" programme (contract number Z/2.10/II/2.6/04/05/U/2/06).

STRUCTURAL BASIS FOR SUPERIORITY OF QUATERNARY N-TRIAZYNYLAMMONIUM TETRAFLUOROBORATES AS NEW COUPLING REAGENTS IN PEPTIDE SYNTHESIS

Michał P. Błaszczyk, Marek L. Główka, Zbigniew J. Kamiński

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź Institute of Organic Chemistry, Technical University of Łódź

Formation of the amide or ester bond is a crucial step in synthesis of numerous organic molecules, particularly peptides. The most valuable methods involve the coupling reagents activating carboxylic function directly in the reaction media. After two decades of domination of benzotriazole based chemistry, a new type of coupling reagents has been proposed [1, 2]. The latest development in so called molecular coupling reagents are N-triazinylammonium salts, especially those comprising quaternary morpholinium nitrogen atom [3]. Simple chlorides undergo substantial degradation during the storage.

To explain high stability and excellent performance of tetrafluoroborates as molecular coupling reagents, we have studied several N-tiazynylammonium salts as well as their demetylated products by X-ray diffraction methods. To our surprise no crystal structure of similar salt has been found in the literature.



 $X = -CH_2-, -O-,$

The results enable to propose a mechanism of "superactive esters" formation reaction (i), explain side demethylation reaction (ii), explain higher stability of tetrafluoroborane salts over the chlorides (iii).

Literatura:

- [1] Kaminski Z. J., Tetrahedron Lett., 1985, 26, 2901.
- [2] Kaminski Z. J., Synthesis, 1987, 917.
- [3] Kaminski Z. J., Kolesinska B., Kolesinska J., Sabatino G., Chelli M., Rovero P., Blaszczyk M., Glowka M.L. and Papini A. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16912.

This work has been supported by European Social Fund and Polish State in the frame of "Mechanizm WIDDOK" programme (contract number Z/2.10/II/2.6/04/05/U/2/06).

PORÓWNANIE STRUKTUR KRYSTALICZNYCH KOMPLEKSOWANEJ GRAMICYDYNY Z CHLORKAMI LITOWCÓW

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

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

Interdyscyplinarne badania gramicydyny, naturalnego antybiotyku przeciwbakteryjnego, prowadzone są od wielu lat bardzo intensywnie. Gramicydyna jest bowiem idealnym modelem białka błonowego, które może wbudować się w błony zarówno naturalne jak i sztuczne, co jest szeroko wykorzystywane w niezwykle istotnych badaniach przewodnictwa jonów przez kanały jonowe.

W celu wyjaśnienie wielu sprzecznych obserwacji, obecnych w bogatej literaturze dotyczącej gramicydyny, czasami wątpliwych z punktu widzenia praw krystalochemii, prowadzimy badania krystalograficzne, NMR a także półempiryczne obliczenia kwantowe kompleksów gramicydyny z solami litowców, (tj. z CsCl, RbCl, KI, KSCN oraz NaI). W obliczeniach wykorzystujemy modele uzyskane z danych rentgenograficznych o rozdzielczości 1,1 - 0,8Å, wciąż rzadko spotykaną dla obiektów tej wielkości (około 1000 atomów niewodorowych).

Wszystkie badane przez nas kompleksy przyjmują konformację prawoskrętnej, antyrównoległej β -wstęgi. Podaje to w wątpliwość dwie "lewoskrętne" struktury krystaliczne kompleksu gramicydyny, opublikowane najwcześniej i zbadane z rozdzielczością 2-2,5 Å.

Dwuniciowe antyrównoległe kanały gramicydynowe tworzą konstrukcję stabilizowaną wieloma wiązaniami wodorowymi. Dużą labilność wykazują jedynie końcowe grupy etanoloaminowe, co sugeruje ich znaczącą rolę w dehydratacji kationów przed związaniem ich z gramicydyną.

Zaobserwowaliśmy znaczne różnice w liczbie miejsc wiążących kationy i ich obsadzeń oraz sposobu ich przejścia przez kanał: mniej miejsc wiążących występuje w przypadku kompleksów gramicydyny z solami litowców lekkich, co znajduje odzwierciedlenie w ich powinowactwie do gramicydyny.

Interesujące jest również, że w koordynowaniu kationów uczestniczą częściej grupy karbonylowe D-aminokwasów.

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

1,5-DI(1,2,3-TRIAZOL-1-YLO)PENTANY JAKO SKŁADNIKI BUDULCOWE SIECI KOORDYNACYJNYCH Fe(II)

Robert Bronisz, Marek Weselski

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

N-podstawione poliazole, takie jak: 1-podstawione-1,2,4-triazole czy też 2podstawione-1,2,3,4-tetrazole posiadają exodentnie ulokowany donorowy atom azotu [1]. W przeważającej większości przypadków wykazują one monodentny sposób koordynacji. Dlatego też ligandy zawierające w swojej cząsteczce dwa lub większą liczbę takich pięcioczłonowych pierścieni, połączonych ze sobą za pomocą np. za pomocą fragmentu alifatycznego, znajdują zastosowanie w konstrukcji sieci koordynacyjnych jako elementy mostkujące jony metali [2]. Z punktu widzenia właściwości koordynacyjnych powyższe grupy donorowe mogą tworzyć z jonami metali bloku 3d kompleksy o jednorodnym heksapoliazolowym otoczeniu atomu centralnego. Użycie tego typu ligandów daje więc możliwość otrzymywania sieci koordynacyjnych o architekturze niedostępnej przy zastosowaniu ligandów opartych na izolowanych donorach pirydylowych.

Rozpoczęte ostatnio badania 1-podstawionych-1,2,3-triazoli jako ligandów wykazały, że także w tym przypadku pierścień poliazolu może koordynować monodentnie [3]. 1,4-di(1,2,3-triazol-1-yl)butan (bbtr) tworzy w reakcji z Fe(II) dwuwymiarowy polimer koordynacyjny. Biorąc pod uwagę udane zastosowanie liganda bbtr jako składnika budulcowego sieci koordynacyjnej, rozszerzyliśmy nasze badania na inne bidentne ligandy zawierające pierścienie 1,2,3-triazolu jako grupy donorowe. W nowo zaprojektowanych układach dwa pierścienie 1,2,3-triazolowe połączone są łańcuchami: 1,5-pentylenowym, 3-oxapentylenowym bądź 3-azapentylenowym.



Modyfikacja łącznika alifatycznego prowadzi do zróżnicowania architektury otrzymywanych sieci koordynacyjnych Fe(II). Kompleks $\{[Fe(qbtr)_3](ClO_4)_2\}_{\infty}$ tworzy sieć 3D, podczas gdy układ $\{[Fe(Obetr)_3](ClO_4)_2\}_{\infty}$ krystalizuje się w postaci dwuwymiarowego polimeru koordynacyjnego.

W komunikacie zostaną przedstawione szczegóły dotyczące struktury i właściwości magnetycznych kompleksów $\{[Fe(qbtr)_3](ClO_4)_2\}_{\infty}$ oraz $\{[Fe(Obetr)_3](ClO_4)_2\}_{\infty}$.

- [1] E.J. van den Heuvel, P.L. Franke, G.C. Verschoor, A.P. Zuur, Acta Crystallogr., C 39 (1983) 337.
- [2] J. A. Real, A. B.Gaspar, V. Niel, M. C. Munoz, Coord. Chem. Rev., 236 (2003), 121.
- [3] R. Bronisz, Inorg. Chem., 44 (2005) 4463.

BADANIA STRUKTURALNE O-FOSFOTYROZYNY I JEJ CHLOROWODORKU

Iwona Bryndal, Tadeusz Lis

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

Badania krystalograficzne O-fosfotyrozyny (*P*Tyr) są częścią eksperymentów prowadzonych w celu określenia wpływu stopnia jonizacji *O*-fosfoaminokwasu oraz rodzaju przeciwjonu na konformację *O*-fosfoaminokwasu [1-3].

Prawdopodobnie ze względu na małą rozpuszczalność obu form (L i DL) *O*fosfotyrozyny w wodzie liczne próby krystalizacji tego związku nie przyniosły oczekiwanych rezultatów. Dopiero użycie kwasu azotowego oraz solnego doprowadziło do otrzymania kryształów odpowiednich do badań krystalograficznych. Zastosowane warunki krystalizacji mogą sugerować znacznie większą trwałość wiązania estrowego (P-O) w *O*-fosfotyrozynie niż ta, która jest podawana w literaturze [4].



Rys. 1. Część asymetryczna w strukturze kryształu (III).

W komunikacie zostaną przedstawione warunki krystalizacji i struktura krystaliczna L-*P*Tyr (**I**), DL-*P*Tyr (**II**) oraz L-*P*Tyr·HCl (**III**). Strukturę krystaliczną (**I**) wyznaczyli w 1998 roku Suga, Inubushi i Okabe [5]. Jednak, ze względu na wysoki wskaźnik rozbieżności, duże odchylenia standardowe długości wiązań i brak lokalizacji jednego z atomów wodoru postanowiono udokładnić strukturę krystaliczną na podstawie nowych danych dyfraktometrycznych zebranych w niskiej temperaturze.

- [1] Bryndal, B. Picur, T. Lis, J. Mol. Struct., 647 (2003) 295.
- [2] Bryndal, B. Picur and T. Lis, Z. Kristallogr., 219 (2004) 38.
- [3] Bryndal, T. Lis, Z. Kristallogr., **221** (2006) 139.
- [4] P. G. Rotherberg, T. J. R. Harris, A. Nomoto and E. Wimmer, Proc. Natl. Acad. Sci., 75 (1978) 4868.
- [5] T. Suga, C. Inubushi, N. Okabe, Acta Cryst., C54 (1998) 83.

CRYSTAL STRUCTURE OF KUNITZ-TYPE TRYPSIN INHIBITOR FROM AGROSTEMMA GITHAGO SEEDS (AGTI II). CURRENT STATE OF STUDIES

<u>A. Brzuszkiewicz¹</u>, A. Bujacz², Z. Ciunik¹, T. Lis¹

¹Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, University of Wroclaw, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wroclaw, Poland ²Institute of Technical Biochemistry, Technical University of Łódź, Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź, Poland

Proteinase inhibitors are capable of inhibiting hydrolytic enzymes by forming stoichiometric complexes [1]. They are present in plants, animals and microorganisms [2]. Plant inhibitors confer a broad spectrum of resistance to pests and pathogens [3].

The Kunitz family of serine proteinase inhibitors is divided into two subfamilies: 1) Kunitz STI-like, with usually two disulfide bridges and molecular mass of \sim 20 kDa; 2) Kunitz BPTI-like with three disulfide bridges and molecular mass of \sim 6.5 kDa [4].

Trypsin inhibitor of mass about 20 kDa was isolated from seeds of *Agrostemma githago* (AGTI II) [5]. Its primary structure is not fully known but AGTI II has sequence similarity with Kunitz STI-like inhibitors.

Crystals of AGTI II were obtained by the hanging drop vapor diffusion method from 10 % PEG4000, 0.15 M NaCl and 0.1 M sodium acetate buffer pH = 4.0 in room temperature. The preliminary X-ray diffraction analysis was carried out using Xcalibur PX diffractometer with Onyx CCD (Oxford Diffraction) and showed that the crystal belongs to the monoclinic space group C2 with unit cell parameters a = 66.2, b = 35.4, c = 64.3 Å, $\beta = 102^{\circ}$. These results were confirmed by synchrotron radiation data collected to 1.75 Å using the I-911-2 beamline in Lund and to 1.61 Å at the X-13

beamline in Hamburg. Both sets were collected at 100K; the first one without cryoprotection and the second using mother liquid enriched by 20% PEG400 as a cryoprotectant. The model of AGTI II crystal structure was built using ARP/wARP program from ccp4i package and refined using Refmac to R-factor 19.6 % (R_{free} 24.7 %) based on the 1.61 Å resolution data set. Program Coot was used for the manual rebuilding. The current model confirms the sequence in the known fragments and allows to propose the sequence of the missing ones.



Fig. 1. Crystal structure of AGTI II.

The crystal structure of AGTI II shows similar fold to those of Kunitz STI-like inhibitors. Inhibitor posses 12 antiparallel β -strands (Fig. 1.) organized in two threewing β -propellers phasing each other. We are planning to verify the sequence by Mass Spectroscopy and cocrystallize the inhibitor with the target enzyme – trypsin. The structure of the complex should help to identify catalytic important residues and verify the mechanism of inhibition.

References:

- [1] W. Bode, R. Huber (1991) Biomed. Biochim. Acta 50, 437-446.
- [2] M. Laskowsky Jr, I. Kato (1980) Annu. Rev. Biochem 49, 593-626.
- [3] R. M. Broadway, S. S. Duffey (1988) J. Insect. Physiol 34, 1111-1117.
- [4] A. Wlodawer, J. Deisenhofer, R. Huber (1987) J. Mol. Biol 193, 145-156.
- [5] I. Lorenc-Kubis, H. Wilimowska- Pelc, T. Wilusz, A. Brzuszkiewicz, Z. Ciunik, iformation has not been published.

SOLID STATE STRUCTURE OF THE COMPLEXES BETWEEN ANTISEPTIC CHLORHEXIDINE AND THREE ANIONIC DERIVATIVES OF CALIX[4]ARENES

<u>Oksana Danylyuk</u>^a, Kinga Suwinska^a, Adina N. Lazar^b, Florent Perret^b, Alda Navaza^c, Anthony W. Coleman^b

^aInstitute of Physical Chemistry PAS, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa, Poland, ^bInstitut de Biologie et Chimie des Proteines, 7 passage du Vercors, Lyon 69367 France, ^cLPBC-CSSB, CNRS UMR 7033, UFR SMBH. Université Paris13, 74 rue Marcel Cachin, 93017, Bobigny

Pharmaceutical co-crystals, formed between an active pharmaceutical ingredients (API) and a co-crystal former, represent a great interest in drug development and delivery. Pharmaceutical co-crystals offer multiple opportunities to modify the chemical and physical properties of an API, such as solubility, stability, and dissolution rate, without making or breaking covalent bonds. Moreover, APIs, which are obtained only in the amorphous form, may be crystallized as co-crystals.

Calix[4]arenes are self-assembling systems possessing large cavities and able to trap large molecules in the crystal lattice. It has been reported [1] that p-sulfonatocalix[n]arenes show no haemolytic effects and no toxicity. These results provide promising signs that calix[4]arenes could be used in pharmaceuticals as cocrystal formers. In this work we describe the complexes between the antiseptic chlorhexidine and three types of anionic calixarenes: calix[4]arene tetrasubstituted on the upper rim with sulfonic acid moieties, and two calix[4]arene disubstituted on the lower rim with two phosphonic acid and two carboxylic acid moieties, respectively. The



An inclusion complex of chlorhexidine with *p*-sulfonatocalix[4]arene

co-crystallization of the drug is favourized by the complementarity in the polarity of the two species: cationic amines of chlorhexidine and the anionic acids of calixarenes. In the case of *p*-sulfonatocalix[4]arene the partial inclusion of chlorhexidine molecules in the calixarene crown is observed. For the lower rim disubstituted calixarenes,

chlorhexidine molecules are complexed outside the cavity. The formation of the complexes is mainly guided by a wide number of hydrogen bonds formed between the amine and guanidinium moieties of chlorhexidine with the anionic groups of calixarene. It is worth noticing that if the co-crystals of chlorhexidine with sulphonate and phosphonate derivatives of calixarene present a slight degree of solvatation, the co-crystals generated by the carboxylic calixarene with this active molecule are completely solvent free.

Reference:

[1] F. Perret, A. Lazar, A. Coleman, Chem Commun., 2006, 2425.

STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI DWURDZENIOWEGO KOMPLEKSU KOBALTU(II) Z KWASEM 2,2'-DIPIRYDYLO-3,3',6,6'-TETRAKARBOKSYLOWYM [Co₂(C₁₀H₄N₂(COO)₂(COOH)₂)₂(H₂O)₄]·5H₂O

Florian P. Pruchnik, Urszula Dawid, Radosław Starosta

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. Joliot Curie 14, 50-383 Wrocław

Kompleksy kobaltu tworzą wiele interesujących związków z ligandami azotowymi. W ostatnim czasie wiele z nich zostało przebadanych pod względem ich aktywności biologicznej, zwłaszcza związki kobaltu(III). Przeprowadzone przez nas wcześniejsze badania świadczą o tym, że kompleksy kobaltu(II) o wzorze [Co(N-N)₃]Cl₂, [Co(N-N)₂(N'-N')]Cl₂ (gdzie N-N i N'-N' oznaczają 2,2' bipirydynę, 1,10-fenantrolinę i ich alkilowe oraz arylowe pochodne) wykazują również niezwykle wysoką aktywność cytostatyczną, w niektórych przypadkach przewyższającą znacznie efektywność cisplatyny.

W reakcji utleniania 2,9-dimetylo-1,10-fenantroliny (dmphen) otrzymano nowy kwas tetrakarboksylowy (kwas 2,2'bipirydyno-3,3',6,6'-tetrakarboksylowy). Reakcja tego kwasu z chlorkiem kobaltu(II) prowadzi do utworzenia dimerycznego związku kobaltu o wzorze $[M_2(C_{10}H_4N_2(COO)_2(COOH)_2)_2(H_2O)_4]\cdot 5H_2O$.



Została zbadana struktura rentgenograficzna. Zwiazek ten krystalizuje w układzie jednoskośnym (grupa przestrzenna P2(1)/c; parametry komórki: a=16.3982(10), b=11.0447(6), c=19.9111(12), α =90, β =108.387(5), γ = 90). Ligandy kwasu skoordynowane sa jako mostki z dwoma atomami kobaltu poprzez atomy azotu. Grupy karboksylanowe w położeniu 6 i 6' związane są z atomami kobaltu poprzez jeden atom tlenu, natomiast grupy karboksylowe w pozycjach 3 i 3' tworzą wiązania wodorowe. Atomy centralne związane są więc z 2 atomami N dwu pierścieni bipirydynowych, z 2 grupami karboksylanowymi, a ponadto z 2 cząsteczkami wody, maja zatem koordynację zdeformowanego oktaedru.

Widma ¹H NMR i IR potwierdzają budowę otrzymanego związku. Zostały zbadane także właściwości magnetyczne tego kompleksu.

BADANIA DYFUZJI TRANSLACYJNEJ CZĄSTECZEK ŁAŃCUCHOWYCH METODĄ WYSOKOKĄTOWEGO ROZPRASZANIA PROMIENIOWANIA RENTGENOWSKIEGO (WAXS)

Henryk Drozdowski

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

Po raz pierwszy podjęto zadanie wykorzystania metody dyfrakcji rentgenowskiej (WAXS) w analizie struktury i dynamiki dwuchloroalkanów (dwuchloro: -heksan, -oktan, -dekan, -dodekan). Celem badań autora była analiza przydatności istniejących teoretycznych modeli cieczy [1,2] do interpretacji struktury i korelacji molekularnych oraz do określenia współczynników dyfuzji molekuł, których kształt znacznie odbiega od symetrii sferycznej.

Badane były molekuły z rotacją wewnętrzną, gdzie wysokości barier potencjalnych są porównywalne z wartością energii ruchu cieplnego molekuły. Stabilne konformery mogą dostatecznie szybko przechodzić jedna w drugą. Ustala się stan równowagi termodynamicznej między izomerami rotacyjnymi, a zjawisko nazywa się izomerią rotacyjną.

Do najważniejszych rezultatów pracy należy stwierdzenie następujących faktów [3-6]: 1. Istnieje konformacja antyperiplanarna molekuł badanych dwuchloroalkanów (hybrydyzacja sp^3 atomów węgla). 2. Łańcuchy sąsiednich molekuł dwuchloropochodnych alkanów są zorientowane względem siebie równolegle w trzech koordynacjach [3]: obok siebie, z przesunięciem o wartość okresu identyczności około 2,5Å wzdłuż osi łańcucha oraz z jednoczesnym przesunięciem o 2,5Å i obrotem o 90°. 3. Uporządkowanie bliskiego zasięgu, przejawiające się w występowaniu korelacji w rozmieszczeniu molekuł łańcuchowych, rozciąga się na odległość około 16,10Å.

Model van der Waalsa ułożeń, orientacji i upakowania molekuł dwuchloroalkanów (rys. 1) [4] tłumaczy ich własności fizyczne i strukturalne (gęstość makroskopową, gęstość elektronową, masę cząsteczkową). Około 40% całkowitej objętości cieczy przypada na objętość wolną, natomiast objętość aktywacji ruchu dyfuzyjnego stanowi około 0,6 objętości własnej molekuły, zaś objętość krytyczna dziury jest równa około 1,6 objętości dyfundującej molekuły. Ruch translacyjny staje się wolniejszy wraz ze wzrostem objętości i ciężaru molekularnego [3]. Najlepiej do poprawnego opisu ruchu translacyjnego dwuchloroalkanów nadaje się model Cohena-Turnbulla, który uwzględnia objętość swobodną przypadającą na molekułę [5]. Model ten uwzględnia też objętość sfer koordynacyjnych i objętość wolną cieczy; umożliwia to wyznaczenie wartości współczynników dyfuzji molekuł bezpośrednio z funkcji rozkładów radialnych gęstości elektronowej (EDRDF) uzyskanych z pomiarów rentgenowskich. Model Perrina-Agisheva pozwala wykryć anizotropię ruchu translacyjnego – w miarę wydłużania łańcucha alifatycznego bardziej uprzywilejowany staje się ruch wzdłuż długiej osi symetrii molekuły [3]. Niezależnie od długości łańcucha, dyfuzja długiej osi molekuły odbywa się z przesunięciem o długość około 2,5Å.

Uzyskane rezultaty badań mogą być ważne dla wytłumaczenia mechanizmów fizycznych i chemicznych procesów (np. dyfuzji, termicznej przewodności) zachodzących w podobnych układach strukturalnych [6,7].



Rys. 1. Model van der Waalsa ułożeń, orientacji i upakowania molekuł oraz konstrukcja funkcji rozkładu radialnego gęstości elektronowej dla ciekłych dwuchloroalkanów (C_nH_{2n} - Cl_2): 1 – pierwsza sfera koordynacyjna, 2 – druga sfera koordynacyjna, 3 – trzecia sfera koordynacyjna

- [1] M.H. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys., **31** (1959) 1164.
- [2] P.B. Macedo, T.R. Litowitz, J. Chem. Phys., 42 (1965) 245.
- [3] H. Drozdowski, Phys. Chem. Liq., 42 (2004) 577-584.
- [4] H. Drozdowski, J. Mol. Liq., 122 (2005) 32-37.
- [5] H. Drozdowski, Phys. Chem. Liq., 41 (2003) 613-622.
- [6] H. Drozdowski, *Modele cieczy a rentgenowska analiza strukturalna*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2004.
- [7] H. Drozdowski, Badania dyfuzji translacyjnej cząsteczek łańcuchowych metodą rentgenowską i przy zastosowaniu modeli cieczy, referat wygłoszony na V. Poznańskim Sympozjum Polimerowym 24. II. 2006 (organizator: prof. J. Garbarczyk, PP).

PORÓWNANIE STRUKTURY KRYSTALICZNEJ I CIEKŁEJ 1,4–DIMETYLOBENZENU C₆H₄–(CH₃)₂

Henryk Drozdowski, Zdzisław Błaszczak

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

Wyznaczone parametry komórki elementarnej 1,4–dimetylobenzenu wynoszą: a = 7,56Å, b=8,45Å, c=11,11Å. Kryształ należy do układu jednoskośnego i grupy przestrzennej $C_{2h}^2(P2_1/m)$, a w skład komórki elementarnej wchodzą cztery molekuły [1]. Pierścień benzenowy ma symetrię D_{6h} , istnieje w nim współpłaszczyznowe ułożenie atomów węgla i wodoru ze średnią odległością C–C = 1,40 ± 0,01Å i C–H = 0,01Å. Pomiary w krystalicznym benzenie [2] wykazały niewielkie odchylenia atmów węgla z płaszczyzny pierścienia wynoszące 0,0013Å. Kąt między wiązaniami C–C–C wynosi około 120°. Grupa metylowa ma symetrię C_{3V} (trójkrotną oś symetrii).

Nie stwierdzono istotnego wpływu grup metylowych na sztywność i odległości międzyatomowe w pierścieniu benzenowym. Założenie to wynika z teoretycznych badań nad deformacjami pierścienia aromatycznego wywołanymi przez monosubstytucję [3]. Największe zmiany odległości między sąsiednimi atomami wegla w pierścieniu są rzędu 0,01Å. Z porównania wyników dotyczących benzenu i metylobenzenu wynika, że odległości między sąsiednimi atomami węgla w pierścieniu różnią się w obu molekułach o mniej niż 0,0003Å. Odpowiednie kąty w sześciokącie utworzonym przez atomy pierścienia różnią się od siebie od około 0,10° do około 0,35°. Oddziaływanie grup metylowych jest oddziaływaniem elektromagnetycznym, a wiec efekt tego oddziaływania zależy od ich charakteru elektronowego i efektu indukcyjnego. Model van der Waalsa molekuły 1,4-dimetylobenzenu przedstawia rysunek 1.

Zastosowanie w eksperymencie dyfrakcyjnym promieniowania z anody lampy molibdenowej (λ =0,71069Å) pozwoliło wyznaczyć odległości wewnątrzmolekularne oraz wartości średnich odległości międzymolekularnych: \bar{r}_1 = 4,50Å, \bar{r}_2 = 6,05Å, \bar{r}_3 = 11,05Å [4] w badanej cieczy.

Stwierdzono wpływ pierścienia benzenowego na wzajemne ułożenia i orientacje molekuł oraz istotny wpływ grup metylowych $-CH_3$ na współczynnik upakowania [5].

W ciekłym 1,4–dimetylobenzenie sąsiadujące ze sobą molekuły przyjmują konfigurację ich równolegle ułożonych płaszczyzn pierścieni benzenowych. W temperaturze 293 K struktura ciekłego 1,4–dimetylobenzenu jest podobna do struktury krystalicznej [4,5].



Rys. 1. Model struktury molekuły 1,4–dimetylobenzenu C₆H₄–(CH₃)₂ w trzech rzutach ortogonalnych / \overline{R}_{C} =(1,80±0,01)Å; \overline{R}_{H} =1,17±0,01)Å /

- [1] S.G. Biswas, Ind. J. Phys., 34 (1960) 263; Str. Rep., 24 (1960) 631.
- [2] E.G. Cox, D.W.I. Cruickshank, J.A.S. Smith, Proc. Roy. Soc. (London), A247 (1958) 1.
- [3] P. Scharfenberg, Z. Chem., 27 (1987) 222.
- [4] H. Drozdowski, J. Mol. Struct., 783 (2006) 204-209.
- [5] H. Drozdowski, Phys. Chem. Liq., 44 (2006) 21-30.

ROLA CZĄSTECZEK WODY W ASOCJACJI CZĄSTECZEK ANALOGÓW BUSPIRONU

<u>Izabela Dybała</u>^a, Anna E. Kozioł^a, Anna Wojciechowska^b, Jerzy Kossakowski^b, Marcin Cybulski^c

^a Zakład Krystalografii, Wydział Chemii UMCS, 20-031 Lublin ^bKatedra i Zakład Chemii Medycznej, Akademia Medyczna, 02-007 Warszawa ^cInstytut Farmaceutyczny, 01-793 Warszawa

Zbadano kryształy czterech pochodnych *N*-podstawionych, cyklicznych imidów zawierających w środkowej części cząsteczki fragment arylopiperazyny (**1-4**). Związki organiczne krystalizują z cząsteczkami wody w różnym stosunku stechiometrycznym:



Cząsteczki wody pełnią kluczową rolę w sposobie asocjacji, uczestnicząc w silnych wiązaniach wodorowych O-H…O i O-H…N.



Rys. 1.

Głównym miejscem wiązania cząsteczek wody jest piperazynowy atom azotu N2, który też ulega protonowaniu w czasie tworzenia soli (chlorków, bromków, nadchloranów) [1,2].

W krysztale 1 cząsteczka wody jest podwójnym donorem wiązań wodorowych O–H···N_{piperazyna} oraz O–H···O2. W ten sposób cząsteczki wody zostają wbudowane w łańcuch równoległy do osi y, utworzony przez cząsteczki powtarzające się wokół osi 2_1 (Rys. 1).

Trójwymiarową sieć kryształu uzupełniają wiązania $C_{piperazyna}$ -H···O1 oraz $C_{pirymidyna}$ -H···O1.

W strukturach kryształów 2 i 3 można odnaleźć wspólny motyw upakowania. Atomy tlenu cząsteczek wody zajmują pozycję szczególną, znajdują się na osi 2. Jednostkami strukturalnymi są tu dimery powstałe przez wiązanie O_{Iw} -H···N_{piperazyna}. Powstają one z udziałem cząsteczek wody wbudowujących się pomiędzy cząsteczki ułożone 'głowa do ogona' wokół osi 2. Dimer stabilizują dodatkowo wiązania C_{aryl} -H···O1. (Rys. 2). W ten sposób, powtarzające się translacyjnie dimery tworzą kolumnę równoległą do osi *y*. Kolumny te w krysztale 3 są stabilizowane dodatkowo wiązaniami C8–H···O2, natomiast w krysztale 2 wiązania C–H···O występują pomiędzy kolumnami a uczestniczą w nich grupy metoksylowe.



Szczególne ułożenie cząsteczek można zaobserwować w trójskośnym krysztale 4. Obie cząsteczki wody biorą udział w tworzeniu sieci wiązań wodorowych. Pierwsza cząsteczka jest donorem wiązań wodorowych do piperazynowego atomu azotu N2 oraz atomu tlenu drugiej cząsteczki wody. Natomiast druga cząsteczka wody jest donorem wiązań do pirymidynowego atomu azotu N6p i atomu tlenu pierwszej cząsteczki wody. Tworzą się w ten sposób centrosymetryczne tetrametry, będące częścią łańcuchów równoległych do osi x (Rys. 3).

Wiązania C_{aryl} –H···O1, $C_{piperaz}$ –H···O2_w, C6–H···O_{metoksy} uzupełniają trójwymiarową sieć kryształu **4**.

- Z. Chilmonczyk, A. Leś, A. Woźniakowska, J. Cybulski, A. E. Kozioł, M. Gdaniec, J. Med. Chem., 38 (1995) 1701-1710.
- [2] Z. Chilmonczyk, A. Szelejewska Woźniakowska, J. Cybulski, A. E. Kozioł, M. Gdaniec, Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem., 330 (1997) 146-160

DISORDERED AND ORDERED PHASES OF PHENYLACETYLENE

Kamil Dziubek, Marcin Podsiadło and Andrzej Katrusiak

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

Chemical reactions at high pressure have been investigated extensively over many years. Pressure can trigger ionization, metallization, polymerization *etc*, often leading to products recoverable at ambient conditions. Owing to exceptional properties, such materials find various technological applications [1, 2]. In molecular systems with unsaturated bonds polymerization can occur even at modest pressure [3]. Precise structural information about the molecular dimensions and arrangements, preceding the pressure-induced reaction, can be provided by single crystal X-ray diffraction studies [4].

High-pressure polymerization of phenylacetylene (ethynylbenzene, C_8H_6) has been thoroughly studied by IR and Raman spectroscopy [3, 5]. It is an alternative way of obtaining polyphenylacetylene, an interesting electricity-conducting organic material.

The main cohesive forces in the phenylacetylene crystal are the CH… π interactions [6, 7, 8]. The acidic ethynyl hydrogen is always the donor, while both triple bond and aromatic ring π electrons can be acceptors. However, it was noted [9], that C=CH… π (C=C) interactions are formed preferentially. The crystal structure of low-temperature phase α of phenylacetylene is exceptional among similar compounds with two C=CH… π (arene) interactions and one C=CH… π (C=C) with one molecule exhibiting head-to-tail disorder. In the high-pressure phase β all the molecules are ordered. High-pressure and low-temperature phases are analogous in a specific way: apparently two symmetry-independent molecules retain their positions, while two sites of the disordered molecule in phase α , related by a center of inversion (see Fig. 1*a*), are moved apart in phase β (Fig. 1*b*).



Figure 1. Structures of phenylacetylene projected on [yz] in (*a*) the low-temperature phase α and (*b*) high-pressure phase β . The shortest C=CH… π interactions are indicated by dashed lines.

References:

- [1] McMillan, P. F. In: *High-pressure crystallography*; Katrusiak, A., McMillan, P. F., Eds.; Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, 2004; pp 367-392.
- [2] Solozhenko, V. L. In: *High-pressure crystallography*; Katrusiak, A., McMillan, P. F., Eds.; Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, 2004; pp 411-428.
- [3] Schettino, V.; Bini, R. Phys. Chem. Chem. Phys. 2003, 5, 1951-1965.
- [4] Dziubek, K. F.; Katrusiak, A. J. Chem. Phys. B 2004, 108, 19089-19092.
- [5] Santoro, M.; Ciabini, L.; Bini, R.; Schettino, V. J. Raman Spectrosc. 2003, 34, 557-566.
- [6] Nishio, M.; Hirota, M.; Umezawa, Y. *The CH/π Interaction. Evidence, Nature, and Consequences.* Wiley-VCH, 1998.
- [7] Desiraju, G. R.; Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond In Structural Chemistry and Biology*. Oxford University Press: Oxford, 1999.
- [8] Nishio, M. CrystEngComm 2004, 6, 130-158.
- [9] Robinson, J. M. A.; Kariuki, B. M.; Gough, R. J., Harris, K. D. M., Philp, D. J Solid State Chem. 1997, 134, 203-206.

SUPRAMOLECULAR STRUCTURES OF ALKYLAMMONIUM PIROMELLITATE CRYSTALS

Krzysztof Ejsmont and Jacek Zaleski

Instytut Chemii, Universytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole, Poland. zaleski@uni.opole.pl

Molecular design of new materials possessing interesting structures and properties is an important area in an organic crystal engineering. A key aspect of this strategy is consideration of intermolecular hydrogen bonds between molecules in the crystal. Carboxylates and supramolecular hydrogen-bonded assemblies of piromellitic acid (benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic acid) and its various anions with charges -1, -2, -3 and -4 with ammonium [1] and aromatic aza compounds have been studied [2,3].

Here we report the structural characterization of the organic salts of pyromellitic acid with methylamine (I) and ethylamine (II).



Fig. 1. The molecular structures of I and II showing the hydrogen-bonding scheme. Symmetry codes: (*i*) -x, -y,-z

The crystals of I contain methylammonium cations, piromellitate (benzene-1,2,4,5-tetracarboxylate) tetra-anions and water molecules. The complete $(C_{10}O_8H_2)^{-4}$ moiety is generated by an inversion center. One of the unique carboxylate groups is almost co-planar with the benzene ring, perhaps as the result of an intramolecular C-H...O interactions. The crystals of II consist of ethylammonium cations and piromellitate monoanions. The analysis of the molecular structure of piromellitate mono-anion reveals that there are one strong intramolecular O-H...O and three relatively weak C-H...O hydrogen bonds.

References:

- [1] C.L. Bergstrom, R.L. Luck, D.C. Luehrs, Acta Cryst. C56 (2000) e591.
- [2] K.K. Arora, V.R. Pedireddi, J. Org. Chem. 68 (2003) 9177.
- [3] C. Ruiz-Perez, P.A. Lorenzo-Luis, M. Hernandez-Molina, M.M. Laz, P. Gili, M. Julve, *Cryst. Growth Des.* **4** (2004) 57.

UPORZĄDKOWANA WYSOKOCIŚNIENIOWA FAZA PROPIONIANU ETYLU

Roman Gajda i Andrzej Katrusiak

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

Wiele spośród estrów i ketonów używanych w przemyśle spożywczym jako środki smakowe i zapachowe jest cieczami w warunkach pokojowych. Przedstawicielem takich właśnie związków jest propionian etylu. Kryształ tego estru był badany w warunkach niskotemperaturowych 185 K (Shallard-Brown et al., 2005), jednakże wyznaczona w ten sposób struktura iest wysoce nieuporządkowana. Nieuporządkowanie nie jest zjawiskiem rzadkim w kryształach molekularnych, ale czasem można go uniknąć. Sposób otrzymania kryształu jest niezwykle ważny i ma również wpływ na jego strukturę. Zależnie od warunków w jakich kryształ powstaje można otrzymać struktury na kilka sposóbów nieuporządkowane. Aby otrzymać kryształ propionianu etylu o uporządkowanej strukturze postanowiono otrzymać go inną metodą, a mianowicie poprzez krystalizację wysokociśnieniową. W ogólności metoda ta nie jest stuprocentowa recepta na otrzymywanie kryształów o uporządkowanej strukturze, bowiem niedawno obserwowaliśmy nieporządek w otrzymanych w ten sposób kryształach dichloroetanu (Bujak et al., 2004) oraz tetrachloroetanu (Bujak & Katrusiak, 2004).

Niskotemperaturowa faza propionianu etylu (185 K) krystalizuje w układzie tetragonalnym w grupie przestrzennej $P4_2/mbc$ i jest nieuporządkowana. W komórce elementarnej znajdują się cztery cząsteczki leżące na centrach inwersji i układające się w wyraźne warstwy. Kryształ propionianu etylu otrzymany ciśnieniowo *in situ* w komorze diamentowej zmierzono w ciśnieniach: 1.34, 1.98 oraz 2.45 GPa. Stwierdzono, że w wysokich ciśnieniach powstaje zupełnie nowa faza propionianu etylu. Otrzymane tak kryształy są jednoskośne, grupa przestrzenna $P2_1/c$, struktura jest uporządkowana. W komórce elementarnej również znajdują się cztery cząsteczki, jednakże leżą one na pozycjach ogólnych, nie tworzą wyraźnych warstw i łączą się słabymi oddziaływaniami dalekiego zasięgu typu C–H…O. Cząsteczka jest w przybliżeniu płaska – odchylenie kątów torsyjnych od 180° nie przekracza 5°.



- [1] H. A. Shallard-Brown, D. J. Watkin, A. R. Cowley, Acta Cryst. E., 61 (2005) 01118-1120.
- [2] M. Bujak, A. Katrusiak, Z. Kristallogr., 219 (2004) 669-674.
- [3] M. Bujak, A. Budzianowski, A. Katrusiak, Z. Kristallogr., 219 (2004) 573-579.

SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE NOWEGO POLIMERU KOORDYNACYJNEGO Cd(MXDA)₂Cl₂

Bartłomiej Gaweł, Wiesław Łasocha i Michał Zięba

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

Nieorganiczno–organiczne związki hybrydowe łączą w sobie własności związków nieorganicznych z własnościami związków organicznych dając możliwość tworzenia układów o interesujących własnościach mogących mieć potencjalne zastosowanie w wielu dziedzinach nauki i techniki (np. w elektronice [1]).

Kompleks Cd(MXDA)₂Cl₂ (MXDA – 3-(aminometylo)-benzyloamina) został otrzymany w warunkach solwotermalnych. Jako rozpuszczalnik w tej reakcji użyto MXDA. W strukturze diamina kompleksuje sąsiednie atomy kadmu tworząc nierozgałęziony izolowany polimer koordynacyjny (rys. 1). Pozostałe pozycje koordynacyjne podstawione są przez jony chloru, które kompensują ładunek kationów kadmu. Oddziaływania pomiędzy cząsteczkami diaminy powodują, iż w strukturze tworzą sie kanały równoległe do łańcuchów polimerowych, które to przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 1. Łańcuch polimerowy (równoległy do osi z)

Rys. 2. Model struktury Cd(MXDA)₂Cl₂ (rzut na płaszyznę (001))

Dane krystalograficzne:

a = 8.627(5) b = 18.445(5) c = 26.331(5) α = 90.000 β = 90.000 γ = 90.000, Układ rombowy, Grupa przestrzenna Pbam. Współczynniki rozbieżności: R=0.0534, wR2=0.1969, S=1.063.

Literatura:

[1] C. R. Kagan, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, Science, 286 (1999) 945
CRYSTAL STRUCTURE OF ZINC (II) PYRAZOLATE TRIHYDRATE

Michal Gryz¹, Wojciech Starosta² and Janusz Leciejewicz²

 ¹ Office for the Medicinal Products, Medical Devices and Biocidal Products, ul. Ząbkowska 41, 03-736 Warszawa, Poland
² Institute of Nuclear Chemistry and Technology, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa, Poland

The monoclinic structure (space group C2/c) of *trans*-tetraquabis(pyrazole-4carboxylato-N) zinc(II) trihydrate $Zn(C_4H_3N_2O_2)_2 \cdot 3H_2O$ contains monomeric molecules in which the central metal ion located at the inversion centre is chelated by two pyrazole-4-carboxylate ligands *via* their hetero-ring nitrogen atoms and by four water oxygen atoms. The coordination around the Zn(II) ion is octahedral with Zn-N bond distance of 2.078(2)Å and mean Zn-O bond length of 2.125(3)Å. Deprotonated carboxylate groups of the ligand molecules are not active in coordination but participate in a network of hydrogen bonds responsible for the cohesion of the crystal.



Fig. 1. Molecule of the $Zn(C_4H_3N_2O_2)_2$ ·3H₂O with atom numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level.

MONOMERIC MOLECULES IN THE CRYSTAL STRUCTURES OF MAGNESIUM(II) AND ZINC(II) COMPLEXES WITH IMIDAZOLE-4 –CARBOXYLATE AND WATER LIGANDS

Michal Gryz¹, Wojciech Starosta² and Janusz Leciejewicz²

 Office for the Medicinal Products, Medical Devices and Biocidal Products, ul. Ząbkowska 41, 03-736 Warszawa, Poland
² Institute of Nuclear Chemistry and Technology, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa, Poland

Magnesium imidazolate: *trans*-Diaquabis(imidazole-4-carboxylato- $\kappa^2 N$, *O*)magnesium(II) Mg(C₄H₃N₂O₂)₂(H₂O)₂ crystallizes in the monoclinic system (space group P2₁/c). The structure is composed of monomeric molecules, each containing a Mg(II) ion located at the inversion centre and chelated by two imidazole-4-carboxylate ligand molecules *via* their N,O bonding moieties (Mg-N 2.193(2)Å, Mg-O 2.070(2)Å) and two water oxygen atoms (Mg-O 2.063(2)Å. A fairly regular octahedron with water oxygen atoms at the apical positions is formed. The imidazole rings are coplanar. The monomers are kept together by hydrogen bonds in which the water molecules and protonated nitrogen atoms act as donors.

Triclinic unit cell (space group P-1) of zinc imidazolate: [trans-Diaquabis (imidazole-4-carboxylato- $\kappa^2 N, O$)-xinc(II)][monoaquabis(imidazole-4-carboxylato-N,O)-zinc(II)] trihydrate $[Zn(C_4H_3N_2O_2)_2(H_2O)_2][Zn(C_4H_3N_2O_2)_2(H_2O)]^{3}H_2O$ contains two monomeric complex molecules in which the Zn(II) ion is octahedrally coordinated by two, oriented in trans mode ligand molecules, each via its N,O bonding moiety and two water oxygen atoms. The unit cell contains also two monomeric complex molecules in which the Zn(II) ion is pentacoordinated by N.O bonding moieties of two ligand molecules and one water oxygen atom. Six solvation water molecules in three symmetry independent sites complete the content of the unit cell. The octahedron aroud the Zn(II) ion is slightly distorted with Zn-O, Zn-N and Zn-OH₂ bond distances of 2.152(2)Å, 2.041(3)Å and 2.179(3)Å, respectively. The mean bond distances in the pentacoordinated Zn(II) polyhedron are: 2.101(2)Å (Zn-O), 2.040(2)Å (Zn-N) and 2.002(3)Å (Zn-OH₂). An extended network of hydrogen bonds in which solvation water molecules, coordinated water molecules and protonated ring-nitrogen atoms act as donors is responsible for the stability of the structure.



Fig. 1. The alignment of $Mg(C_4H_3N_2O_2)_2(H_2O)_2$ molecules in the unit cell. For clarity only a half of the molecules with Mg(II) ions at (0,0,0) and at (1/2,1/2,O) are shown. Hydrogen bonds are marked by dashed lines.



Fig. 2. Molecules forming the $[Zn(C_4H_3N_2O_2)_2(H_2O)_2][Zn(C_4H_3N_2O_2)_2(H_2O)]$ '3H₂O compound showing the atom labelling scheme. Displacement ellipsoids are at the 50% probability level.

BADANIA RENTGENOGRAFICZNE 2,2'-BIPIRYDYNAOKSODIPEROKSOWANADANU(V) CEZU Cs[VO(O₂)₂BPY] · H₂O METODĄ DYFRAKTOMETRII PROSZKOWEJ

M. Grzywa¹, W. Przybylski², R. Gryboś², W. Łasocha^{1,2}

 ¹ Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków
² Wydział Chemii Uniwersytet Jagielloński, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Związki zawierające metal przejściowy jako atom centralny anionu (Cr, Mo, W, V) oraz grupy nadtlenowe znajdują szerokie zainteresowanie w chemii oraz biologii ze względu na ich liczne możliwości aplikacyjne. Wykorzystywane są w szeregu procesach utleniania w syntezie organicznej. Są doskonałym źródłem tlenu singletowego, stosowanego w fotodynamicznej terapii nowotworowej. Ponadto, związki nadtlenowe wanadu(V) z ligandami organicznymi wykazują właściwości insulinomimetyczne oraz stanowią modele enzymów np.: haloperoksydaz.

Przedmiotem badań rentgenograficznych była uwodniona sól cezowa 2,2'-bipirydynaoksodiperoksowanadanu(V) Cs[VO(O₂)₂bpy]·H₂O. W ramach prezentowanej pracy przedstawione zostaną wyniki badań strukturalnych metodami dyfraktometrii proszkowej. Parametry komórki elementarnej wyznaczono przy użyciu pakietu PROSZKI [1]. Model struktury zbudowano używając metod globalnej optymalizacji za pomocą programu FOX [2]. Przeprowadzono uściślanie Rietveldowskie za pomocą programu XRS-82 [3].

Związek Cs[VO(O₂)₂bpy]·H₂O krystalizuje w układzie trójskośnym. Grupa przestrzenna: P-1, Z = 2. Parametry sieci: a = 7.895(3) Å, b = 11.675(4) Å, c = 7.971(3) Å, $\alpha = 107.09(3)^{\circ}$, $\beta = 105.40(3)^{\circ}$, $\gamma = 85.78(3)^{\circ}$. Objętość komórki elementarnej wynosi 677.1(3) Å³.



Rys. 1. Struktura krystaliczna anionu [VO(O₂)₂bpy]⁻.

Literatura:

- [1] W. Łasocha, K. Lewiński, J. Appl. Cryst. 27, (1994) 437-438
- [2] V. Favre-Nicolin, R. Cerny, J. Appl. Cryst. 35, (2002) 734
- [3] Ch. Baerlocher, XRS–82, The X–Ray Rietveld System, Institut für Kristallographie, ETH, Zurich, Switzerland, 1992

Praca częściowo finansowana ze środków Ogólnopolskiej Sieci Katalitycznej, Nanomateriały jako katalizatory nowych, przyjaznych dla środowiska procesów'.

BADANIE PRZEMIAN FAZOWYCH W KOMPLEKSACH SARKOZYNY

M. Trzebiatowska-Gusowska, J. Baran, A. Gągor, M. Śledź, M. Drozd

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

Sarkozyna jest N-metylową pochodną glicyny o wzorze CH₃NH₂⁺CH₂COO⁻. Należy do związków o dużym znaczeniu biologicznym, ponieważ uczestniczy w reakcjach transmetylacji. Sarkozyna tworzy kompleksy z kwasami i solami nieorganicznymi. Jednym z najciekawszych jest związek (sarkozyna)₃·CaCl₂ znany z interesujących właściwości fizykochemicznych – przechodzi przemianę ferroelektryczną w temperaturze 127 K.

Aminokwas ten występuje w formie jonu obojnaczego w środowisku obojętnym (kompleksy z solami) oraz jako kation w środowisku kwaśnym (kompleksy z kwasami). Kryształy są zbudowane dzięki niekowalencyjnym oddziaływaniom, z których najważniejsze jest wiązanie wodorowe.

Przemiany fazowe (czyli zmiana pewnych właściwości fizycznych pod wpływem danego czynnika, np. temperatury, ciśnienia) występują nie tylko w układach z sarkozyną, ale również z wieloma innymi aminokwasami. Naszym celem było otrzymanie nowych kompleksów zawierających N-metyloglicynę oraz przebadanie ich za pomocą rentgenografii strukturalnej, spektroskopii oscylacyjnej oraz DSC (Skaningowej Kalorymetrii Różnicowej).

Plakat przedstawia porównanie danych krystalograficznych z danymi otrzymanymi z pomiarów spektroskopowych oraz DSC dla wybranego związku tytułowego aminokwasu.

STRUKTURA KRYSTALICZNA SOLWATÓW TRANS-OKSOAKWATETRACHLORORENIANÓW(V) FOSFONIOWYCH

Małgorzata Hołyńska, Tadeusz Lis

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, Zakład Krystalografii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-504 Wrocław

Solwaty *trans*-oksoakwatetrachlororenianów(V) stanowią jedne z produktów reakcji dysproporcjonowania bądź redukcji nietrwałych oksopentachlororenianów(VI) fosfoniowych. Niniejsze wyniki stanowią część badań nad produktami redukcji renianów(VII) chlorowodorem.

W komunikacie przedstawiona zostanie struktura dwóch soli metylotrifenylofosfoniowych z cząsteczkami wody (a) lub acetonu (b) obecnymi w sieci krystalicznej oraz solwatu acetonowego soli benzylotrifenylofosfoniowej (c).

W krysztale soli (a) ligandy okso i akwa wchodzące w skład anionów są nieuporządkowane w ten sposób, że wymieniają się pozycjami koordynacyjnymi. Dla soli (b) różniącej się od (a) jedynie rodzajem cząsteczek rozpuszczalnika obecnych w sieci nie stwierdzono nieuporządkowania anionów, których położenia stabilizowane są przede wszystkim poprzez wiązania wodorowe typu O-H...O. W wiązaniach tych uczestniczą cząsteczki wody ze sfery koordynacyjnej metalu oraz atomy O z cząsteczek acetonu. W strukturze tworzą się charakterystyczne motywy pierścieni (Rys. 1b). W krysztale soli (c) cząsteczki acetonu są statystycznie nieuporządkowane.



Rys. Struktura opisanych soli: (a) hydrat soli metylotrifenylofosfoniowej (dla przejrzystości nie uwzględniono nieuporządkowania anionu), (b) acetonowy solwat soli metylotrifenylofosfoniowej i motyw pierścienia wiązań wodorowych stabilizujący strukturę, (c) acetonowy solwat soli benzylotrifenylofosfoniowej.

SYNTHESIS, STRUCTURAL INVESTIGATION AND SOLID-STATE PROPERTIES OF PARTIALLY OXIDISED ZIRCONIUM DIPHTHALOCYANINES

Jan Janczak

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

Partially oxidation by iodine of phthalocyaninato-like metallomacrocyclic complexes has yielded a serie of one-dimensional highly conducting molecular materials. Generally, the electrical properties of these materials are strictly connected with the structural and electronic features of the macrocyclic ring, which is the site of the extensive π -electron delocalization, as well as on the nature and the electronic structure of the central metal ion. The majority of the partially oxidised metallophthalocyaninato complexes crystallise in the tetragonal system and retain a single structural motif that consists of metal-over-metal pseudo-mono-dimensional columnar stacks of partially oxidised MPc^{δ_+} units surrounded by linear chains of symmetrical triiodide anions. The arrangement of the macrocycles in the stacks can be described by an ABAB pattern along the c axis, with the rotation angle φ between the adjacent A and B macrocycles. The interplanar spacing between the macrocycles within the stacks being not to different from the average value of ~ 3.25 Å, i.e. half of the c parameter of the crystals, which indicates a strong π -- π interaction between macrocycles within the stacks. The $\pi - \pi$ interaction between the partially oxidised macrocyclic rings is responsible for the observed high conductivity of these materials.

Similar to iodine-doped metallomonophthalocyanines the iodine-doped metallodiphthalocyaninato complexes also crystallise in the tetragonal system, in which the central metal ion is disordered over two symmetrically equivalent positions. Quite recently we have stated that iodine-doped zirconium diphthalocyanine depending on the crystallisation process and the amount of the iodine can crystallise also in the monoclinic system [1] Using a slightly modified method we have obtained a new partially oxidised zirconium diphthalocyanine [ZrPc₂]IBr₂.





 $[ZrPc_2]I_3I_2$

Although, this complex contains the trihalide ions, IBr_2^- , similarly to the tetragonal iodine doped zirconium diphthalocyanine $[ZrPc_2](I_3)_{2/3}$ that contains I_3^- ions [2], the complexes are not isostructural. Therefore for understanding the charge transport properties of $[ZrPc_2]IBr_2$ complex the knowledge of its crystal structure is needed. Additionally, the correlation between the crystal structures and charge transport properties of the two iodine-doped different zirconium diphthalocyaninato complexes $[ZrPc_2](I_3)_{2/3}$, $[ZrPc_2]I_3 \bullet I_2$ described earlier [1,2] with the third complex $[ZrPc_2]IBr_2$ [3] will be reported.

References:

- [1] J. Janczak, Inorg. Chem. 42 (2003) 3549-3558.
- [2] J. Janczak and Y.M. Idemori, Inorg. Chim. Acta, 325 (2001) 85-93.
- [3] J. Janczak and G.J. Perpétuo, Submited to Polyhedron.

AQUA MAGNESIUM(II) PHTHALOCYANINE BIS(DIETHYLAMINE)

Vasyl Kinzhybalo and Jan Janczak

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

Magnesium phthalocyanine (MgPc) and its MgPcL and MgPcL₂ coordination complexes (4+1 and 4+2) with N and O donor ligands deserve attention first of all because of similarity with chlorophyll, thus being its synthetic models. Due to their electrochemical properties they find application in solar energy conversion, are used as pigments in optical disks, laser printers and display devices. Particular interest in aquamagnesium phthalocyanine (also known as 'X-phase') is concerned with its solid state intense near IR absorption band, which origin is not completely clear up to now. Two of the works dedicated to the problem give completely different explanation: first assigns MgPc(H₂O)₂ composition to the 'X-phase' and suggests that the near IR absorption arises from extinction coupling effects [1], second analyses crystal structures of triclinic and monoclinic modifications of MgPc(H₂O), of which only triclinic one exhibits near IR absorption. Similarity of the structures of triclinic MgPc(H₂O) and β -MgPc, which also exhibits the phenomenon of near IR absorption, suggests that the origin could be found in formation of face to face π - π stacked dimers [2].



Violet crystals of the title compound were obtained by recrystallization of MgPc from diethylamine solution, sealed under vacuum in glass ampoule, at 50 °C during 12 hours. Structure of MgPc(H₂O)·2Et₂NH is built of MgPc(H₂O) moieties, stacked in dimers by back-to-back fashion. These dimers pack together via very weak hydrogen-bond interactions of C–H^{...}N type into infinite

planes perpendicular to c axis direction at 0 and ½ height of the unit cell. Two diethylamine moieties are in the outer coordination sphere, attached to water molecule by O–H^{...}N hydrogen bonds (1.94(2), 1.97(2) Å and 172(2), 167(2)° for H^{...}N distances and O–H^{...}N angles, respectively). N H protons are not involved in any H-bond formation. The ethyl groups exhibit high thermal librations. Mg atom deviates from N₄-isoindole plane by 0.494(2) Å. This distance is somewhat longer (by ~0.04 Å) than the ones in two polymorphs of MgPc(H₂O). The Mg–O distance (1.993(2) Å) and four Mg–N isoindole distances (2.038(2)-2.040(2) Å) are comparable with the appropriate values in the MgPc(H₂O). Saucer-shaped geometry would be an expected one for 4+1 coordinated MgPc moiety, but it is considerably distorted by flattering through repulsive π - π interactions between two Pc rings, which are overlapped along isoindole-nitrogen axis.

References:

- [1] A. Endo, S. Matsumoto, J. Mizugushi, J. Phys. Chem. A, 103 (1999) 8193.
- [2] J. Janczak, Y. M. Idemori, Polyhedron, 22 (2003) 1167.

BERYLLIUM, MAGNESIUM AND ZINC PHTHALOCYANINE COMPLEXES WITH 4-PICOLINE

Ryszard Kubiak, Małgorzata Śledź and Jan Janczak

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

The studies of [1] shown that the cobalt and iron phthalocyanines form with 4picoline (4Me-py) the biaxially coordinated complexes of the chemical formula of [MPc(4Me-py)₂](4Me-py)₂. However in the familly of the planar M(II)Pc (M=Be, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) the beryllium, magnesium and zinc ions are distinguished remarkably by their electronic configuration ([He], [Ne] and [Ar]3d¹⁰, respectively) and some individual variation in their axial coordination could be expected. Since the beryllium and magnesium ions are not only strongly forced, similarly as zinc ion, to fit into the rigid phthalocyaninato Pc ring, but also characterize by high affinity to water, in a consequence that MPc (M=Be, Mg) are relatively unstable. Therefore, here a special attention was paid to recrystallize the BePc, MgPc as well as ZnPc at water free 4Mepy.

The molecular forms of the complexes in the solid state obtained by us are shown on graphs I, II and III:



All compounds have been characterized by single crystal X-ray diffraction and thermal gravimetry (in static air) methods.

Compound	4Me-py endothermal releasing	MPc
Ι	At 100°C, sharp steep	Destroyed
II	At 150-180°C range, gradual, diffused	Destroyed
III	At 180°C difused	β-form

Main conclusion: Be and Zn ions are 4+1 coordinated in the MPc complexes with 4picoline. As such, they are especially promising as NLO materials and as interesting molecules for biological processes modelling.

References:

[1] F. Cariati, F. Morazzoni and M. Zocchi, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1978) 1018-1024.

STEREOCHEMISTRY OF HALOGENIDODERIVATIVES OF METALLOPHTHALOCYANINES OF THE METALS OF THE 15 GROUP

<u>Genivaldo J. Perpétuo^{1,2}</u>, Ryszard Kubiak¹ and Jan Janczak¹

¹ Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Science, P.O.Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland ² Departamento de Física–ICEB, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto MG, CEP 35400-000, Brazil

Numerous metallophthalocyaninato complexes with halides have been synthesised and structurally characterised. 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 – $M_x I_y$ containing different polyhedra that are joined together via the I-bridges, 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 investigated.

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 considerable advantages, for instance higher oxidative power, possibility to obtain new metallophthalocyaninato complexes containing different halogens [1].

The metallophthalocyaninato complexes with the metal of the 15 group of the periodic system are less investigated [2]. The stereochemical aspect of the subclass containing versatile halogenido units in the crystalline network or halogenido derivatives of metallophthalocyanines of the metal of the 15 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.

G.J.Perpétuo thanks Brazylian foundations CNPq and FAPEMIG for financial support.

References:

[1] J. Janczak and R. Kubiak, Polyhedron, 22 (2003) 313-322.

[2] J. Janczak and G.J. Perpétuo, Acta Cryst. C62 (2006) m45-m47, and references cited therein.

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF DITHIOCARBIMATE AND TRITHIOCARBIMATE Ni AND Zn COMPLEXES

Genivaldo J. Perpétuo^{1,2}, Marcelo R. O. Leite³ and Jan Janczak¹

¹ Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Science, P.O.Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland

² Departamento de Física–ICEB, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto MG, CEP 35400-000, Brazil

³ Departamento de Química–CCE, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa MG, CEP 36571-000, Brazil.

We became interested in the synthesis and characterisation of dithiocarbimate and trithiocarbimate metal complexes due to their similarities with the analogous dithiocarbamate compounds, which have application in industrial and agricultural technology. The presence of these anionic species in rubber vulcanisation processes [1] and, due to their low toxicity character, in several fungicides and pesticides, and processes for removal of heavy metal cations from biological systems [2] are examples of the worldwide application of this class of compounds. It is also known that complexes containing NiXS₂P, where X is a halide, have catalytic activity for oligomerization of olefins in the petrochemical industry [3]. Besides, zinc dithiolates have been reported to be used in the growth of semiconductor films [4].



Here we present the syntheses of several dithiocarbimate metal complexes, which were obtained by the reaction of N-R-sulfonyldithiocarbimate with Ni(II) chloride and triphenylphosphine in ethanol/water, $(Ph_3P)_2[Ni(S_2C=NSO_2R)]$ (I), and with Zn(II) acetate dihydrate and tetraphenylphosphine in dimethylformamide, $(Ph_4P)_2[Zn(S_2C=NSO_2R)_2]$ (II), with R=CH₃, C₆H₅, 2-CH₃C₆H₄, 4-CH₃C₆H₄, 4-BrC₆H₄. The compounds were characterised by elemental analysis as well by IR and NMR spectroscopies. The recrystallization yields pink-orange (Ni-complexes) or colourless transparent (Zn-complexes) crystals suitable for single-crystal X-ray analysis. In one case yellowish crystals of a trithiocarbimate Zn complex also appeared as a by-product, $(Ph_4P)_2[Zn(S_3C=NSO_2R)_2]$ (III), which turns to be the first example of a metal trithiocarbimate complex structurally characterised [5].

References:

- [1] P.J. Nieuwenhuizen, J. Reedijk, M. van Duin, W.J. McGill, Rubber. Chem. Technol. 70 (1997) 368.
- [2] D. Coucouvanis, Prog. Inorg. Chem. 11 (1969) 233.
- [3] M.R.L. Oliveira, H.P. Vieira, G.J. Perpétuo, J. Janczak, V.M. De Bellis, *Polyhedron* **21** (2002) 2243, and references cited therein.
- [4] G.J. Perpétuo, M.R.L. Oliveira, J. Janczak, H.P. Vieira, F.F. Amaral, V.M. De Bellis, *Polyhedron* **22** (2003) 3355, and references cited therein.
- [5] M.R.L. Oliveira, G.J. Perpétuo, J. Janczak, M.M.M. Rubinger, submitted to Inorg. Chim. Acta.

BADANIE KORELACJI POMIĘDZY STRUKTURĄ W STANIE KRYSTALICZNYM A WŁAŚCIWOŚCIAMI FARMAKOLOGICZNYM WYBRANYCH POCHODNYCH 5,5-DIFENYLOHYDANTOINY

<u>Alicja Janik</u>, Justyna Szczepańska, Katarzyna Stadnicka Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Jadwiga Handzlik, Katarzyna Kieć-Kononowicz

Collegium Medicum UJ, Wydział Farmaceutyczny, ul. Medyczna 9, 30-688 Kraków

Jedym z bardzo ważnych etapów powstawania leku jest analiza strukturalna. Badania rentgenograficzne umożliwiają określenie przestrzennego rozkładu grup funkcyjnych odpowiedzialnych za wiązanie do receptora, a dobór odpowiednich deskryptorów geometrycznych może być korelowany z jego właściwościami farmakologicznymi.

Celem przeprowadzonych badań było określenie struktury wybranych pochodnych 5,5-difenylohydantoiny syntezowanych w toku badań nad uzyskaniem nowych środków o działaniu na receptory amin biogennych i korelacja wyników z aktywnością biologiczną, np. z aktywnością względem receptorów serotoninowych podtypu 5-HT₇ i 5-HT_{1A} [1]. 5,5-difenylohydantoina jest stosowana jako lek przeciwpadaczkowy oraz przeciwarytmiczny (klasa II wg Williamsa [2]). Ze względu na skutki uboczne struktura 5,5-difenylohydantoiny była wcześniej modyfikowana w kierunku działania przeciwarytmicznego typu klasy I.

Ostatnie modyfikacje struktury 5,5-difenylohydantoiny, polegające m.in. na podstawieniu atomu azotu w pozycji 1 hydantoiny podstawnikiem typu arylopiperazyny, oprócz zmiany właściwości kwasowych związku na zasadowe, ukierunkowały działanie tych związków na receptory serotoninowe (Rys. 1).



 $\label{eq:R1} \begin{array}{l} R1 = H \hspace{0.1cm} (JH\text{-}5 \hspace{0.1cm} i \hspace{0.1cm} JH\text{-}11 \cdot H\text{Cl}); \hspace{0.1cm} \text{-}O\text{C}_2\text{H}_5 \hspace{0.1cm} (JH\text{-}42 \cdot H\text{Cl}) \\ R2 = H \hspace{0.1cm} (JH\text{-}11 \cdot H\text{Cl}); \hspace{0.1cm} \text{-}CH_3 \hspace{0.1cm} (JH\text{-}5); \hspace{0.1cm} \text{-}CH(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{COOCH}_3 \hspace{0.1cm} (JH\text{-}42 \cdot H\text{Cl}) \end{array}$

Analiza strukturalna otrzymanych monokryształów związków JH-5, JH-5·HCl, JH-11·HCl i JH-42·HCl pozwoliła na określenie deskryptorów geometrycznych cząsteczek i dokonanie porównania otrzymanych struktur z modelem farmakofora dla antagonisty receptora 5-HT₇ [3]. Na podstawie analizy geometrii związku JH-33·HCl [4] uznanego za strukturę modelową drugiej generacji opracowano model farmakofora dla receptora 5-HT_{1A}.

Związki JH-5 i JH-42·HCl spełniają wymagania modelu farmakofora 5-HT_{1A}. JH42 HCl wydaje się być selektywnym ligandem receptora 5-HT_{1A} podczas gdy JH-5, który spełnia równocześnie wymagania modelu farmakofora 5-HT₇, nie jest selektywnym ligandem receptorów serotoninowych.

- [1] P.R. Saxena, "Serotonin receptors: subtypes, functional responses and therapeutic relevance", *Pharmac. Ther.*, **1995**, 66:339-368.
- [2] A. Zejc, M. Gorczyca, "Chemia leków", Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2002.
- [3] M.L. Lopez-Rodriguez, E. Porras, M.J. Morcillo, B. Benhamu, L.J. Soto, J.L. Lavandera, J.A. Ramos, M. Olivella, M. Campillo, L. Pardo, "Optimization of the Pharmacophore Model for 5-HT₇R Antagonism. Design and Derivatives", *Journal of Medicinal Chemistry*, **2003**, 46: 5638-5650.
- [4] S. Piłat, Praca magisterska wykonana w Zakładzie Krystalochemii i Krystalofizyki Wydziału Chemii UJ, **2005**.

BADANIA PROCESU DENATURACJI TERMICZNEJ KSYLANAZY XYNII Z *TRICHODERMA LONGIBRACHIATUM* PRZY POMOCY MAŁOKĄTOWEGO ROZPRASZANIA PROMIENIOWANIA RENTGENOWSKIEGO (SAXS)

Maciej Kozak

Zakład Fizyki Makromolekularnej, UAM, ul Umultowska 85, 61-614 Poznań

Ksylanazy (endo-1,4- β -ksylanazy; E.C. 3.2.1.8) są enzymami hydrolizującymi ksylan, najbardziej rozpowszechnioną w przyrodzie hemicelulozę. Grzyb *Trichoderma longibrachiatum* należy do najbardziej efektywnych producentów ksylanaz. Produkuje on bowiem aż cztery różne ksylanazy: XYNI (M_{cz}=19 kDa, pI=5.5), XYNII (M_{cz}=21 kDa, pI=9.0), XYNIII (M_{cz}=32 kDa, pI=9.1) oraz XYNIV (M_{cz}=50.3 kDa, pI=7) [1].

Celem prezentowanych badań była analiza stabilności termicznej ksylanazy XYNII przy pomocy małokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (SAXS) w różnych warunkach pH i możliwie szerokim zakresie temperatur.

Pomiary procesu termodenaturacji ksylanazy XYNII przy użyciu metody małokątowego rozpraszania promieniowania synchrotronowego (SAXS) wykonano na linii X33 (EMBL c/o DESY, Hamburg, Germany). W pomiarach, jako detektor, wykorzystano płytę odwzorowującą Mar-345 umieszczoną w odległości 2,4 m od próbki, co odpowiadało zakresowi wektora rozpraszania: $0.1 < s < 5.5 \text{ nm}^{-1}$ (gdzie s=4 π sin θ/λ , λ =0,15 nm). Wektor rozpraszania s wykalibrowano z wykorzystaniem dokozanianu srebra (silver behenate) [2]. Próbki białka o objętości 100 µl umieszczano w kuwetach o średnicy 1 mm. Wszystkie pomiary prowadzono w temperaturze 15 °C. Białko badano zarówno w pH optymalnym dla aktywności enzymatycznej (pH=5,8) jak i w pH=4.0 oraz pH=8.0. Uzyskane dane SAXS opracowano przy użyciu programu PRIMUS [3].

Zanalizowano zmiany promieni żyracji (R_G) oraz kształtu funkcji rozkładu odległości wewnątrzcząsteczkowych par (p(r)) w celu wyeksponowania zmian konformacyjnych enzymu zachodzących podczas denaturacji termicznej. W środowisku o pH zbliżonym do optimum fizjologicznego ksylanaza wykazuje największą stabilność termiczną i proces termodenaturacji zachodzi dopiero powyżej temperatury 55 °C. Zarówno w kwaśnych i zasadowych warunkach stabilność enzymu jest znacznie niższa i ulega on termodenaturacji już w temperaturze 45 °C.

Prezentowane badania wykonane zostały przy wsparciu finansowym Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (grant nr 2P03B 06525).

- [1] T. Collins, C. Gerday, G. Feller, FEMS Microbiol. Rev. 29 (2005) 3.
- [2] T.C. Huang, H. Toraya, T.N. Blanton, Y. Wu, J. Appl. Cryst. 26 (1993) 180.
- [3] P.V. Konarev, V.V. Volkov, A.V. Sokolova, M.H.J. Koch, D.I. Svergun, J. Appl. Cryst. 36 (2003) 1277.

OTRZYMYWANIE I CHARAKTERYSTYKA PRZY POMOCY MAŁOKĄTOWEGO ROZPRASZANIA PROMIENIOWANIA RENTGENOWSKIEGO (SAXS) NOWEJ FAZY BICELARNEJ NA BAZIE DMPC

Maciej Kozak

Zakład Fizyki Makromolekularnej, UAM, ul Umultowska 85, 61-614 Poznań

Bicele są pośrednią formą strukturalną występującą podczas samoorganizacji fosfolipidów i przypadającą pomiędzy micelami a układami warstwowymi. Do formowania biceli zdolne są głównie mieszaniny fosfolipidów o krótkich i długich łańcuchach hydrofobowych w roztworach wodnych. Bicele mają kształt dysku, którego wewnętrzna część wypełniona jest dwuwarstwą fosfolipidową o długich łańcuchach hydrofobowych. Natomiast zewnętrzny pierścień ograniczający dwuwarstwę tworzą fosfolipidy lub niekiedy także surfaktanty o krótkich łańcuchach hydrofobowych [1].

Celem prezentowanych badań była analiza wpływu wybranych surfaktantów z grupy chlorków alkoksyalkiloamoniowych na strukturę DMPC (dimirystylofosfatydylocholiny) przy użyciu techniki małokątowego rozpraszania promieniowania synchrotronowego.

Pomiary SAXS przeprowadzono na linii X33 (EMBL c/o DESY, Hamburg, Niemcy) z wykorzystaniem płyty odwzorowującej Mar-345 jako detektora. Odległość próbka-detektor wynosiła 2.6 m, co odpowiada wektorowi rozpraszania: 0.1 < s < 4.5 nm⁻¹ (gdzie s=4 π sin θ/λ , λ =0,15 nm). Wektor rozpraszania s wykalibrowano z wykorzystaniem dokozanianu srebra (silver behenate) [2]. Próbki o objętości 100 µl umieszczano w komórkach o średnicy 1 mm z okienkami z miki. Pomiary wykonano w temperaturach od 4 do 70 °C. Pojedyncze pomiary prowadzono w postaci 300-s naświetleń. Uzyskane dane opracowano z pomocą programu PRIMUS [3].

Na posterze zaprezentowane zostaną wyniki SAXS ilustrujące przemianę fazy lamelarnej DMPC do fazy bicelarnej w obecności soli alkoksyalkiloamoniowych. Wyniki uzupełnione zostaną w oparciu o dane DSC.

Prezentowane badania wykonane zostały przy wsparciu finansowym Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (grant nr 3T09A 050 27).

- [1] J. Katsaras, T.A. Harroun, J. Pencer, M.P. Nieh, Naturwissenschaften 92 (2005) 355.
- [2] T.C. Huang, H. Toraya, T.N. Blanton, Y. Wu, J. Appl. Cryst. 26 (1993) 180.
- [3] P.V. Konarev, V.V. Volkov, A.V. Sokolova, M.H.J. Koch, D.I. Svergun, J. Appl. Cryst. 36 (2003) 1277.

STRUKTURA KRYSTALICZNA GRAMICYDYNY D

Małgorzata Szczesio, Joanna Bojarska, Andrzej Olczak, Marek L. Główka

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Gramicydyna D jest jednym z najwcześniej odkrytych antybiotyków naturalnych. Została ona wyodrębniona przez Rene Dubos już w 1939 roku ze szczepu bakterii *Bacillus brevis*. Odkrycie gramicydyny i penicyliny stało się impulsem do badań nad grupą związków bakteriobójczych przez profesora Waksmana. Wykrył on nową klasę związków, które nazwał antybiotykami i za swoje osiągnięcia został uhonorowany Nagrodą Nobla.

Gramicydyna D jest mieszaniną sześciu liniowych pentadekapeptydów. Jest ona antybiotykiem jonoforowym, tzn. posiada zdolność wbudowywania się w błony komórkowe w postaci tzw. kanałów jonowych, które w określonych warunkach mogą "przepuszczać" jednowartościowe kationy. W organizmach żywych rola gramicydyny jako antybiotyku polega na naruszeniu równowagi jonowej komórek bakteryjnych, powodujących ich destrukcję.

Nasze badania nad mechanizmem powstawania dwuniciowych kanałów gramicydynowych obejmowały określenie struktury gramicydyny wraz z kationami oraz porównanie ze strukturą gramicydyny niekompleksowanej. Rysunki poniżej przedstawiają schematy budowy kanału gramicydynowego, zawierającego kationy sodowe i cząsteczki wody oraz kanału gramicydynowego niekompleksowanego.



Kanały gramicydyny kompleksowanej strukturami sa prawoskrętnymi i posiadają wymiary (długość - 26 Å, średnica wewnętrzna 3-4 Å), umożliwiające przenoszenie określonych kationów. Kanały gramicydyny niekompleksowanej są strukturami lewoskrętnymi, a ich wymiary (długość - 36 Å, średnica wewnetrzna 1-2 Å), uniemożliwiają przenoszenie kationów oraz cząsteczek wody.

Kompleks Gramicydyna D gramicydyny D z NaI niekompleksowana

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

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF Mn(II) COMPOUNDS WITH METHYLALUMOXANE (MAO) AND AIMe₂ UNIT

Lucjan Jerzykiewicz, Józef Utko, and Piotr Sobota

Faculty of Chemistry, University of Wrocław, 14. F. Joliot Curie, 50-383 Wrocław

Manganese complexes with AlMe₃ have been synthesized with the aim to investigate Mn(II) active centers in catalytic ethylene polymerization. Reactions of $[Mn_4(\mu-Cl)Cl_3(\mu-OCH_2CH_2OMe)_4$ (HOCH_2CH_2OMe)_3]_2 (1) with an excess of AlMe₃ at room temperature in toluene give heterometallic cage $[Mn_3Al(\mu_3-OCH_2CH_2OCH_3)(\mu_3-OCH_2CH_2OCH_3)]$ $Cl_{3}(\mu-OCH_{2}CH_{2}OCH_{3})_{2}(thf)_{2}(Me)_{2}Cl]$ (2, 30%). Similar reaction carried out under reflux led to the formation of methylalumoxane species [MnAl₃(µ₃-O)(µ-OCH₂CH₂OCH₃)₃(Me)₆] (3, 51%). X-ray diffraction studies show complexes 2 and 3 to contains $AlMe_2^+$ and $[Al_3(\mu_3-O)(Me)_6]^+$ moieties capped by $[Mn_3(\mu_3-OCH_2CH_2OCH_3)(\mu-Cl)_3(\mu-OCH_2CH_2OCH_3)_2(thf)_2Cl]^{-1}$ and $[Mn(\mu -$ OCH₂CH₂OMe)₃⁻ marounits, respectively. The tendency of a manganese center to exchange of aluminum methyl groups in 2 and 3 is strongly reduced by alkoxide ligands.



Acknowledgment. We thank the State Committee for Scientific Research (Poland) for support of this research (Grants No. 3 T09A 083 26).

A-37

STRUKTURA 2-[4-(PODSTAWIONYCH-FENYLO)PIPERAZYN-1-YLOMETYLO]IZOTIAZOLO[5,4-b]PIRYDYN

Zbigniew Karczmarzyk¹ i Wiesław Malinka²

¹Instytut Chemii, Akademia Podlaska, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce ²Katedra i Zakład Chemii Leków, Akademia Medyczna, ul. Tamka 1, 50-137 Wrocław

Badaniami strukturalnymi metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej oraz modelowania molekularnego objęto 4,6-dimetylo-2-[(4-podstawione-arylo)piperazyn-1-ylometylo]izotiazolo[5,4-*b*]pirydyn-3(2*H*)-ony **1a-h** i **2** oraz 4,6-dimetylo-2-(4-fenylo-piperydyn-1-ylometylo)izotiazolo[5,4-*b*]pirydyn-3(2*H*)-on **3** i 4,6-dimetylo-2-(4-fenylo-1,2,3,6-tetrahydropirydyn-1-ylometylo)izotiazolo-[5,4-*b*]pirydyn-3(2*H*)-on **4** o nastę-pujących wzorach strukturalnych:



Analizowane związki wykazują zróżnicowaną aktywność przeciwbólową w testach farmakologicznych. Znaczącym efektem przeciwbólowym (2-10 razy większym od kwasu acetylosalicylowego) charakteryzują się pochodne **1d** (4-NO₂), **1e** (2-Cl), **1g** (2-CH₃-5-Cl), **1h** (3-CF₃), podczas gdy np. **1b** (2-OCH₃) wykazuje całkowity brak działania [1, 2]. Celem analizy strukturalnej badanych izotiazolopirydyn jest wskazanie różnic w geometrii, konformacji i własnościach elektronowych cząsteczek oraz oddziaływaniach wewnątrz- i międzycząsteczkowych, które mogą być związane ze zróżnicowaniem ich aktywności przeciwbólowej.

- W. Malinka, Z. Karczmarzyk, M. Sieklucka-Dziuba, M. Sadowski, Z. Kleinrok, *Il Farmaco*, 56 (2001) 905.
- [2] W. Malinka, P. Świątek, B. Filipek, J. Sapa, A. Jezierska, A. Koll, *Il Farmaco*, **60** (2005) 961.

STRUKTURA POCHODNYCH 4-PODSTAWIONYCH 3-[(1-METYLOPIROLO-2-YLO)METYLO]-1,2,4-TRIAZOLINO-5-ONU

Zbigniew Karczmarzyk¹, Monika Pitucha², Monika Wujec² i Maria Dobosz²

¹Instytut Chemii, Akademia Podlaska, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce ²Katedra Chemii Organicznej, Akademia Medyczna, ul. Staszica 6, 20-081 Lublin

1,2,4-Triazol i jego pochodne wykazują zróżnicowaną aktywność biologiczną obejmującą działanie przeciwdepresyjne, przeciwlękowe, przeciwbólowe, przeciwwstrząsowe, uspokajające, przeciwnowotworowe i antybakteryjne. Wiele uwagi poświęca się pochodnym 1,2,4-triazolu ze względu na ich aktywność grzybobójczą. Do leków z tej grupy należą Fluconazol, Woriconazol i Itraconazol [1, 2].

Badaniami rentgenowskiej analizy strukturalnej, spektroskopii IR w fazie stałej i w roztworze oraz metodami teoretycznymi chemii kwantowej w aspekcie tautomerii keto-enolowej objęto nowe 4-podstawione pochodne 3-[(1-metylopirolo-2-ylo)metylo]-1,2,4-triazolino-5-onu o następującym wzorze ogólnym:



 $R = CH_2C_6H_5 (1), 4-C_2H_5OC_6H_4 (2), C_6H_5 (3), 4-BrC_6H_4 (4), C_6H_{11} (5), C_2H_5 (6)$

Badania rentgenowskie oraz widma IR wykonane dla 4-benzylo-3-[(1metylopirolo-2-ylo)metylo]-1,2,4-triazolino-5-onu (1) oraz 4-(4-etoksyfenylo)-3-[(1metylopirolo-2-ylo)metylo]-1,2,4-triazolino-5-onu (2) pokazały, że oba związki w fazie krystalicznej występują w formie ketonowej (a), natomiast w roztworze (w CHCl₃) obok ketonowej formy tautomerycznej występuję też ich forma enolowa (b). Obliczenia teoretyczne półempiryczną metodą AM1 w fazie gazowej oraz w roztworze (H₂O) dla wszystkich badanych związków (1)-(6) pokazały, że równowaga tautomeryczna zależy od rodzaju i charakteru podstawnika w pozycji 4 pierścienia 1,2,4-triazolu.

Literatura:

[1] M. Pitucha, M. Wujec, M. Dobosz, Z. Karczmarzyk, Eur. J. Med. Chem. (2006), w przygotowaniu.

[2] A. Zejc, M. Gorczyca, "Chemia leków dla studentów farmacji i farmaceutów", PZWL, Warszawa 1999.

METHOD OF K_A CALCULATION FOR INVESTIGATION OF DIELECTRIC PROPERTIES OF LIQUID CRYSTAL MOLECULE

Przemysław Adamski

Institute of Physics, Technical University of Łódź, ul. Wólczańska 219, 93-005 Łódź, Poland; e-mai: ifb1@p.lodz.pl

The investigations of dielectric properties of liquid crystal molecule were performed for many years. Their started when the polarizability tensor components α_{\parallel} and α_{\perp} were calculated from refractive indices n_e and n_o , density d and k_A coefficient. The investigation of polarizability tensor trace of liquid crystal sample and molecule was the reason of elaboration of new refraction formula like $(n^2-1)=Nd\alpha/M$ [1]. This formula good replace the Lorenz-Lorentz's equation. $(n^2-1)(n^2+2) = Nd \alpha/M$. The discovery of linear relation of $\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$ as the temperature function gives the possibility to divide the polarizability tensor α_{\parallel} , α_{\perp} on two one $\alpha_{\parallel 1}$, $\alpha_{\perp 1}$ and $\alpha_{\parallel c}$, $\alpha_{\perp c}$ The influence of wavelength on the values of polarizability tensor components, k_A and polarizability anisotropy $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$ was found in this time. The value of k_A coefficient are needed at all these investigations. These paper is devoted of k_A calculation method from values n_e and n_o , density d of liquid crystal.

Using of Saupe and Maier's equations [2] $\alpha_1 = \alpha_s + 2/3(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})S$, $\alpha_2 = \alpha_s - 1/3(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})S$ and Valenta at all [3,4] $S = k_A (n_e - n_o)$ you can elaborate the new equations for $\alpha_{\parallel} = (M/N) [(n^2 - 1) + 2/3 (n_e + n_o)/d k_A]$. $\alpha_{\perp} = (M/N) [(n^2 - 1) - 1/3 (n_e + n_o)/d k_A]$. and $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) = (M/N) [(n_e + n_o)/d k_A]$ [5-7] These relations give the possibility of calculation of polarizability tensor component and anizotropy if the coefficient k_A is known for liquid crystal investigated. Each liquid crystal has a different value of this coefficient and beside it is function of light wavelength. We can say that this coefficient is a key for a investigation of dielectric properties of liquid crystal molecule. From the experiment one can find the refractive indices, density and molecular weight. These data are needed to this calculation of polarizability tensor components α_1 , α_2 of liquid crystal sample. If you want to calculate the value of α_{\parallel} , α_{\perp} and $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$ you must know the value of k_A coefficient.

Now we shell try to describe the our method of calculation of k_A coefficient. We proved that quantity $(n_e + n_o)/d$ is constant in the mesophase temperature range. In this case the equation $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})_{Tc} \ 10^{-23} \ cm^3 = (M/N) \{[(n_e + n_o)(n_e - n_o)_{Tc}] / d \ S\}$ may be linear function of refractive index anizotropy $(n_e - n_o)_{Tc}$. We supposed the same forces act in the transition temperature T_c to the solid state for all liquid crystals. The mentioned above equations has a two unknown quantity : S and $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})_{Tc}$. So how can the value of coefficient A find for the equations $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})_{Tc} = A \ (n_e - n_o)_{Tc}$. In this case we assume if we shall calculate the value $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})_{Tc}$ for only one value of S to the same number of liquid crystal then we should obtain a number of point depended on the $(n_e - n_o)_{Tc}$. Now we must draw the line connected with these points by the used the mean square method. This line divided the points on the three kinds of one. First the 1/3 point are situated under the line. This fact may prove the right of our supposing $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})_{Tc}$ is linear function of $(n_e - n_o)_{Tc}$ for each values of S. In this case you can obtain the new

A-39

relations $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})_{Tc} = A_i (n_e - n_o)_{Tc}$ for each S_i . Now we have a group of equations but we do not know which of them is correct. In this article we does not have place to describe the method of selection which was printed in other article [8]. Mentioned above selection give us the equation $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})_{Tc} = 210 (n_e - n_o)_{Tc}$. for S equal 0.75. Having of this equation and values $(n_e - n_o)_{Tc}$. we can calculate the value $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})_{Tc}$ for investigated liquid crystal. Now we must remember that there is the equation $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})_{Tc}$ $10^{-23} \text{ cm}^3 = (M/N) \{[(n_e + n_o)_{Tc}] / d k_A\}$ in which is only one unknown quantity k_A .



Figure 1. Relation $[(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})_{Tcs} / 10^{-23}]$ cm³ from $(n_e - n_o)_{Tcs}$ of twenty liquid crystals calculated for S =0.75.

In order to prove that our mentioned above theoretical part is correct we have decided to verify it in the experiment. For this aim we have selected twelve liquid crystals which data as refractive indices, density and M molecular weight are given from literature. The values of order parameter S accepted were 0.60, 0.65, 0.70, 0.725, 0.735, 0.75, 0.76, 0.775, 0.785, 0.8. Results of our calculation there are on the Figure 1 for S=0.75. On Figure we see that 1/3 number of points is situated on the line and two 1/3 points there are under and up the line. It proves our theoretical suggestion is correct. On the end taking the point (0,0) to the line we have obtained the simple relations $[(\alpha_{\parallel}-\alpha_{\perp})_{Tcs}/10^{-23}] = 210 (n_e - n_o)_{Tcs}$ The value of k_A coefficient is calculated from the next equation 210 ($n_e - n_o$)_{Tcs} 10⁻²³ cm³ = (M/N) {[($n_e + n_o$)_{Tc}] / d k_A}.

References:

- [1] P. Adamski Molecular Materials, 3. p 257 (1994).
- [2] A. Saupe and W. Maier, Z. Naturforschungen 16a, p 816 (1961)
- [3] Y. Poggi G. Labrunie and J. Robert C. R. Acad. Sci. (Paris) B 277 p 561 (1973)
- [4] O. Valentova L.Valenta L. Skala Czech. J. Phys. B 55 p. 734 (1985).
- [5] P. Adamski Liquid Crystal: Chemistry, Physics, and Applications. Jolanta Rutkowska, Stanisław J. Kłosowicz, Jerzy Zieliński, Editors, Proceedings of SPIE vol. 4759 (2002). pp 272--277
- [6] P. Adamski Sci. Bull. Technical University of Łódź. Physics. vol. 24 No 949 pp 29-38 2004.
- [7] P. Adamski and A. Bubnov "XV Conference on Liquid Crystals, edited by Józef⁻mija, Proceedings of SPIE Vol. 5565 pp 217-222 2004. (SPIE, Bellingham, W-A 2004)
- [8] P. Adamski. Sci. Bull.Łódź. Tech. University No 973. Physics Vol. 25 pp 7-14 2005.

STRUKTURALNE ODMIANY WODOROTLENKÓW ŻELAZA WYTRĄCAJĄCE SIĘ Z KOLOIDÓW W NATURALNYM ŚRODOWISKU

Czesław August

Instytut Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. Cybulskiego 30, 50-205 Wrocław

Badania substancji wytrąconych z roztworów wodnych pochodzących z wód kopalnianych, wycieków ze składowisk odpadów przemysłowych i komunalnych oraz wód sieci wodociągowych wykazały obecność substancji [Fe^{III}(OH)H₂O] o różnym stopniu uporządkowania struktury [1]. Przez dziesięciolecia, w wielu opracowaniach, substancje te były określane ogólnym terminem – wodorotlenki żelaza, bez wnikania w zagadnienie krystaliczności tych związków [2].

Niniejsza prezentacja zawiera wyniki badań osadów wytrąconych z wody na wewnętrznych ścianach rur sieci wodociągowych i wycieków spod hałd kopalnianych z obszaru Dolnego Śląska.

Badania XRD tych substancji wykazały, że chemicznie oznaczone wodorotlenki żelaza, w rzeczywistości tworzą zespoły faz krystalicznych (minerałów) zróżnicowanych strukturalnie. Analizy rentgenowskie wykazały, że osady wytrącające się z roztworów wodnych, zawierają następujące fazy krystaliczne z grupy wodorotlenków żelaza (ryc.1):

 α – FeOOH - goethyt (2/m 2/m 2/m) (na ryc.1- litera G),

 γ – FeOOH - lepidokrokit (2/m 2/m 2/m) (litera L),

Fe₅ O₆ (OH)₃ · 3HO - ferryhydryt ($\overline{3}$ 2/m) (litera F),

Fe₇O₆ (OH)₁₀ – akaganeit (2/m) (litera A),

 $Fe_{16}O_{16}(OH)_{12}(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$ - schwertmannit (4/m) (litery Sh).

Wymienionym wodorotlenkom na ogół towarzyszą inne fazy krystaliczne z grupy uwodnionych fosforanów i (lub) siarczanów.

Badania XRD wskazują niski stopień krystaliczności wytrącających się wodorotlenków Fe oraz dodatkowo, na wyraźną obecność amorficznej odmiany związków żelaza.



Ryc.1. Przykład dyfraktogramu próbki osadu zawierającego wodorotlenki żelaza.

Stwierdzono, że w osadach wytrąconych z roztworów koloidalnych, początkowo dominuje faza amorficzna. Wraz ze starzeniem się osadów, po upływie kilku tygodni, a częściej kilku miesięcy od pobrania materiału do badań, zaobserwowano postępujący proces krystalizacji kolejnych faz mineralnych, przy czym końcowymi odmianami krystalicznymi substancji [Fe^{III}(OH)H₂O] jest lepidokrokit i getyt. Wszystkie wymienione wyżej fazy podgrzane w temperaturze 270-330°C uzyskują stukturę hematytu [α -Fe₂O₃].

Otrzymane wyniki mogą być wykorzystane w programowaniu barier geochemicznych, zatrzymujących wodorotlenki żelaza przed ich przenikaniem do sieci wodociągowych i naturalnych zbiorników wodnych: rzek, poziomów wodonośnych itd.

- Bigham J.M, Schwertmann U., Traina S. J., Winland R.L., Wolf M., Geoch. Cosm. Acta. Vol. 60, nr 12 (1996), 2111-2121.
- [2] Roszak W., Acta Univ. Wratisl. Nr 1607 (1995) 119-135.

A-41

BADANIA DSC NANOKOMPOZYTU MOLEKULARNEGO PA6-LCO

Marcin Baczek, Jarosław Janicki

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

Zainteresowanie polimerami ciekłokrystalicznymi wynika z ich doskonałych właściwości wytrzymałościowych, wysokiej udarności, dużego modułu sprężystości, małej lepkości w stanie stopionym oraz z wysokiej odporności termicznej i chemicznej. Jednak ich zastosowanie w przetwórstwie jest ograniczone z uwagi na wysokie koszty produkcji i przede wszystkim wysoką temperaturę topnienia, co uniemożliwia ich przetwórstwo metodą stopową, w mieszaninach z klasycznymi polimerami termoplastycznymi. W aspekcie tworzenia nowej klasy materiałów polimerowych – kompozytów molekularnych – nadzieję na rozwiązanie powyższego problemu może stanowić zastosowanie specjalnie zaprojektowanych i zsyntezowanych oligomerów ciekłokrystalicznych o odpowiednio niskiej temperaturze topnienia [1]. Równomierne zdyspergowanie polimeru ciekłokrystalicznego w matrycy termoplastu może zapewnić pełne wykorzystanie unikalnych właściwości ciekłokrystalicznych.

Badaniom poddano nanokompozyt molekularny złożony z dwóch składników polimerowych o odmiennych charakterystykach: silny sztywno-prętowy polimer ciekłokrystaliczny LCO (Liquid Crystalline Oligoester) rozproszony na poziomie molekularnym w matrycy polimeru termoplastycznego - PA6.

W pracy zaprezentowano badania DSC oparte na analizie porównawczej krzywych DSC polimeru termoplastu PA6 i nanokompozytu molekularnego PA6-LCO w celu określenia i porównania ich charakterystycznych temperatur (T_m - topnienia, T_c - krystalizacji, Tc_{ON-SET} - nukleacji) oraz odpowiednich entalpii przemian fazowych. Wyznaczono również stopień krystaliczności matrycy PA6 w oparciu o badania kinetyczne procesu topnienia stosując metodę ekstrapolacji ze stopu [2]

Uzyskane rezultaty pokazują znaczący wpływ LCO na fazę krystaliczną matrycy PA6 wyrażający się między innymi poprzez:

- wzrost masowego stopnia krystaliczności,
- intensyfikację procesu rekrystalizacji,
- przesunięcie wartości T_m w kierunku wyższych temperatur,
- znaczący wzrost entalpii krystalizacji nieizotermicznej.

- [1] Janicki J., Nanostruktura i właściwości termiczne wybranych materiałów polimerowych (rozprawa habilitacyjna), Bielsko-Biała 2002
- [2] Mathot V.B.F. (ed.), Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers, Hanser Publishers, Münich 1993
- [3] Turi E.A., Thermal Characterization of Polymeric Materials, Second Edition, Volume I., Academic Press, Brooklyn, New York 1997
- [4] Baza danych ATHAS (The Advanced Thermal Analysis System)

INFLUENCE OF ANNEALING ON DEFECT STRUCTURE OF Si:Mn

<u>J. Bak-Misiuk</u>^a, E. Dynowska^a, P. Romanowski^a, A. Shalimov^a, A. Misiuk^b, J. Domagała^a, W. Szuszkiewicz^a, J. Trela^a

^{a)} Institute of Physics, PAS, Al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw, Poland ^{b)} Institute of Electron Technology, Al. Lotnikow 46, 02-668 Warsaw, Poland

Recently developed diluted magnetic materials based on III-V compound semiconductors, heavily doped with 3d-transition metal elements, provide a new family of ferromagnetic materials. Epitaxialy grown GaMnAs layers have achieved ferromagnetism with Curie temperature, T_c , up to 160 - 170 K; this effect makes them quite promising to develop spin-electronic devices [1]. Silicon doped with manganese, Si:Mn, is considered as material belonging to the DMS (diluted magnetic semiconductor) family. High Curie temperature, T_c , makes the Si:Mn promising to apply it to spintronics. One of the methods of the Si-based DMS preparation is ion implantation. This T_C of the implanted Si:Mn strongly depends on temperature of Si matrix during implantation, T_s , and on the conditions of post-implantation annealing. Ferromagnetic ordering in silicon implanted with Mn⁺ ions, Si:Mn, has been reported recently; this ordering is evidently related to the structure of Mn-enriched near surface layer of implanted material [2]. It has been found that for Si:Mn produced by implantation with Mn⁺ doses, $D = 10^{15} \text{cm}^{-2} - 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ at energy, E = 300 keV, T_C exceeds 400 K after rapid thermal annealing at 800° C. As it has been stated [3], not only temperature, but also HP applied at processing of implanted silicon affect its properties. This paper is focused on investigation of dependence of the Si:Mn defect structure on annealing conditions.

Si:Mn was prepared by implantation of the Czochralski silicon with Mn⁺ ($D = 1 \times 10^{16}$ cm⁻², E = 160 keV, $T_s = 340$ K or 610 K (T_s - substrate temperature during implantation). The samples were subjected to processing at various temperatures up to $T_{a,}=1270$ K and times, t (up to 10 h) under ambient and hydrostatic high pressure, HP, equal to 1.1 GPa. The defect structure of samples was determined using high resolution diffraction methods by means of conventional X-ray source. Synchrotron radiation in the grazing incident diffraction geometry was applied (incidence angle $\omega = 1^{\circ}$) to examination of the near-surface region of Si:Mn.

The structure of Si:Mn was found to be dependent on T_s , T_a , HP (Fig.1) and t. The near–surface area of silicon prepared by implantion at $T_s = 340$ K is amorphous. In the case of Si:Mn implanted at $T_s = 610$ K, the near-surface areas of samples are much better ordered than in the previous case, with the well-defined layered structure. HPapplied during processing affects diffusivity of Mn atoms as interstitials and vacancies. Therefore, it results in more pronounced recrystallization of amorphous material. This last effect is the most marked in the case of Mn⁺implantation at low temperature (compare Fig 2 and Fig.3). Reciprocal space maps for the sample annealed for 1 h at 1270 K under atmospheric and enhanced pressure are presented in Fig 1. On the basic of simulation of the RSM the defect structure of Si:Mn was determined.



Fig.1. 004 (a, c) and 444 (b) reciprocal space maps for Cz-Si:Mn for sample implanted at $T_s = 340$ K, annealed for 1h at 1270 K under 1b (a,b) and for 1h at 1270K under 1.1 GPa (c). Simulation of RSM(c) is presented in Fig.1d



Fig.2. 2 θ scans in granzing incidence geometry for Si:Mn implanted at Ts = 340 K.

1 - as-implanted

2 - annealed for 1h at 870 K - under 0.01 GPa

3 - annealed for 1h at 870 K under $1.1 \mbox{GPa}$



Fig.3. 2 θ scans in granzing incidence geometry for Si:Mn implanted at Ts = 610 K.

1 - as-implanted

2 - annealed for 1h at 870 K - under 0.01 GPa

3 - annealed for 1h at 870 K under $1.1 \mbox{GPa}$

References:

- [1] K.W. Edmonds, K.Y.Wang, R.P.Campion, A.C.Neumann, N.R.S. Farley, B.L. Gallagher, C.T. Foxon, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 4991.
- [2] M. Bolduc, C. Awo-Affouda, A. Stollenwerk, M.B. Huang, F.G. Ramos, G. Agnello, V.P. LaBella, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 033302.
- [3] A. Misiuk, B. Surma, J. Bak-Misiuk, Solid State Phen., accepted

CRYSTAL STRUCTURE INVESTIGATION OF THE $Zn[Cr_{2-x}V_x]Se_4$ (x = 0.03, 0.01, 0.13) SINGLE CRYSTALS

Joanna Miłek^a , Joachim Kusz^b, Łukasz Lupa^a

^aInstitute of Chemistry, University of Silesia,40-007 Katowice ^bInstitute of Physics, University of Silesia,40-007 Katowice

ZnCr₂Se₄ is a semiconductive p-type normal spinel which crystallizes in the regular system (Fd3m). The paramagnetic Curie-Weiss temperature of this compound is equal to 115 K and the Néel temperature equals 20K. The chromium ions form a simple antiferromagnetic spiral with the propagation vector τ [001] and the spiral angle $\varphi = (42 \pm 1)^0$ [1-3]. Dopping of the different cations and anions can cause the changes in physical properties of the basic ZnCr₂Se₄ compound.

Single crystals of the $Zn[Cr_{2-x}V_x]Se_4$ (x = 0.03, 0.10, 0.13) system are new spinel materials. The compounds were grown up by the method of chemical vapor transport in closed quartz ampoules. As the starting materials there were used ZnSe, V, Se and anhydrous $CrCl_3$ as a transport agent. In order to establish the conditions of the single crystal growth the thermodynamic calculations with computer program HSC Chemistry ver.2.03 were used.

The single crystal structure measurements were made at room temperature with the aid of the four-circle KM4 diffractometer (Kuma Diffraction) using Mo K_{α} radiation with graphite monochromator. The structure was refined by the full-matrix, least-squares refinement program SHELX97. The results of the structure refinement are collected in Table 1.

Zn[Cr _{1.97} V _{0.03}]Se ₄	Zn[Cr _{1.9} V _{0.1}]Se ₄	Zn[Cr _{1.87} V _{0.13}]Se ₄
Space group	Fd3m	Fd3m	Fd3m
a (Å)	10.49315(16)	10.49926(17)	10.50351(15)
u	0.25934(1)	0.25932(2)	0.25931(2)
Z	4	4	4
No. reflection collected	7051	7017	6815
No. independent reflection	ns 339	339	342
No. observed reflections	311	309	315
Refinement on	F^2	F^2	F^2
F ₀ criterium	$ F_0 \ge 4\sigma(F_0)$	$ F_0 \ge 4\sigma(F_0)$	$ F_0 \ge 4\sigma(F_0)$
No. of parameters	8	8	8
$R_1[I > 2\sigma(I)]$	0.0185	0.0308	0.0313
$WR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0431	0.0761	0.0816

Table 1. Crystallographic data:

Literatura:

[1] P.K. Baltzer, H.W. Lehman and M. Robbins, Phys.Rev.Lett. 15(1965) 493.

[2] K. Siratori, J. Phys. Soc. Japan, 30(1971) 709

[3] R.J. Plumier, CR acad.Sci. 260(1965) 3348

CRYSTAL STRUCTURE OF THE TbTe_{1.8} COMPOUND

Lubomir Gulay¹, Julia Stępień-Damm², <u>Marek Daszkiewicz²</u>, Adam Pietraszko²

¹Department of General and Inorganic Chemistry, Volyn State University, Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine ²W. Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish

Academy of Sciences, Okólna str. 2, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland

The crystal structure of the TbTe_{1.8} (space group P4, a = 0.9607(1) nm, c = 1.7875(2) nm, Pearson symbol tP56, R1 = 0.0505) compound was determined using X-ray single crystal diffraction. Twenty atoms of Tb in the unit cell of the TbTe_{1.8} compound are stacked in a distorted close-packed arrangement with the layers in the sequence ABC. The Te1-Te8 atoms (20 atoms) occupy all octahedral interstices. Since these atoms are significantly shifted from the centeres of the respective octahedra five Tb atoms really surround every Te1-Te8 atoms. The remaining Te (Te9-Te14) atoms (16 atoms) are located in tetrahedral interstices. The structure of the TbTe_{1.8} compound represents a distinctive $\sqrt{5} a \times \sqrt{5} a \times 2c$ superstructure of TbTe₂ (UAs₂ structure type, space group P4/nmm, a = 0.4334 nm, c = 0.8900 nm) [1].



References:

[1] A.A. Eliseev, I.G. Orlova, L.F. Martynova, A.V. Pechennikov, V.I. Chechernikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **23** (1987) 1833.

A-45

MAKROSKOPOWE DEFEKTY KRYSZTAŁÓW SIC

Ryszard Diduszko, Krzysztof Grasza, Emil Tymicki

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Węglik krzemu jest szerokopasmowym półprzewodnikiem. Ze względu na lepsze właściwości fizyczne w porównaniu z konwencjonalnymi półprzewodnikami; dużą odporność chemiczną i termiczną, duże napięcie przebicia, dużą przewodność cieplną i ruchliwość nośników, jest bardzo obiecującym materiałem do zastosowań w optoelektronice – przede wszystkim jako materiał podłożowy dla GaN, oraz mikroelektronice dużych mocy i częstotliwości.

Krystaliczna struktura SiC, z tetraedrami Si₄C jako podstawowym elementem budowy sieci krystalicznej, posiada szereg stabilnych politypów. Najczęściej występujące politypy to 3C, 4H, 6H i 15R.

Nawet komercyjny SiC zawiera stosunkowo dużą gęstość defektów takich jak mikrokanaliki, puste przestrzenie (voids) dyslokacje, zdezorientowane bloki, naprężenia, defekty punktowe i współistnienie różnych politypów. W ITME wzrost kryształu techniką PVT następuje na płaskim zarodku poprzez sublimację polikrystalicznego SiC, a jego jakość jest w dużym stopniu determinowana jakością krystaliczną powierzchni zarodka. Dominującym i najbardziej uciążliwym defektem są mikrokanaliki (o średnicy 1-10 µm), które można opisać jako dyslokacje śrubowe z otwartym rdzeniem. Powstają one wzdłuż osi heksagonalnej [0001] i przechodzą przez cały kryształ. Istnieje bardzo obszerna literatura dotycząca tych defektów, ich identyfikacji i modeli ich powstawania [1]. Jedna z hipotez zakłada, że za pojawianie się mikrokanalików odpowiadają niestabilności wzrostu, które prowadzą do wytrąceń węglowych lub krzemowych, na których są one nukleowane. Propagują się one w kierunku wzrostu kryształów aż do powierzchni, na której widoczne są jako mikrodziurki (Rys. 1).



 $400\;\mu m$

Rys.1. Mikrokanaliki na froncie krystalizacji (*ang. micropipes*).

Rys.2. Heksagonalne płytkowe obszary w strukturze 6H (prześwietlenie)

Występujące w objętości kryształu płytkowe puste przestrzenie (*voids*) o kształtach heksagonalnuch i wymiarach poprzecznych do setek mikrometrów, grubościach do kilkudziesięciu mikrometrów (Rys.2.), które migrują w czasie wzrostu w kierunku frontu krystalizacji, prawdopodobnie są tez skorelowane z występowaniem politypu 15R w matrycy 6H - na rys. 3. przedstawiono dyfraktogram proszkowy kryształu 6H o dużej gęstości wydzieleń płytkowych. Rola tych defektów nie jest do końca poznana; z jednej strony na krawędziach płytek powstają mikrokanaliki, z drugiej strony w czasie migracji płytek prawdopodobnie może następować likwidacja tego typu defektów poniżej płytek [2]. Dalsze badania struktury otoczenia płytek i ich roli w procesie wzrostu kryształu będą wymagały zastosowania technik mikrodyfrakcji.



Rys.3. Dyfraktogram proszkowy kryształu SiC 6H z dużą gęstością obszarów płytkowych. Objętościowy udział politypu 15R oszacowany met. Rietvelda: 18%.

Praca częściowo finansowana z projektu badawczego MEiN nr 3 T08D 064 30

- [1] R.A. Stein, *Physica B* 185 (1993) 211-216.
- [2] http://neon.mems.cmu.edu/skowronski/skowronski.html

A-46

NOWA WERSJA PROGRAMU DO ANLIZ FAZOWYCH XRAYAN

Henryk Marciniak, <u>Ryszard Diduszko</u>, Michał Kozak

KOMA, ul. Blatona 2/103, 01 494 Warszawa

Nowa wersja programu XRAYAN, przeznaczona do pracy w środowisku Windows 95/98/2000/XP, umożliwia przeprowadzanie rentgenowskiej analizy fazowej nieznanych próbek polikrystalicznych jedno- i wielofazowych wraz z pełną obróbką eksperymentalnych dyfraktogramów proszkowych. Program może obsługiwać bazy dyfraktogramów wzorcowych zakładane przez użytkownika na podstawie własnych badań lub innych danych literaturowych, jak też licencjonowane bazy ICDD typu PDF1 lub PDF2.

Program przeznaczony jest przede wszystkim do stosowania w profesjonalnych laboratoriach rentgenowskich szkół wyższych, instytutów naukowych oraz zaplecza badawczo-rozwojowego przemysłu. Przyspiesza on wykonywanie rutynowych analiz fazowych przez pracowników technicznych a zarazem, dla specjalistów zajmujących się metodami dyfrakcji rentgenowskiej, stanowi pomocne i wygodne narzędzie w materiałowych. Uniwersalność zastosowań programu wynika badaniach Z rozbudowanego systemu opcji wybieranych przez użytkownika sposób W konwersacyjny.

Dane wzorcowe, w zależności od typu dostępnej bazy danych, zawierają różne zakresy informacji o materiale – mogą one być w przejrzysty sposób prezentowane na ekranie komputera, drukowane lub zachowywane w postaci plików graficznych. Z punktu widzenia analizy fazowej tzn. identyfikacji polikrystalicznych faz występujących w badanym materiale, niezbędne informacje wymagane w każdej bazie to: skład chemiczny wzorca oraz odległości międzypłaszczyznowe linii dyfrakcyjnych wraz z ich względnymi intensywnościami. Pozostałe informacje zawarte w rekordach bazy pełnią rolę pomocniczą: opisują strukturę krystaliczną związku chemicznego, jego właściwości fizykochemiczne, podają parametry pomiaru próbki i odnośniki literaturowe. Program generuje pliki indeksów umożliwiające szybki dostęp do poszczególnych kart według różnych atrybutów tj. numeru karty, wzoru chemicznego, warunków chemicznych, nazwy minerału i położenia najsilniejszej linii.

BADANIA STRUKTURALNE FERROELEKTRYCZNYCH WARSTW PbGeEuTe ORAZ GeMnTe

<u>Viktor Domuchowsk</u>i*, Viktor Osinniy, Rusudan Kikaleishvili, Ryszard Diduszko, Tomasz Story, Piotr Dziawa, Badri Taliashvili

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

Kryształy PbGeEuTe oraz GeMnTe należą do grupy półprzewodników wąskoprzerowych IV-VI (Eg~0.3 eV dla T=300 K) [1]. Duża ilość defektów rodzimych (luk kationowych) powoduje, że koncentracja dziur swobodnych jest w tym materiale bardzo wysoka (p~10²⁰ cm⁻³). Kryształy GeTe wykazują ferroelektryczne własności z temperaturą przejścia $T_C =730$ K [2]. Przejście ferroelektryczne jest związane z przesunięciem jonów Ge z położenia równowagi, wzdłuż osi {111}. Jednocześnie obserwuje się zmianę sieci krystalicznej: powyżej T_C kryształ ma strukturę soli kuchennej a poniżej romboedryczną [3]. Dla technologicznego wykorzystania ferroelektrycznych właściwości GeTe (np. pamięciach) potrzeba zwiększyć oporność właściwą GeTe poprzez dodatkowe rozpraszanie na domieszkach lub obniżenie koncentracji nośników (np. poprzez wprowadzenie do GeTe jonów Eu, Mn albo Yb). Temperatura przejścia ferroelektrycznego może być sterowana poprzez kreację roztworów stałych GeTe z SnTe ($T_C = 200$ K) oraz PbTe ($T_C = -20$ K, paraelektryk).



Wyznaczenie ferroelektrycznej temperatury Curie metoda pomiaru elektrycznych charakterystyk I-V albo C-V w takich materiałach wymaga bardzo precyzyjnych i czułych rozwiązań eksperymentalnych. W niniejszej pracę proponujemy dyfrakcyjna metoda wyznaczenia temperatury Curie. Badania struktury krystalograficznej były wykonane cienkich warstwach na PbGeEuTe GeMnTe oraz otrzymanych metoda MBE Instytucie Fizyki W PAN

w Warszawie [4]. Pomiary rentgenowskie były wykonane na dyfraktometrze D-5000 firmy "Siemens" z dodatkowym azotowym zbudowanym kriostatem.

Krzywa XRD od płaszczyzny (444) od warstwy Pb_{0.89}Gd_{0.06}Eu_{0.05}Te pokazuje, że temperatura fazowego przejścia ferroelektrycznego znajduje się w interwale 118-121 K.

Literatura:

- [1] Wachter P 1979, Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earth (Amsterdam: N.H.) 2, 507.
- [2] Mauger A at al., 1986, Phys. Rep., **141**, 51.
- [3] Lechner R T at al., 2005, Phys. Rev. Lett., 94, 1, 57201.
- [4] Dziawa at al., 2004, Acta Phys. Pol. A, 106, 215.

*-Adres korespondencyjny : domuch@ifpan.edu.pl

A-48

ANALIZA FAZOWA CERAMIKI TZP PRZETAPIANEJ PLAZMOWO

Agata Dudek

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

Do grupy ceramicznych materiałów tlenkowych zalicza się materiały oparte na tlenkach glinu, cyrkonu, magnezu, tytanu, berylu. Do najważniejszych materiałów należy ceramika oparta na tlenku aluminium Al_2O_3 oraz na tlenku cyrkonu ZrO₂.

Materiały ceramiczne na bazie tlenku cyrkonu ZrO₂ mogą być umocnione w wyniku przemiany sieci tetragonalnej w jednoskośną wykazującą cechy przemiany martenzytycznej. W celu stabilizacji fazy tetragonalnej w większym zakresie temperatur, do tlenku ZrO₂ dodaje się związki MgO, CaO, Y₂O₃, CeO₂ wykorzystywane jako stabilizatory (modyfikatory) [1-8].

Dwutlenek cyrkonu, stanowiący główny składnik kompozycji, posiada szereg postaci krystalograficznych, z których najważniejsze są odmiany:

- ✤ regularna, stabilna w zakresie temperatur 2680-2370°C,
- tetragonalna, stabilna w zakresie temperatur 2370-1200°C,
- ✤ jednoskośna, stabilna od temperatury 1200°C do temperatury otoczenia.

Ceramikę na bazie tlenku cyrkonu pod kątem zawartości i rozmieszczenia fazy tetragonalnej można podzielić na (rys. 1):

- PSZ (Partially Stabilized Zirconia) gdzie faza tetragonalna występuje jako wydzielenia w osnowie o regularnej budowie krystalograficznej,
- TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystal) o tetragonalnej strukturze krystalograficznej w całej objętości.



Rys. 1. Podział ceramiki na bazie tlenku cyrkonu pod kątem zawartości i rozmieszczenia fazy tetragonalnej [4]

Materiał do badań użyty w ramach niniejszej pracy stanowiła ceramika Y-TZP ($ZrO_2 + 2,5\%$ mol Y₂O₃). Powierzchnia próbki została przetopiona łukiem plazmy przy użyciu następujących parametrów prądowo-napięciowych: 60A, 13,3V, 220mm/min.

W celu określenia składu fazowego w badanych próbkach wykonano Rentgenowską Analizę Jakościową przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego XRD3003 T-T firmy Seifert. Do badań użyto promieniowanie lampy o anodzie miedzianej $\lambda_{CuK\alpha 1}=0,15418$ nm oraz następujących parametrach pracy dyfraktogramu: U = 30kV, I = 40mA, 2 Θ = 10÷160, czas zliczania – 15s.

Analiza fazowa wykazała w próbce wyjściowej ceramiki TZP obecność fazy tetragonalnej, natomiast w próbkach poddanych przetopieniu, ujawniono oprócz fazy tetragonalnej fazę regularną.

Nie ujawniono obecności fazy jednoskośnej, uważanej z powodu towarzyszącej jej powstawaniu przemiany martenzytycznej za niekorzystną.

Obróbce powierzchniowej przy użyciu skoncentrowanego źródła energii towarzyszy m.in. ultraszybkie przetopienie i krystalizacja. Użyte modyfikatory obecne w ceramice TZP stabilizują fazę tetragonalną pomimo nierównowagowych warunków procesu.

Literatura:

[1] Nowak J, Materiałoznawstwo Ceramiczne, PWSZ, Warszawa (1989)

- [2] Dobrzański L.A., *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*, WNT, Warszawa (2002)
- [3] Tomaszewski H., Węglacz H., Strzeszewski J, Inżynieria Materiałowa, 6, (2002)
- [4] Niihara K., Morena R., Hasselman D.P.H., *Journal of Materials Sciense Letters*, **1**, (1982)
- [5] Ponton C.B., Rawlings D.R, Materials Sciensa and Technology, 5, (1989)
- [6] Scott H.G., J. Mater. Sci., **10**, (1975)
- [7] Casellas D., Feder A., Llanes L., Anglada M, Scripta Materialia, 45, (2001)
- [8] Iwaszko J., Nitkiewicz Z., Dudek A., Sławuta K., XLVI Konserwatorium Krystalograficzne, Wrocław, (2004)

MODYFIKACJA SKŁADU FAZOWEGO CERAMIKI TZP POPRZEZ ZASTOSOWANIE OBRÓBKI CIEPLNEJ

Agata Dudek

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

W ramach badań przeprowadzono obróbkę cieplną ceramiki Y-TZP ($ZrO_2 + 2,5\% Y_2O_3$). Celem badań było otrzymanie struktury tetragonalno-regularnej, pośredniej, charakterystycznej dla ceramiki PSZ (Partially Stabilized Zirconia).

Obróbka cieplna polegała na wygrzewaniu badanej ceramiki w temperaturze 1650^{0} C (rys.1) w czasach: 0.5, 1 i 4 godziny.

Rentgenowska analiza fazowa ujawniła, że tetragonalna struktura ceramiki TZP uległa modyfikacji i już po 0.5 godziny wyżarzania w omawianej temperaturze stwierdzono powstanie niewielkie ilości fazy regularnej będącej odmianą krystalograficzną dwutlenku cyrkonu.

Ilość fazy regularnej, rosła z czasem wytrzymania w temperaturze obróbki cieplnej.

Przeprowadzona obróbka cieplna ceramiki Y-TZP, pozwoliła zmodyfikować jej skład fazowy, otrzymano materiał pośredni pomiędzy ceramiką TZP a PSZ zwany Y-TZP/PSZ.



Rys. 1. Diagram fazowy $ZrO_2 - Y_2O_3$ [8]

- [1] Nowak J, *Materialoznawstwo Ceramiczne*, PWSZ, Warszawa (1989)
- [2] Dobrzański L.A., Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, WNT, Warszawa (2002)
- [3] Tomaszewski H., Węglacz H., Strzeszewski J, Inżynieria Materiałowa, 6, (2002)
- [4] Niihara K., Morena R., Hasselman D.P.H., Journal of Materials Sciense Letters, 1, (1982)
- [5] Ponton C.B., Rawlings D.R, Materials Sciensa and Technology, 5, (1989)
- [6] Scott H.G., J. Mater. Sci., 10, (1975)
- [7] Casellas D., Feder A., Llanes L., Anglada M, Scripta Materialia, 45, (2001)
- [8] Scott H.G., J.Mater. Sci, 10, (1975)

A-50

OPIS STRUKTURY KWAZIKRYSZTAŁÓW ZA POMOCĄ KLASTERÓW

Michał Duda, Bartłomiej Kozakowski, Janusz Wolny

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

Idealną strukturę Penrose'a można pokryć wieloma rodzajami klasterów - na przykład bardzo dobrze znanym 33-atomowym klasterem Petry Gummelt (G33), który zawiera tylko trzy różne atomy. Równie dobrze można użyć niedawno opisywany klaster K17 [1], zawierający 17 atomów, z których tylko 7 jest niezależnych. Najmniejszymi klasterami, jakimi daje się pokryć strukturę Penrose'a są również następujące klastery: czteroatomowy K4 i siedmioatomowy K7. Pierwszy z nich zbudowany jest tylko z dwóch niezależnych atomów. τ-razy razy większy klaster K7, gdzie τ jest tzw. złotą liczbą, równa 1.618..., tworzą cztery niezależne atomy. W naszej pracy skupiliśmy się na gruntownej analizie własności klasterów K4 i K7. Dodatkowo sposób pokrycia całej płaszczyzny Penrose'a tymi klasterami zaprezentowany został w jednej z poprzednich prac [1], [2]. Ponadto koncentracje oraz ilości niezależnych atomów dla każdego z analizowanych typu klasterów otrzymano w sposób analityczny. Zastosowane podejście statystyczne, oparte na średniej komórce elementarnej, pozwoliło na wyznaczenie czynnika strukturalnego dla struktur Penrose'a pokrytych różnymi rodzajami klasterów. Uzyskanie analitycznego wzoru na czynnik strukturalny, zawierającego pozycje atomów dekorujących poszczególne klastery, umożliwia dopasowanie nieznanej struktury kwazikrystalicznej do zmierzonego widma dyfrakcyjnego. Zasadniczym problemem jest wybór klastera, a przez to określenie ilości różnych atomów dekorujących. W tym przypadku bardzo pomocnym wskaźnikiem może być teoretyczny zestaw koncentracji, charakterystyczny dla każdego klastera.



Rys. 1. Struktura Penrose'a pokryta klasterami: G33 (a) i K17 (b). Klastery w pełni pokrywają całą płaszczyznę zachodząc na siebie wzajemnie.

- [1] J. Wolny, B. Kozakowski, Phil. Mag. 86 (2006) 637.
- [2] A.Dabrowska, B. Kozakowski, J. Wolny, Acta Cryst. A61 (2005) 350.
A-51

BADANIA STRUKTURY POWŁOK OCHRONNYCH W SKALI NANOMETRYCZNEJ

Ludwik Górski* i Andrzej Pawłowski**

* - Instytut Energii Atomowej, 05-400 Otwock- Świerk ** - Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, Ul. Reymonta 25,31-007 Kraków.

W toku badań nad strukturą różnych typów powłok natryskiwanych plazmowo po opisywanych poprzednio powłokach na bazie ZrO₂ oraz należących do układu Al₂O₃ – TiO₂ przedmiotem badań stał się kompozyt Al₂O₃ + 40% TiO₂. Jest on przeznaczony do zastosowań w grupie powłok typu barier termicznych.

Stosowane były metody badawcze: dyfrakcji rentgenowskiej, skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej, dyfrakcji elektronów i spektroskopii z dyspersją energii (EDS).

Oba tlenki składowe kompozytu charakteryzuja sie złożonym polimorfizmem. W materiale wyjściowym stwierdzono obecność ZrO₂ jednoskośnego i Al₂O₃ w postaci korundu. W powłoce występują już 3modyfikacje tlenku cyrkonu (jednoskośna, regularna i tetragonalna), atlenek glinu – w metatrwałej odmianie y. W wyniku wygrzewania powłok wzrasta zawartość wyżej symetrycznych odmian ZrO₂, a Al₂O₃ przechodzi stopniowo w trwały termodynamicznie korund. Skład fazowy powłok nie jest jednorodny. Struktura warstwowa powłok obserwowana w transmisyjnym mikroskopie elektronowym wykazuje obecność krzepnacych naprzemianlegle warstw nanokrystalicznych, drobnokrystalicznych i kryształów kolumnowych. Pod wpływem wygrzewania obserwuje się wzrost krystaliczności warstw z częściowym rozpuszczaniem kryształów kolumnowych i zmniejszaniem się fluktuacji składu.

Tak więc efekty spowodowane warunkami procesu natryskiwania plazmowego odbiegającymi od równowagi termodynamicznej ulegają zmianom w wyniku procesów dyfuzyjnych zachodzących w toku wygrzewania powłok.

Prowadzone są dalsze prace zmierzające do szczegółowego opisu zmieniającej się morfologii warstw i zachodzących przemian fazowych.

INVESTIGATION OF THE Tm₂Se₃-Cu₂Se-PbSe AND Lu₂Se₃-Cu₂Se-PbSe SYSTEMS AT 870 K

Lubomir Gulay¹, Marek Wołcyrz², Adam Pietraszko² and Ivan Olekseyuk¹

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, Okólna 2, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland

Phase equilibria in the Tm_2Se_3 -Cu₂Se-PbSe and Lu₂Se₃-Cu₂Se-PbSe systems at 870 K were investigated using X-ray powder diffraction.



The existence of the $R_{(2+x)/3}Cu_{2-x}Se_2$ ($0 \le x \le 1$) solid solutions (space group $P\overline{3}$) was found in the R_2Se_3 -Cu_2Se (R=Tm and Lu) sections of both systems. Crystal structure determinations for the RCuSe₂ compositions of these solid solutions were performed. $Er_{2/3}Cu_2S_2$ structure type was confirmed for TmCuSe₂. At the same time one extra position of the Lu atoms was determined for LuCuSe₂. The crystal structures of the R_2PbSe_4 (R=Tm and Lu) (space group *Pnma*) in the R_2Se_3 -PbSe sections were determined using X-single crystal and powder diffraction respectively. The existence of the compounds $R_{3.33}CuPb_{1.5}Se_7$ (Lu_{3.33}CuPb_{1.5}Se₇ structure type, space group *Cm*), RCuPbSe₃ (β -BaLaCuSe₃ structure type, space group *Pnma*) and Tm₅CuPb₃Se₁₁ (Er₅CuPb₃Se₁₁ structure type, space group *Cmcm*) in the R_2Se_3 -Cu₂Se-PbSe (R=Tm and Lu) systems was confirmed.

KRYSTALIZACJA ROZTWORU STAŁEGO (Co, Fe)Si2

Wojciech Gurdziel, Jacek Krawczyk, Krzysztof Szostek, Zygmunt Wokulski

Zakład Krystalografii, Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

Ciągły postęp w dziedzinie elektroniki powoduje konieczność poszukiwania materiałów o coraz lepszych właściwościach użytkowych. Takimi materiałami stały się ostatnio krzemki, które ze względu na swoją odporność na działanie kwasów oraz utlenianie, stabilność chemiczną i dużą twardość, a przede wszystkim bardzo dobre właściwości elektryczne znajdują zastosowanie we współczesnej mikroelektronice. Stosowane są m.in. do produkcji układów elektronicznych o wysokim stopniu zintegrowania (VLSI, ULSI).

Jednym z krzemków, posiadającym powyższe właściwości jest dwukrzemek kobaltu (CoSi₂). Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu domieszkowania żelazem CoSi₂. Żelazo jako domieszka wybrane zostało ze względu na półprzewodnikowy charakter β -FeSi₂, mogący znacząco wpłynąć na właściwości CoSi₂. Innym istotnym argumentem była niewielka różnica wielkości jonów Fe w stosunku do Co co pozwala na przypuszczanie, że w wyniku przeprowadzonej hodowli otrzymamy roztwór stały podstawieniowy.

Wykonano trzy wytopy roztworu stałego (Co, Fe)Si₂ o zawartości żelaza odpowiednio 50at.%, 5at.% i 1at.%. Proces wytopu prowadzony był techniką Bridgmana w piecu z pionowym gradientem temperatury w atmosferze ochronnej helu. Wsad po przygotowaniu chemicznym umieszczano w stożkowo zakończonym tyglu korundowym. Temperatura procesu hodowlanego była o 50°C wyższa niż temperatura topnienia najbardziej trwałego składnika wsadu. Podczas krystalizacji stosowana była metoda powolnego wyciągania tygla z roztopem ze strefy wysokiej temperatury. Zastosowano trzy prędkości wyciągania wsadu: 3 mm/h, 12 mm/h i 30 mm/h. Wykrystalizowane wlewki miały kształt tygla oraz masę od 15g \div 20g. Tak otrzymane wlewki pocięto elektroiskrowo i poddano badaniom metalograficznym i rentgenowskim.

W wyniku przeprowadzonych badań, stwierdzono że w przypadku zawartości Fe 5at.% występuje struktura wielofazowa. Mikrofotografie przekrojów powyżej poprzecznych i wzdłużnych otrzymanych próbek ukazują strukturę ziarnistą, charakterystyczną dla polikryształów. Wynika z tego, że żelazo nie rozpuszcza się w kobalcie i nie tworzy przy takiej zawartości procentowej roztworu podstawieniowego typu Co_{1-x}Fe_xSi₂. Natomiast dla zawartości 1 at.% żelaza tworzy się roztwór stały podstawieniowy. Stwierdzono, że dla takiej zawartości żelaza w otrzymanych wlewkach występują duże zdezorientowane bloki monokrystaliczne o stabilnym i jednorodnym składzie fazowym co zostało potwierdzone przeprowadzoną rentgenowska analiza fazowa.

Warunki prowadzonego eksperymentu nie pozwoliły otrzymać materiału monokrystalicznego, jednak wyniki badań pozwalają przypuszczać, że po niewielkiej modyfikacji procedury hodowli i zastosowaniu domieszek żelaza (w okolicy 1at.%) jest szansa na otrzymanie jakościowo dobrych monokryształów roztworu stałego (Co, Fe)Si₂.

OTRZYMYWANIE EUTEKTYKI TYPU PÓŁPRZEWODNIK-METAL NA PRZYKŁADZIE UKŁADU Si-CoSi₂

Wojciech Gurdziel, Krzysztof Szostek, Paweł Stępniewski, Zygmunt Wokulski

Zakład Krystalografii, Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

W ostatnich dziesięciu latach nastąpił znaczący rozwój materiałów kompozytowych. Rozwój ten dotyczy zarówno kompozytów z osnową metaliczną (MMC) jak i osnową ceramiczną (CMC). Materiały te, ze względu na doskonałe właściwości mechaniczne i termiczne, wzbudzają szczególne zainteresowanie przemysłu kosmicznego i motoryzacyjnego. Nową grupą kompozytów są kompozyty z osnową półprzewodnikową (PMC). Kompozyty PMC znalazły już zastosowanie w mikroelektronice. Takie kompozyty mogą być otrzymywane metodą kierunkowej krystalizacji eutektyki z wykorzystaniem procesu *in situ*. Przykładem praktycznego zastosowania takiego kompozytu jest eutektyka InSb-NiSb.

Celem naszych badań było otrzymanie eutektycznego kompozytu Si-CoSi₂ (PMC) oraz zbadanie wpływu prędkości krystalizacji na jego mikrostrukturę. Do otrzymania próbek wykorzystano technikę Bridgmana. Materiały wyjściowe o czystości Si - 99.999% i Co - 99.8% umieszczono w tyglach z Al₂O₃ zakończonych stożkowo o kącie rozwarcia stożka wynoszącym 60°. Tygle wraz z wsadem umieszczano w grafitowych elementach grzejnych i grzano indukcyjnie do temperatury powyżej 1500°C w atmosferze ochronnej helu (5N). Analizowano wpływ prędkości opuszczania tygla z roztopem ze strefy grzania na strukturę wydzieleń CoSi₂. Podczas krystalizacji próbek stosowano trzy różne prędkości opuszczania z obszaru wysokiej temperatury: 3 mm/h, 12 mm/h i 30 mm/h. Otrzymane próbki były przedmiotem badań metalograficznych, rentgenowskiej analizy fazowej, elektronowej mikroskopii skaningowej oraz własności wytrzymałościowych.

Wykazano, że morfologia wydzieleń $CoSi_2$ w eutektycznym kompozycie Si-CoSi₂ silnie zależy od prędkości wyciągania tygla ze strefy grzania. Stwierdzono, że dłuższe i jednorodne w swojej strukturze włókna $CoSi_2$ otrzymuje się przy prędkości wyciągania 3mm/h. Przy tej prędkości otrzymane eutektyki charakteryzowały się włóknami ułożonymi równomiernie w całej objętości wlewka i równolegle do osi pionowej tygla. W otrzymanych kompozytach wydzielenia $CoSi_2$ miały średnice od 2 µm do 3 µm i długość około 300 µm.

RENTGENOWSKIE BADANIA STANU NAPRĘŻEŃ WŁASNYCH W POWŁOKACH Al₂O₃ i ZrO₂ NATRYSKIWANYCH PLAZMOWO i PRZETAPIANYCH LASEREM CO₂ ORAZ METODĄ TIG

Józef Iwaszko

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

Naprężenia własne wywierają niebagatelny wpływ na trwałość i własności każdego wyrobu. W przypadku powłok natryskiwanych plazmowo ich obecność prowadzić może do pękania i łuszczenia się warstwy, zmiany kształtu, wypaczeń itp. Niezwykle istotna jest zatem wiedza zarówno o poziomie, jak i charakterze generowanych naprężeń (np. naprężenia rozciągające obniżają trwałość powłoki w warunkach obciążeń dynamicznych, natomiast naprężenia ściskające zwiększają jej wytrzymałość zmęczeniową). Od rodzaju i poziomu naprężeń zależy ponadto szereg własności mechanicznych, w tym tak istotne jak twardość czy odporność na ścieranie.

Poziom i charakter naprężeń własnych w powłokach natryskiwanych plazmowo stanowią wypadkową przyjętych parametrów natryskiwania oraz własności użytych materiałów powłokowych i podłoża. Źródłem naprężeń mogą być np.: przemiany fazowe i towarzyszące im zmiany stałych sieciowych, różnice we współczynnikach rozszerzalności cieplnej powłoki i podłoża, odkształcenie plastyczne natryskiwanych cząstek, obróbka wstępna podłoża, blokowanie i ograniczanie przez podłoże skurczu krzepnących cząstek materiału powłokowego, obróbka wykańczająca powłok itp. W przypadku, gdy powłoka jest poddawana obróbce przetopieniowej (w niniejszym eksperymencie zastosowano obróbkę laserem CO_2 i metodą spawalniczą TIG), mogą wystąpić procesy niwelujące bądź potęgujące naprężenia powstałe w trakcie natryskiwania, mogą mieć także miejsce zjawiska zmieniające charakter tych naprężeń. Również i w tym przypadku efekt końcowy stanowi wypadkową wszystkich procesów.

Ranga powyższego zagadnienia była powodem podjęcia badań własnych, których głównym celem była ocena jakościowa i ilościowa naprężeń własnych w powłokach tlenkowych typu Al₂O₃+13%TiO₂; ZrO₂+24%MgO oraz ZrO₂+Y₂O₃, generowanych w trakcie ich wytwarzania oraz w trakcie późniejszej obróbki warstwy. Badania wykonano za pomocą dyfraktometru Seifert XRD-3003. Ocenę stanu naprężeń dokonano w oparciu o metodę sin² ψ . W obliczeniach poziomu naprężeń powłok Al₂O₃ przyjęto E=32GPa i v=0.23. Pomiary naprężeń wykonano dla płaszczyzny (333) γ -Al₂O₃. W przypadku powłok ZrO₂ wykazujących dominację fazy regularnej, pomiar naprężeń wykonano dla płaszczyzny (422), przyjmując E=20GPa oraz v=0.20. W przypadku powłok ZrO₂ wykazujących dominację fazy tetragonalnej, pomiar wykonano dla refleksu (213). Stałe sprężystości S₁ i $\frac{1}{2}$ S₂ wyliczono ze wzorów:

$$S_1 = -\frac{\nu}{E} \qquad \qquad \frac{1}{2}S_2 = \frac{1+\nu}{E}$$

Badania powłok natryskiwanych wykazały w nich obecność słabych naprężeń rozciągających o wartości od 20 do ≈90 MPa. Dominacja naprężeń rozciągających to, jak należy sądzić, konsekwencja szybkiej krystalizacji materiału powłokowego i generowanych przez nią naprężeń cieplnych. Aspekt przemian fazowych i ich ewentualnego wpływu na stan naprężeń należy traktować z dużą rezerwą jako, że w

trakcie natryskiwania cząstek, materiał powłokowy ulega w mniejszym, badź większym stopniu stopieniu i kształtujący się wówczas skład fazowy stanowi konsekwencję uprzywilejowanej krystalizacji konkretnej odmiany krystalograficznej, a zatem przemiany w stanie stałym mają, w odniesieniu do dopiero co formującej się powłoki, drugorzędne znaczenie. Całkowicie odmienną tendencję odnotowano natomiast w powłokach przetopionych, stwierdzono w nich bowiem dominację naprężeń ściskających, bądź co najmniej wyraźny spadek naprężeń rozciągających. Wartość napreżeń ściskających wynosiła z reguły: od –100MPa do –300MPa. Powyższa sytuacje należy tłumaczyć zmianami w budowie samej powłoki, wyrażającymi się redukcją porowatości i zanikiem laminarności. Towarzyszące tym zmianom zagęszczenie materiału powłokowego i wzrost sztywności warstwy, musiały powodować powstanie znacznie wyższych naprężeń ściskających, głównie z tytułu różnic we współczynnikach rozszerzalności cieplnej powłoki i podłoża ($\alpha_{OH18N9}=1.6\times10^{-5}K^{-1}$, $\alpha_{ZrO2}=10.6\times10^{-6}K^{-1}$, $\alpha_{A12O3} = 8.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), niż w analogicznym materiale natryskiwanym, bogatym w pory i pustki. Nie należy natomiast sądzić, by obecność naprężeń ściskających była konsekwencją przemian fazowych i towarzyszących im zmian w wymiarach komórek elementarnych. Jak wiadomo, zwiększenie wymiarów komórek sprawia, że skurcz krzepnącego materiału jest w znacznym stopniu hamowany. Jako, że gęstość odmiany γ -Al₂O₃ (3.647g/cm³) jest niższa niż α -Al₂O₃ (3.96g/cm³) zatem transformacja $\gamma \rightarrow \alpha$ prowadzi do zmniejszenia wymiarów komórki elementarnej (skurcz jest rzędu 10%) i vice verso. Gdy ma zatem miejsce przemiana $\gamma \rightarrow \alpha$ powstają naprężenia rozciągające, gdy zaś występuje przemiana odwrotna tj. $\alpha \rightarrow \gamma$, generowane są naprężenia ściskające. Badania składu fazowego wykazały, że przetopienie powłoki Al₂O₃ prowadzi do wystapienia przemiany $\gamma \rightarrow \alpha$, a zatem naprężenia ściskające powstałe z tytułu różnic w rozszerzalności cieplnej powłoki i podłoża, musiały być częściowo zredukowane przez naprężenia rozciągające generowane przez przemianę $\gamma \rightarrow \alpha$. Jako, że w przypadku powłok ZrO₂ przemiany fazowe zostały zablokowane dzięki użytym stabilizatorom tlenkowym Y₂O₃ i MgO, stad kwestia wpływu transformacji martenzytycznej na poziom naprężeń własnych w tych powłokach, może być pominieta. Należy ponadto przypuszczać, że przetopienie, jakkolwiek towarzyszyło mu zjawisko szybkiej krystalizacji, prowadzić mogło do zredukowania części naprężeń własnych w badanych powłokach. Ujednorodnienie składu chemicznego, usunięcie skutków zgniotu, sferoidyzacja porów w połączeniu z ich następną koalescencją i końcową redukcją porowatości, zanik niejednorodności budowy, zmniejszenie chropowatości powierzchni - to czynniki, które mogły przyczynić się do wyeliminowania niektórych źródeł naprężeń.

Podsumowując należy stwierdzić, że obróbka przetopieniowa prowadzi do ukształtowania się powłoki z dominującym udziałem naprężeń ściskających i to pomimo wystąpienia przemiany fazowej $\gamma \rightarrow \alpha$ (w przypadku powłok Al₂O₃). Należy zatem sądzić, że głównym źródłem naprężeń ściskających w tych powłokach były różnice w wartościach współczynników rozszerzalności cieplnej powłoki i podłoża, które w połączeniu z dokonującymi się zmianami w budowie samej powłoki tj. redukcją porowatości i laminarności budowy (skutkującymi wzrostem zagęszczenia materiału i sztywności powłoki), wywołały naprężenia ściskające większe, niż te, które rejestrowano w powłokach natryskiwanych, bogatych w pory, pustki itp.

Wyniki badań prezentowane w ramach niniejszego opracowania stanowią wstępną ocenę stanu naprężeń własnych w powłokach tlenkowych natryskiwanych i przetapianych. Badania te są aktualnie kontynuowane.

KINETIC OF CRYSTALLIZATION OF Co(Fe)-Si-B METALLIC GLASSES

E. Jakubczyk

Institute of Physics, Jan Długosz University, Al. Armii Krajowej 13/15, 42–201 Częstochowa, Poland

The metallic glasses are metastable and evolves to the polycrystalline-stable state through the structural changes in short and next medium range ordering (SRO, MRO) to the long range ordering. To these structural changes coincide the changes of the physical properties. Shows that different degree of metastability is invoked by different factors, i.e. mainly by composition and method of the preparation also its parameters. Besides the conditions of the phase transformation are dependent on way of stimulation of reactions dewitryfication. Therefore the temperature of the phase transition is not universal parameter.

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 by measurements of the Hall resistivity. The studies were performed for the isochronally annealed (4h) at different temperatures (573K-823K) metallic glasses. 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 crystallization process for $Co_{78}Si_9B_{13}$ and $Fe_{78}Si_9B_{13}$ metallic glasses follows two stages and at the first stage crystallize α -Co, α -Fe and at the second Co₂B, Fe₂B, respectively. Most sensitive method on the structural changes is the Hall effect. By its means the following temperature of the phase transition of the first order for first and second stage were stated:

$$M_{78}Si_{9}B_{13} \xrightarrow{623K \text{ for } M = Co}{723K \text{ for } M = Fe} \alpha - M + amorphous$$

amorphous $\xrightarrow{773K} M_{2}B$

The DSC investigation confirmed the sequence of the created phases (table 1).

Table 1

The activation energy for first E_{a1} and second E_{a2} stages of crystallization for $Co_{78}Si_9B_{13}$ and $Fe_{78}Si_9B_{13}$ metallic glasses.

$Co_{78}Si_9B_{13}$		$Fe_{78}Si_9B_{13}$		
E _{a1} [kJ/mol]	E _{a2} [kJ/mol]	E _{a1} [kJ/mol]	E _{a2} [kJ/mol]	
241.43	472.26	340.89	409.87	

The created phases were also verified by calculations of the quantum chemistry method.

INVESTIGATION OF THE KINETICS AND THE MORPHOLOGY OF CRYSTALS GROWTH

Mieczysław Jakubczyk, Renata Misztal

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

The crystal growth may occur only in the metastable region, whose width is limited from one by the curve of solubility and from the other side by such a value of supersaturation where three-dimensional nukleuses are intensly created and outsaide this region the monocrystals cannot be obtained. Growth of a perfectly smooth face may occur due to the build in of a growth unit into the kinks existing on the surface owning to two-dimensional nucleation. When a monomolecular layer covers the face, renucleation appears, which is a source of reproducing steps. The growth process should repeat in a discrete way. Creation of the two-dimensional stable nucleus on the perfect face requires overcoming the activation energy [1].

All models of the two-dimensional nucleation need the observation of the growth in the supersaturations $\sigma > 2,0\%$. The dislocations having Burger's component perpendicular to the growing face are the permanent source of the kinks nesessary for the growth. The growth process follows of the unfinishing process of joining, the growth hillock unit around the dislocation to the uncovered step. Hence, a growth hillock in a spiral shape creates [2,3]. The hillock is made of series of steps, which far away from the centre can be treated as a series of straight parallel steps. In this paper the dependence between the number of dislocation and the rate of the face growth of ammonium oxalate monohydrate (AO) was proved.

Camera CCD has been applied to in situ stady the (100) and (110) ammonium oxalate monohydrate (AO) growth kinetics in aqueous solution in the kinetic regime. From these data, the awerage step growth rate v has been determined as a function of relative supersaturation σ . The dependence $v(\sigma)$ is found to be linear, demonstrating the uniportance of surface and bulk diffusion. The supersaturation dependence of activities for various complex dislocation sources have been directly demonstrated.



The steps movement on the slope of the hillock on the face (110) AO every 20 min with $\sigma = 4\%$ and temperature 25^oC.

References:

- [1] A.A. Chernov, L.N. Rashkovich, Journal of Crystal Growth 84 (1987) 389.
- [2] K. Sangwal, E. Mielniczek-Brzóska, Cryst. Res. Technol. 36 (2001) 837.
- [3] M. Jakubczyk, G. Kopyciak, H. Frej, Visnik Lwowskowo Univiersiteta 31 (1988) 117.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE ErNi₂Si₂ COMPOUND

Joanna Kończyk¹, Bernard Marciniak¹, Pavlo Demchenko², Oksana Bodak^{1,2}

 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: j.konczyk@ajd.czest.pl

Ternary intermetallic compounds RE-T-X (where RE is a rare earth, T – transition metal and X – p-block element) exhibit interesting physical properties such as heavy-fermion superconductivity, Kondo behaviour and anomalous magnetism. For the better understanding of these properties it is necessery to determine the crystal structures of this family compounds with high accuracy.

In the present work we report the X-ray single crystal study for $ErNi_2Si_2$ compound. The unit-cell parameters and space group of this compound were identified previously by Bodak et al. [1] and Yakinthos et al. [2] from the powder diffraction data.

Needle-like single crystal of the title compound was selected from an alloy with composition $Er_{27}Ni_{37}Si_{36}$, which was prepared by arc furnace with a water-cooled copper bottom. The data for the crystal structure refinement of the $ErNi_2Si_2$ compound were collected on a Xcalibur TM 3 single-crystal diffractometer with CCD detector and MoK α -radiation. All calculations were performed using SHELXL-97 package programs [3].

The investigated compound crystallizes in the tetragonal CeAl₂Ga₂ structure type with space group I 4/mmm (a = 3.9431(9) Å, c = 9.543(2) Å, V = 148.37(6) Å³, Z = 2; R = 0.0138, $wR_2 = 0.0365$). The atomic positions and displacement parameters are given in the table:

Atom <i>x</i>	r	v	r	Displacement parameters			
	y		U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	
Er (2a)	0	0	0	0.0041(2)	0.0034(2)	0.0034(2)	0.0055(3)
Ni (4d)	0	1/2	1/4	0.0063(3)	0.0059(4)	0.0059(4)	0.0070(5)
Si (4e)	0	0	0.3745(3)	0.0056(5)	0.0050(7)	0.0050(7)	0.0068(10)

References:

- [1] O.I. Bodak, E.I. Gladyshevskii, P.I. Krypyakevich, Inorg. Mater. USSR, 2, 1861-64 (1966),
- [2] J.K. Yakinthos, P.F. Ikonomou, Solid State Commun., 34, 777 (1980),
- [3] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for crystal structure refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.

A-59

SINGLE CRYSTAL STRUCTURE INVESTIGATION OF Er₅Si₃ AND TmGe₂

<u>Joanna Kończyk¹</u>, Bernard Marciniak¹, Volodymyr Pavlyuk¹, Zinovya Shpyrka² Oksana Bodak^{1,2}

 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: j.konczyk@ajd.czest.pl

During systematic study of the intermetallic compounds containant rare earth and silicon or germanium we obtained two binary compounds $- \text{Er}_5\text{Si}_3$ and TmGe_2 . The crystal structure of Er_5Si_3 -compound was previously determined by the X-ray powder method [1] and neutron diffraction [2]. The TmGe_2 -compound was firstly reported in paper [3], but the crystal structure was also found by powder method.

This work presents the results of X-ray investigation for single crystals of Er_5Si_3 and $TmGe_2$ compounds, which were extracted from the samples of compositions $Er_{63}Co_9Si_{28}$ and $Tm_{34}Ge_{66}$, respectively. Single crystal X-ray diffraction intensities for above compounds were collected on a Xcalibur diffractometer and the crystal structures were determined and refined using the SHELX package. Experimental and crystallographic data for investigated compounds are listed in the table given below.

Compound	Er ₅ Si ₃	TmGe ₂
Structure type	Mn ₅ Si ₃	ZrSi ₂
Space group	P 6 ₃ /mcm	C mcm
Pearson symbol	hP16	oC12
Lattice parameters, Å	a = 8.246(4) c = 6.187(3)	a = 4.019(3) b = 15.767(6) c = 3.8759(13)
Theta range for data collection	4.94 to 25.22 °	5.17 to 26.57 °
Reflections collected / unique	1812 / 139 [R(int) = 0.0510]	677/165 [R(int) = 0.0432]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	139 / 0 / 12	165 / 0 / 14
Goodness-of-fit on F ²	1.407	1.199
Final R indices [I>2sigma(I)]	$R_1 = 0.0262, wR_2 = 0.0592$	$R_1 = 0.0502, wR_2 = 0.1385$
Largest diff. peak and hole	$0.374 \text{ and } -1.254 \text{ e. } \text{\AA}^{-3}$	7.505 and -3.158 e. $Å^{-3}$

References:

[1] E.I. Gladyshevskii, Inorg. Mater. USSR, 1, 797-801 (1965)

[2] I.P. Semitelou, J.K. Yakinthos, E. Roudaut, J. Phys Chem. Solids, 56, 891-94 (1995)

[3] M. Francois, G. Venturini, B. Malaman, B. Roques, J. Less-Common Metals, 160, 197-213 (1990)

KONTROLA RENTGENOGRAFICZNA (XRD) SKŁADU FAZOWEGO PRODUKTÓW PRZERÓBKI ZUŻYTYCH BATERII WODORKOWYCH TYPU Ni-MH

Jerzy Kowalczyk*, 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

Baterie (akumulatory) wodorkowe typu Ni-MH, ze względu na wysoką pojemność prądową i bezpieczeństwo użytkowania, są powszechnie stosowane w przenośnych urządzeniach elektronicznych od lat 90-tych XX wieku [1]. Aktualnie około 50% baterii niskogabarytowych na rynku to baterie wodorkowe (około 30% - baterie litowe, do 20% niklowo-kadmowe) [2].

Przy rozważaniu znaczenia recyklingu baterii wodorkowych i odzysku cennych składników metalicznych należy mieć na uwadze pojawienie się samochodów o napędzie hybrydowym (spalinowo – elektrycznym), np. w Toyocie-Prius znajduje się około 15 kg lantanowców w różnych napędach elektrycznych i około 20 kg miszmetalu w akumulatorach wodorkowych.

Baterie wodorkowe Ni-MH wykorzystują następujące materiały elektrodowe:

- 1. Elektroda dodatnia (anoda) to osadzony na niklowym podłożu wodorotlenek i tlenek niklu (zawierający niewielką ilość kobaltu).
- 2. Elektroda ujemna (katoda) to osadzony na perforowanym stalowym podłożu stop metali (typu AB2 lub AB5) absorbujących wodór.

Materiały typu AB2 to stopy niklu z magnezem, tytanem, manganem itp., a materiały typu AB5 to stopy niklu z lantanowcami (najczęściej miszmetalem – Mm) i niewielką ilością kobaltu [3,4].

Ze względu na ochronę środowiska i celowość odzysku cennych metali (nikiel, lantanowce, kobalt) w większości krajów zbiera się i utylizuje zużyte baterie wodorkowe [2,4]. W Polsce prace nad gromadzeniem niskogabarytowych baterii wodorkowych i ich utylizacją dopiero się rozpoczynają.

Jednym z podstawowych zagadnień analizy fizykochemicznej stosowanej w procesie utylizacji baterii wodorkowych jest analiza fazowa półproduktów otrzymywanych po etapie mechanicznego demontażu baterii [4]. Otrzymane półprodukty to: żelazne obudowy baterii, anody [Ni-Ni(OH)₂], katody [Fe-stop AB2 lub Fe-stop AB5]. Zanalizowanie i określenie składu fazowego tych półproduktów może być wykonane metodami "mokrej" analizy chemicznej bądź szybszą analizą rentgenograficzną. (XRD).

Na rysunku przedstawione są widma rentgenograficzne przykładowych próbek otrzymanych przez autorów w procesie utylizacji baterii wodorkowych z wynikami wstępnej analizy fazowej (anoda – diagram u górny, katoda – diagram u dołu. W składzie anody stwierdzono obecność Ni i Ni(OH)₂, a duża szerokość linii dyfrakcyjnych wskazuje na znaczne rozdrobnienie tych składników. W składzie katody stwierdzono: nikiel, żelazo, lantan i lantanowce oraz ich tlenki co wskazuje iż do budowy katody użyto osnowy żelaznej z naniesionym stopem typu AB5.

A-60



Otrzymane wyniki potwierdzają celowość użycia metod rentgenografii proszkowej do wstępnej analizy fazowej półproduktów otrzymywanych w procesie utylizacji zużytych baterii wodorkowych typu Ni-MH. Oczywiście, analizy fazowe wykonywane metodami rentgenografii proszkowej będą przydatne i w dalszych etapach przeróbki zużytych baterii małogabarytowych, aż do wytworzenia czystych produktów finalnych tj. związków, stopów lub czystych cennych metali zawartych w utylizowanych bateriach.

- [1] T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, H. Ishikawa, and I. Uehara, J. Alloys Comp., 192 (1993) 155
- [2] A. M. Bernardes, D.C.R. Espinosa, J.A.S. Tenorio, J. Power Sources, 130 (2004) 291
- [3] E. Jankowska, M. Makowiecka, M. Jurczyk, J. Alloys Comp., 404-406 (2005) 691
- [4] Junmin Nan, Dongmel Han, Minie Yang, and Ming Cui, J. Electrochem.Soc., 153 (2006) A101

A-61

DOPASOWANIE STRUKTURY ATOMOWEJ DEKAGONALNEGO KWAZIKRYSZTAŁU Al-Ni-Co

Bartłomiej Kozakowski, Janusz Wolny

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH Kraków

Dekagonalne kwazikryształy zbudowane są z periodycznie ułożonych warstw atomów, w obrębie których atomy położone są w sposób nieperiodyczny. Tego typu struktury opisywane są za pomocą klasterów [1], pięciowymiarowej komórki elementarnej [2] lub przy użyciu metod statystycznych [3]. Prezentowana praca oparta jest na metodzie tak zwanej średniej komórki elementarnej. Drugą niezwykłą cechą badanych układów atomowych jest widmo dyfrakcyjne, które pomimo braku periodyczności budowy atomowej charakteryzuje się obecnością ostrych, braggowskich pików, o zabronionej symetrii pięciokrotnej.

Idealną strukturą dekagonalną jest układ Penrose'a, który zbudowany jest z wypełniających całą płaszczyznę małych i dużych rombów. Można pokazać, że statystyczny rozkład położeń atomów wewnątrz struktury Penrose'a ma symetrię pięciokrotną. Podział Penrose'a na romby, a następnie wyodrębnienie pojedynczych atomów dekorujących prowadzi do trójkątnych rozkładów, które opisują prawdopodobieństwo znalezienia w przestrzeni dowolnego atomu. Odpowiednio złożone ze sobą rozkłady dla wszystkich atomów budujących Penrose'a odtwarzają idealną strukturę tego układu. Przesuwanie atomów względem ich położeń pierwotnych, dodawanie nowych atomów, wprowadzenie prawdopodobieństwa obsadzeń węzłów, w końcu dodanie czynników atomowych oraz innych poprawek, dają możliwość odtworzenia dowolnej struktury dekagonalnej.

Prezentowane podejście pozwala na obliczenie czynnika strukturalnego [4], który jest sparametryzowany wieloma wielkościami wymienionym powyżej, co umożliwia dopasowanie dowolnej struktury dekagonalnej do zmierzonego widma dyfrakcyjnego. Przewaga metody statystycznej nad pozostałymi leży w jej elastyczności. Z łatwością można w niej uwzględnić wszystkie czynniki fizyczne wpływające na strukturę. W przypadku metody wielowymiarowej jest to niemożliwe. Klastery także narzucają liczne ograniczenia.

Procedura dopasowania struktury, bazująca na metodzie najmniejszych kwadratów, rozpoczyna się od analizy Pattersona i ustalenia położeń ciężkich atomów – są to początkowe położenia, które wprowadza się do czynnika strukturalnego. Położenia atomów lekkich ograniczone są najbliższymi odległościami oraz składem chemicznym. Dla tak przygotowanego układu wykonuje się procedurę minimalizującą. Gdy w znalezionym minimum błąd dopasowania jest ciągle za duży, dokłada się nowe atomy, przesuwa już wprowadzone (procedura Monte Carlo ułatwia ustalenie okolic globalnego minimum), wprowadza się nowe płaszczyzny atomów, lub pozwala się atomom przeskakiwać w pozycje symetryczne, początkowo nieobsadzone (są to tzw. fazony).

Widmo dyfrakcyjne badanego $Al_{72}Ni_{20}Co_8$ to zbiór 449 niezależnych pików zmierzonych na czterokołowym dyfraktometrze Enraf-Nonius CAD-4 (λ =0.7107 Å) [5]. Opisana procedura minimalizująca doprowadziła do ustalania możliwych położeń atomów oraz prawdopodobieństw obsadzeń węzłów z akceptowalnie niską wartością parametru *R*. Wyniki zostały porównane z innymi obliczeniami strukturalnymi dla $Al_{72}Ni_{20}Co_8$ [6].

- [1] P. Gummelt, Geometriae Dedicata 62 1 (1996).
- [2] N.G. de Bruijn, Proc. K. Ned. Akad. Wet. Ser. A 43 39 (1981).
- [3] J. Wolny, Philosophical Magazine A 77 395 (1998).
- [4] B.Kozakowski, J.Wolny, Phil. Mag. Vol.86, Nos. 3-5, 549-553
- [5] H. Takakura; A.Yamamoto; A.P.Tsai; Acta Cryst. A57, 576-585 (2001)
- [6] B.Kozakowski, J. Wolny, A. Takakura: "Physical-space refinement of a decagonal quasicrystal" preprint

STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE ZnCr_{2-x}Al_xSe₄ SINGLE CRYSTALS

E. Malicka,^a A. Waśkowska,^b D. Kaczorowski^b, T. Mydlarz^c

^a Chemistry Department, University of Silesia, ul Szkolna 9, 40-007 Katowice, Poland ^b Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P. O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland ^cInternational Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures, 53-529 Wrocław, Poland

Single crystals of the spinel solid solutions, $ZnCr_{2-x}Al_xSe_4$ with x = 0.15 and 0.23, were grown and studied by X-ray diffraction and macroscopic magnetic measurements. The solubility of Al^{3+} ions in the parent $ZnCr_2Se_4$ is very limited and only weakly substituted single crystals can be obtained. The spinel structure is hardly modified by this admixture and normal cation distribution is preserved. Nonmagnetic Al³⁺ ions accommodate octahedral sites diluting magnetic sublattice of the Cr^{3+} ions. This leads to the structure where the Cr-rich domains are separated by randomly distributed Al-rich micro-regions. The shape of the temperature dependencies of the molar susceptibility, measured in a field of 0.1 T, indicates that the antiferromagnetic couplings dominate the long-range interactions between the magnetic moments localized on Cr³⁺. A positive value of the paramagnetic Curie-Weiss temperature θ_p suggests the presence of the ferromagnetic correlations within the domains. The effective magnetic moments are compatible with Cr^{3+} ions, similarly as in the parent ZnCr₂Se₄. The differences between the ZFC and FC dc susceptibility reveal that the local environment and the lattice frustration due to the domain structure influence the competition between the magnetic interactions. The irreversibility between ZFC and FC behaviour is indicative of a spinglass (SG) state with magnetic anisotropy and this effect was not observed in the pure ZnCr₂Se₄. The saturation magnetic moments, measured in strong magnetic fields and calculated per one Cr atom, appear to be strongly affected by the Al-substitution. Their rapid suppression with rising Al-content is considered to originate from the SG-like frustration.

BADANIA DEFEKTÓW W RDZENIU KRYSZTAŁÓW PSEUDOPEROWSKITÓW SrLaGaO₄

A. Malinowska^{1,2}, Maria Lefeld-Sosnowska³, Anna Pajączkowska² i Andrzej Kłos²

¹ Wydział Fizyki, Politechnika Warszawska, Koszykowa 75, 00-662 Warszawa ²Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Wólczyńska 133, 00-919 Warszawa, ³Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Warszawski, Hoża 69, 00-681 Warszawa

Kryształy pseudoperowskitów o ogólnym wzorze ABCO₄ wzbudziły duże zainteresowanie ze względu na możliwość ich zastosowania jako monokrystaliczne podłoża dla warstw epitaksjalnych wysoko-temperaturowych nadprzewodników.

Kryształy strontowo-lantanowych gallatów SrLaGaO₄ (SLG) wyhodowane zostały metodą Czochralskiego w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Własności SLG silnie zależą od warunków ich wzrostu. Kryształy dobrej jakości krystalizują w kierunku [100]. Ze względu na zastosowanie dużo korzystniejszy kierunek wrostu byłby [001], jednakże taki proces stwarza znaczne trudności. Możliwy jest on jedynie w atmosferze N₂ zawierającej dodatek O₂ i to w ilości co najmniej 40 ppm. Kryształy otrzymane w takich warunkach zawierają jednak znaczne ilości defektów sieci krystalicznej. Ujawnienie tych defektów oraz zrozumienie ich natury i mechanizmów powstawania mogłoby w pewnym stopniu wpłynąc na wyjaśnienie zależności między warunkami krystalizacji a jakością ich struktury krystalicznej.

Badania realnej struktury kryształów SLG były prowadzone metodą dyfrakcyjnej topografii rentgenowskiej odbiciowej i transmisyjnej oraz przy pomocy mikroskopu optycznego.

Badane kryształy otrzymano w atmosferze N_2 z dodatkiem 1.7×10^3 i 7.5×10^3 ppm O₂. Próbki wycięto prostopadle do kierunku [001] będącego kierunkiem osi wzrostu kryształu, z części bliskiej zarodka oraz bliskiej końca kryształu,.

Topografie obu próbek ujawniają część centralną – rdzeń wyraźnie odgraniczoną od jej obrzeża, otaczającego rdzeń. Część zewnętrzna, otaczająca rdzeń charakteryzuje się dużą ilością defektów, zaś rdzeń wykazuje dużo lepszą strukturę (Rys. 1-2).

Obserwowane na topografiach kontrasty dyfrakcyjne w rdzeniu kryształu tworzą sieć linii, składających się z drobnych kontrastów punktowych. Linie te ułożone są w kierunkach <110> i <100>. Na topografiach projekcyjnych transmisyjnych kontrasty są białe z czarnymi brzegami zaś na topografiach odbiciowych – czarne lub czarno-białe. Kontrasty dyfrakcyjne nie znikają na topografiach otrzymanych dla płaszczyzn należących do różnych pasów krystalograficznych, dlatego też prawdopodobnie nie są związane z dyslokacjami.

Dodatkowe informacje na temat badanych defektów zostały uzyskane na podstawie zdjęć z mikroskopu optycznego, na których widoczne są układające się w szeregi kontrasty w kształcie litery V. Układ tych kontrastów bardzo dobrze odpowiada temu, co widać na topografiach rentgenowskich. Wydaje się, że jest to obraz defektów biegnących przez całą grubość próbki, ponieważ obraz widoczny jest zarówno przy górnej jak i przy dolnej powierzchni.

Natura ujawnionych defektów nie jest jeszcze określona. Z dotychczasowych badań można jednak przypuszczać, że są to wydłużone obszary (w kształcie "pałeczek") powstające na skutek zaburzeń procesu krystalizacji tzw. "solute trails", układające się

w ścianki leżące wzdłuż płaszczyzn poślizgu struktury tetragonalnej. Przecięcia tych ścianek z płaszczyzną (001) próbki są ułożone w kierunkach <110> i <100>.



Rys. 1. a) Projekcyjna transmisyjna topografia kryształu SLG, refleks 110, b) powiększenie obrazu rdzenia.



Rys. 2. Zdjęcie z mikroskopu optycznego; powiększony obraz fragmentu środkowej cześci rdzenia (obraz obrócony o 45° w stosunku do topografii).

- [1] Pajączkowska, A. Gloubokov, Progress in Crystal Growth and Characterisation, 36 (1998) 123.
- [2] Pajączkowska, A. Kłos, D. Kasprowicz, M. Drozdowski, J. Cryst. Growth, 198/199 (1999) 440.
- [3] Malinowska, M. Lefeld-Sosnowska, A. Pajączkowska and A. Kłos, *J. Cystal Growth* **290** (2006), 149.
- [4] W.Wieteska, W. Wierzchowski, W. Graeff, M. Lefeld-Sosnowska, A. Pajączkowska, E. Wierzbicka and A. Malinowska, *J. Alloys and Comp.* **401** (2005) 75.

HIGH-PRESSURE DIFFRACTION STUDY OF La_{1-x}Sr_xCoO_{3-y}

<u>W. Paszkowicz</u>¹*, R. Minikayev¹, J. Piętosa¹, P. Piszora², Y. Cerenius³, S. Carlson³, S. Kolesnik⁴, M. Majjiga⁴, and B. Dabrowski⁴

 ¹Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warsaw, Poland
²Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Grunwaldzka 6, Poznań, 60-780, Poland
³MAX-Lab, Lund University, P.O. Box 118, SE-22100 Lund
⁴Physics Department, Northern Illinois University, De Kalb, IL 60115 USA

 $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ solid solution oxides crystallise in perovskite-type ABO₃ structures with a lanthanide ion (e.g. La^{3+}) or an alkaline earth ion (e.g. Sr^{2+}) at the A site and with a cobalt ion at the B site. These oxides with 0 < x < 0.5 and fully stoichiometric oxygen content have been subjected to many studies because of their unique physical properties. The oxygen vacancies influence the structural, electrical and magnetic properties of these materials. In particular, the valency of cobalt atoms is tuned by Sr substitution at A sites, x, as well as by excess from oxygen stoichiometry, δ . It has been reported that the δ value influences the magnetic and transport properties of Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3- δ}. The crystal structure of $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ depends on the kind and substitution amount of the lanthanide ion [1,2]. At ambient conditions, the $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ compound crystallises in *R*-3*c* space group up to x = 0.5, and *Pm*-3*m* for *x* from 0.6 to 0.8 [3]. The crystal structure may depend on the oxygen content. James et al. [1,2] have detected, using electron and neutron diffraction techniques, that the samples with x =0.6 and 0.8 exhibit a weak oxygen-vacancy-based tetragonal (14mmm) superstructure with doubled c parameter. Recently it has been shown that for highly Sr-substituted $La_{0.33}Sr_{0.67}CoO_{3-\delta}$ with oxygen vacancies (0 < δ < 0.5) three structure types are observed depending on the δ value [4]. The structural behaviour under pressure has been studied for La_{0.82}Sr_{0.18}CoO₃, only [5].

In this study, the pressure dependence of lattice parameters is determined *in situ* by X-ray diffraction at a high-pressure (HP) dedicated synchrotron beamline for two $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-y}$ samples differing by oxygen content. Phase analysis was performed using a laboratory X'Pert PRO MPD ALPHA1 powder diffractometer [6]. The HP studies were carried out in the pressure interval of 0 - 10 GPa at I711 beamline (MAXlab, Lund) using a membrane-driven diamond-anvil cell. Measurements were done using the angle-dispersive mode. The wavelength was fixed at 0.91 Å. Silicone oil was used as pressure transmitting medium. The lattice constant dependence on pressure and the compressibility of the studied samples will be discussed and compared with literature data of related perovskite materials.

References:

- [1] M. James, D. Cassidy, D.J. Goossens, R.L. Withers, J. Solid State Chem. 177 (2004) 1886.
- [2] M. James, T. Tedesco, D.J. Cassidy, R.L. Withers, Mater. Res. Bull. 40 (2005) 990.
- [3] R.H.E. van Doorn, A.J. Burgraaf, Solid State Ionics 128 (2000) 65.
- [4] S. Kolesnik, B. Dabrowski, J. Mais, M. Majjiga, A. Baszczuk, unpublished.
- [5] R. Lengsdorf, M. Ait-Tahar, S.S. Saxena, M. Ellerby, D.I. Khomskii, H. Micklitz, T. Lorenz,
- M.M. Abd-Elmeguid, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 140403.
- [6] W. Paszkowicz, Nucl. Instrum. Meth. A 551 (2005) 162.

PLAKATY – SESJA B POSTERS – SESSION B

STRUKTURA KRYSTALICZNA (C₁₅H₁₂N₃)[ReO₄]

Andrzej Kochel

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

Związek $(C_{15}H_{12}N_3)ReO_4$ otrzymano na drodze syntezy z $(NH_4)_2ReI_6$ z terpyridyną w roztworze wodnym. Krystalizuje on w układzie trójskośnym, grupie Pī o parametrach komórki elementarnej a=6.112(4), b=10.796(2), c=11.806(2) Å, α =76.18(3), β =87.12(3), γ =74.16(3) °, Z=2, V=727.7(5) Å³. W strukturze obserwowane są wiązania wodorowe typy C-H...O, N-H...O i wewnątrz cząsteczkowe N-H...N. Długość wiązania Re-O mieści się w zakresie od 1.715(8) do 1.728(7) A.

W krysztale w kierunkach [100] i [010] można wyróżnić układ warstwowy. Jedną z warstw tworzą kationy terpirydyny drugą natomiast aniony ReO_4^- .



Fig 1. Upakowanie w krysztale dla $(C_{15}H_{12}N_3)ReO_{A}$ Rzut wzdłuż kierunku [100].

STRUKTURA KRYSTALICZNA 3,4-DI-O-ACETYLO-1,2-DIDEOKSY-D-ARABINO-HEKS--1-ENOPIRANURONIANU METYLU – PREKURSORA POCHODNYCH KWASU D-GLUKURONOWEGO

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

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

Glikal to zwyczajowa nazwa cukru, który posiada wiązanie podwójne pomiędzy pierwszym i drugim atomem węgla pierścienia piranozowego bądź furanozowego. Z uwagi na fakt, że to podwójne wiązanie zlokalizowane jest przy anomerycznym atomie węgla, glikale są powszechnie stosowanymi substratami w syntezie 2-deoksyglikozydów [1], 2-amino-2-deoksyglikozydów [2] i innych biologicznie ważnych połączeń cukrowych [3].

Zsyntezowano i poddano analizie rentgenostrukturalnej 3,4-di-*O*-acetylo-1,2-dideoksy-D-*arabino*-heks-1-enopiranuronian metylu – glikal, pochodzący od kwasu D-glukuronowego (Schemat 1). Kwas D-glukuronowy jest często spotykanym w organizmach żywych elementem strukturalnym oligocukrów [4]. Otrzymanie glikozydów kwasu D-glukuronowego jest zadaniem trudnym. Glikal, którego struktura krystaliczna jest prezentowana, jest niezmiernie użytecznym związkiem wyjściowym do syntez różnych pochodnych kwasu D-glukuronowego.



a: 1) NaOH / CH₃OH; 2) Ac₂O / pirydyna; b: HBr / AcOH; c: Zn / AcOH;

Schemat 1. Synteza 3,4-di-O-acetylo-1,2-dideoksy-D-arabino-heks-1-enopiranuronianu metylu.

B-2



Badania finansowane przez Komitet Badań Naukowych w ramach grantu BW / 8000-5-0297-6.

- [1] C. H. Marzabadi, R. W. Franck, *Tetrahedron* 2000, 56, 8385-8417.
- [2] J. Banoub, P. Boullanger, D. Lafont, Chem. Rev. 1992, 92, 1167-1195.
- [3] S. J. Danishefsky, M.T. Bilodeau, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996, 35, 1380-1419.
- [4] J. Lehmann, *Carbohydrates Structure and Biology*, Thieme: Stuttgart, **1998**, 199.

BISSULFONAMIDY POCHODNE BORNAN-2-ONU

Anna Kozakiewicz, Krzysztof Korol, Andrzej Wojtczak

Pracownia Krystalochemii, Wydział Chemii, UMK Toruń

Sulfonamidy wykazują różnorodną aktywność biologiczną. Ich bakteriostatyczne działanie opiera się na wypieraniu kwasu p-aminobenzoesowego z kwasu foliowego, a w konsekwencji na hamowaniu syntezy kwasów nukleinowych bakterii gramdodatnich. Sulfonamidy wykorzystuje się jako inhibitory anhydrazy węglanowej sterującej wieloma procesami biologicznymi - transportem dwutlenku węgla w procesie oddychania, uczestniczącej w procesach biosyntetycznych, m.in. glukogenezie, lipogenezie i ureagenezie. Sulfonamidy są także badane jako czynniki antynowotworowe działające w fazie G1 cyklu rozwojowego komórki. Chiralne ligandy sulfonamidowe pochodne kamfory w kompleksach z Zn(II) i Ti(IV) zaczęto badać jako kontrolujace asymetrycznej cykloaddycji Diesla-Aldera czvnniki W [1], cvklopropanowaniu allilowych alkoholi [2], czy asymetrycznej syntezie alkoholi z aldehydów i ketonów.



Przeprowadzono badania strukturalne serii bissulfonamidów pochodnych bornan-2-onu z mostkiem $R = C_2$ do C_4 lub pierścieniem piperazynowym. Określono konformację fragmentu sulfonamidowego. Kąty torsyjne C1-C10-S-N i C2-C1-C10-S dla wszystkich badanych sulfonamidów przyjmują wartości odpowiadające konformacji trans lub ±gauche. Pożądana dla aktywności katalitycznej dwukleszczowa koordynacja badanych sulfonamidów przez atomy N i O grupy karbonylowej może zostać osiągnięta tylko przy wystąpieniu wewnątrzcząsteczkowych naprężeń. Opisywane są również kompleksy Ti(IV) z czterokleszczowymi ligandami bissulfonamidowymi [3]. Struktura bissulfonamidu z liniowym mostkiem C_4 wykazuje konformację optymalną dla czterokleszczowej koordynacji jonu metalu poprzez atom azotu i atom tlenu przyłączony do ugrupowania nonbornanowego w pozycji C(2). Konfiguracja stosowanych ligandów determinuje chiralność produktów katalizowanych reakcji. Najbardziej prawdopodobna koordynacja przez grupę aminową i atom tlenu grupy sulfonowej powoduje znaczną odległość centrów chiralnych liganda od centrum reakcji.

- [1] S. Rajaram and M. S. Sigman, Org. Lett., 2005, vol. 7, no. 24, 5473-5475.
- [2] S. E. Denmark and S. P. O'Connor, J. Org. Chem., 1997, vol. 62, 3390-3401.
- [3] Ch.-D. Hwang and B.-J. Uang, Tetrahedron: Asymmetry, 1998, vol. 9, 3979–3984.

ASOCJACJA CZĄSTECZEK POCHODNYCH AMINOPIRAZOLU

Anna E. Kozioł, Izabela Dybała

Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, UMCS, 20-31 Lublin

Anna Kusakiewicz-Dawid, Barbara Rzeszotarska

Katedra Chemii Organicznej, Instytut Chemii, Uniwersytet Opolski, 45-052 Opole

Badano wpływ grup funkcyjnych na strukturę cząsteczek zawierających pierścień pirazolu, a także na sposób niekowalencyjnych oddziaływań wewnątrzi międzycząsteczkowych w fazie stałej. Zależnie od miejsca i sposobu podstawienia atomy tlenu grup karbonylowych mogą tworzyć:



a) wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe N–H...O, które dominując ograniczają swobodę konformacyjną cząsteczki (kryształy I i II),

b) międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N–H...O, dodatkowo stabilizujące centralną część agregatu cząsteczek (kryształ III).

W krysztale **III** trzy cząsteczki z asymetrycznej części komórki (Z' = 3) tworzą trimery za pomocą wiązania N–H...N pomiędzy pierścieniami pirazolu. Stwarza to możliwość rezonansowego przeniesienia protonów między atomami N1 i N2; obserwowane odległości N...N są w przedziale 2.856 – 2.908 Å.

Podobne cykliczne asocjaty (symetryczne i niesymetryczne trimery i tetramery) znaleziono dla innych pochodnych N*H*-pirazoli [1].

Literatura:

[1] C. Foces-Foces, O. Hager, N. Jagerovic, M.L. Jimeno, J. Elguero; Chem. Eur. J. 3 (1997) 121.

CHIRALNOŚĆ W WYBRANYCH STRUKTURACH ADDUKTÓW MOCZNIKA

Anna Krawczuk, Katarzyna Stadnicka

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Addukty mocznika stanowią ogromne bogactwo związków, powszechnie używanych do projektowania faz krystalicznych o własnościach chiralnych i/lub polarnych. Spośród tej grupy związków wybrano dwa o niecentrosymetrycznej strukturze krystalicznej, których dwuosiowe kryształy wykazują potencjalną aktywność optyczną i/lub nieliniowe właściwości optyczne. Struktura (1) to addukt kwasu jabłkowego i mocznika, S-(-)-C₄H₆O₅·(NH₂)₂CO, *P* 2₁, a=6.8074(6), b=6.9408(6), c=9.044(1) Å, β =94.730(4)°, V=425.86(7), D_X=1.514 Mg/m³, Z=2, μ (MoK α)=0.14 mm⁻¹, R1=0.0366 dla 1536 F²>2 σ (F²), wR2=0.0972 dla 1732 symetrycznie niezależnych refleksów, S=0.938. Struktura (2) to monohydrat siarczanu heksakismocznikcynku(II), Zn([(NH₂)₂CO]₆SO₄·H₂O, *P* ca2₁, a=15.1093(1), b=7.2216(2), c=20.0902(2) Å, V=2192.11(7), D_X=1.636 Mg/m³, Z=4, μ (MoK α)=1.29mm⁻¹, R1=0.0405 dla 7557 F²>2 σ (F²), wR2=0.1070 dla 8170 symetrycznie niezależnych refleksów, S=1.043. Struktura kryształów (2) została już wcześniej opisana przez Zhou Zhongyuan *et al.* [1], ale bez interpretacji struktury pod kątem identyfikacji chiralnych kierunków.

Dokonano analizy struktur (1) i (2) pod względem obecności strukturalnych helis, które mogłyby wskazywać kierunki wykazujące skręcalność optyczną. Takie helisy powinny być utworzone przez atomy wykazujące wysoką polaryzowalność, w tym przypadku atomy tlenu i azotu [2]. W strukturze (1) zidentyfikowano dwie helisy strukturalne. Pierwsza biegnąca wzdłuż kierunku **b** oparta jest na trzech atomach tlenu pochodzących od kwasu jabłkowego, powtarzanych przez oś 2_1 i powiązanych międzycząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi typu O–H…O. Druga helisa skierowana jest wzdłuż **c** i bazuje na pięciu rodzajach atomów: trzech atomach tlenu kwasu jabłkowego oraz po jednym atomie tlenu i azotu cząsteczki mocznika. Helisa zawiera dwa międzycząsteczkowe wiązania wodorowe typu O–H…O i N–H…O, jeden między- (O…O) i dwa wewnątrzcząsteczkowe (O…O, N…O) kontakty.

Podobna sytuacja ma miejsce w strukturze (2), gdzie helisy zbudowane z polaryzowalnych atomów biegną wzdłuż kierunków [110] i [-110] o periodzie powtarzalności 16.746 Å i są utworzone przez pięć międzycząsteczkowych wiązań wodorowych oraz kilka kontaktów O…O, N…O i N…N, a powiązane płaszczyzną zwierciadlaną wykazują przeciwną chiralność.

^[1] Zhou Zhongyuan, Hu Guozhi, Tang Jinhuai, Yu Kaibei, Jiang Guoji (1986). Huaxue Xuebao (Chin) (Acta Chim. Sinica). **44**, 1045 (acc. CSD, FAXKOE).

^[2] A.M. Glazer, K. Stadnicka (1986). J. Appl. Cryst. 19, 108.A

(Et₄N)[Cd(S₂NEt₂)₂I] ORAZ (Bu₄N)₂[CdBr₄]·2C₇H₈ NOWE ZWIĄZKI KADMU(II) O KOMPLEKSOWYM ANIONIE

Anna Kropidłowska, Jarosław Chojnacki i Barbara Becker

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

Znanych jest wiele układów kompleksowych, zawierających wiązanie Cd-S [1]. Wśród nich znajdują się m.in. związki, w których atomy kadmu połączone są mostkami siarczkowymi, układy z ligandami monodentnymi oraz kleszczowymi. Z tego też względu, w celu opracowania metody syntezy kompleksów o mieszanych ligandach S-donorowych, jako substrat wytypowano związek kadmu [Cd{SSi(OBu^t)₃}₂]₂ [2], zaś sole kwasów N,N-dietyloditiokarbaminowego oraz N,N-tetrametylenoditiokarbaminowego miały posłużyć za dodatkowe ligandy. W celu opracowania odpowiedniego układu reakcyjnego przeprowadzono szereg syntez, w wyniku których udało się nie tylko otrzymać pożądane produkty reakcji [3], ale także wyodrębnić zupełnie nowe związki, już nie zawierające wyjściowego liganda silanotiolanowego. Jednym z nich był bis-(N,N-dietyloditiokarbaminiano- $\kappa^2 S, S'$)jodokadmian tetraetyloamoniowy (1) [4], krystalizujący w układzie rombowym, w grupie przestrzennej *Pnma*. Związek ten posiada kompleksowy anion [Cd(S₂NEt₂)₂I]⁻, w którym do centralnego atomu Cd przykoordynowane są dwa kleszczowe ligandy ditiokarbaminianowe oraz atom jodu, Atomy Cd1, I1, N2 usytuowane są na płaszczyźnie symetrii.

w stronę atomu jodu, w pozycji apikalnej. W przypadku omawianego parametr układu τ opisujacy odchylenie układu od idealnej piramidy o podstawie kwadratowej $(\tau=0.0)$ do bipiramidy trygonalnej $(\tau = 1.0)$ sugeruje właśnie ten pierwszy przypadek (τ =0.0). Jest to o tyle interesujące, że w przypadku innych przedstawicieli grupy przyjmuje $[Cd(S_2NEt_2)_2X]^{-}$ on wartości – odpowiednio – 0.5 dla X=Cl, Br [5] oraz 0.27 dla X=NCS [6]. W przypadku tych związków otrzymano jednak kompleksy o kationie [PPh₄]⁺. Zmianę geometrii można zatem przypisać zamianie kationu znacznie na mniejszy $[NEt_4]^+$.



Rys. 1. $(Et_4N)[Cd(S_2NEt_2)_2I]$ (1). Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości rysunku. Elipsoidy drgań termicznych 30%.

Uzyskane wyniki legły u podstaw przeprowadzenia analogicznych prób syntetycznych przy użyciu soli amonowej N,N-tetrametylenoditiokarbaminokwasu W wyniku reakcji wykonanej wego. W mieszaninie toluen/propanol-2, po upływie miesiąca, udało się wyizolować kryształy bezbarwne pokroju 0 ośmiościanów foremnych (2). Rozwiązanie udokładnienie struktury związku wykazało, tetrabromokadmian że jest to tetrabutyloamoniowy będący solwatem toluenowym (Rys. 2.) [7]. Układy zawierajace jako anion reszte tetrabromokadmianową [8-12] są co prawda znane, jednakże związek z kationem

 $[Bu_4N]^+$ nie był dotychczas opisany. W kompleksowym anionie atom kadmu jest koordynowany przez cztery jony bromkowe tak, że cały układ przyjmuje kształt tetraedru z wszystkimi kątami Br-Cd-Br równymi 109.8°. Długość wiązania Cd-Br wynosząca



Rys. 2. $(Bu_4N)_2[CdBr_4]\cdot 2C_7H_8$ (2). Atomy wodoru oraz cząsteczki rozpuszczalnika pominięto dla przejrzystości rysunku. Elipsoidy drgań termicznych 50%.

2.591Å jest typowa dla układów zawierających jako anion [CdBr₄]²⁻.



Trudno jednoznacznie określić, jaki układ traci podstawniki S-donorowe na rzecz jonów Br⁻ czy Γ. Najprawdopodobniej reakcji ulega kompleks zawierający zarówno ligandy silanotiolanowe jak i ditiokarbaminianowe. Potwierdzenie tej hipotezy wymaga jednak przeprowadzenia dodatkowych badań mających na celu zbadanie warunków, w jakich może zajść wymiana ligandów.

Rys. 3. Widok (wzdłuż osi c) na komórkę elementarną kompleksu (**2**). Dla przejrzystości pominięto cząsteczki rozpuszczalnika.

- [1] Cambridge Structural Database (CSC) ver.5.27, aktualizacja 01.05.2006.
- [2] W. Wojnowski, B. Becker, L. Walz, K. Peters, E.-M. Peters, H.G.von Schnering, *Polyhedron*, 11 (1992) 607-612.
- [3] A.Kropidłowska, J. Chojnacki, B. Becker, Chemické Listy, wysłane.
- [4] A.Kropidłowska, J. Chojnacki, B.Becker, Acta Cryst. (2006) C62, m95-m97.
- [5] R. Baggio, M. T. Garland, M. Perec, Acta Cryst. (1996) C52, 823-826.
- [6] R. Baggio, A. Frigerio, E. B. Halac, D. Vega, M Perec, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1992) 549-554.
- [7] A.Kropidłowska, J. Chojnacki, B. Becker, Acta Cryst. (2006), E62, m457-m459.
- [8] D. J.Chesnut, R. C. Haushalter, J.Zubieta, Inorg. Chim. Acta, 292 (1999) 41.
- [9] M.Geselle, H.Fuess, Acta Cryst. (1994) C50, 1582-1585.
- [10] C. Hasselgren, P. A. W. Dean, M. L. Scudder, D. C. Craig, I. G. Dance, J.Chem.Soc., Dalton Trans., (1997) 2019-2028.
- [11] V.G.Krishnan, Shi-qi Dou, H.Paulus, A.Weiss, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 95 (1991) 1256-1264.
- [12] Hui Zhang, Liang Fang, Acta Cryst. (2005) E61, m101-m102.

GEOMETRYCZNE SKUTKI WIĄZAŃ WODOROWYCH W UWODNIONYCH CHLORKACH, POCHODNYCH IMIDAZOLU

Mirosława Królikowska

Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Pl. Skłodowskiej-Curie 2, 60-869 Poznań

Czwartorzędowe sole amoniowe stanowią grupę związków o szerokim spektrum możliwych zastosowań w wielu recepturach. Znane są takie ich właściwości jak: grzybobójcze, antyzbrylajace, antyelektrostatyczne. W ostatnich latach coraz częściej spotyka się doniesienia na temat ich zastosowań jako ciecze jonowe, czyli tzw.,,zielone rozpuszczalniki" [1]. Olbrzymia różnorodność wynikajaca zarówno z budowy jak i właściwości związków w tej grupie uzasadnia podjęcie badań. W prezentowanej pracy przedstawiony zostanie wpływ wiązań wodorowych na geometrię czasteczek w uwodnionych chlorkach, pochodnych imidazolu oraz ich aranżację przestrzenną w kryształach. We wszystkich prezentowanych układach przy azocie N1 w pierścieniu imidazolu występuje podstawnik cyklododecyloksymetylo, natomiast przy azocie N2 podstawnik alifatyczny o różnej długości łańcucha. W analizowanych układach stwierdzono obecność silnych wiazań wodorowych typu Ow-H..Cl, C-H...Cl. Wiązanie wodorowe pomiędzy anionem chloru i kwaśnym atomem wegla C1, znajdującym się pomiędzy atomami azotu w pierścieniu, powoduje uśrednienie długości wiazań N1-C1 oraz C1-N2. W tabeli 1 zestawiono długości wiązań w pierścieniu w analizowanych pochodnych: dodecc2- podstawnik alifatyczny -C2H5 [2], dodecc4 (-C4H9) [3], dodecc7 (-C7H15) [4], dodecc10 (-C10H21) [5] oraz dodecc14 (C14H29) [6].

Związek	N1 – C2	C2 - N2	N2 - C4	C4 - C3	C3 – N1
DODECC2	1.335(4)	1.312(5)	1.368(5)	1.333(6)	1.361(5)
DODECC4	1.316(4)	1.318(4)	1.372(4)	1.333(4)	1.372(4)
DODECC7	1.329(6)	1.342(6)	1.377(7)	1.358(8)	1.409(8)
DODECC10	1.327(3)	1.339(2)	1.381(3)	1.357(3)	1.387(2)
DODECC14	1.326(4)	1.341(4)	1.384(4)	1.335(5)	1.395(4)

Tab.1. Długości wiązań w pierścieniu imidazolu.

Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 1 najbardziej wyrównane są długości wiązań C-N w pochodnych DODECC4 i DODECC10. Jest to wynikiem udziału w wiązaniach wodorowych atomów wodorów przy wszystkich atomach węgla w pierścieniach. W związkach tych pierścienie imdazolu ułożone są równolegle do siebie oraz do osi b i tworzą kanały, w których znajdują się aniony chloru otoczone cząsteczkami wody. Podstawniki ułożone są naprzeciwlegle, na zewnątrz kanałów. Na rysunku 1 przedstawiono budowę cząsteczki dodecc4 oraz na rysunku 2 aranżację przestrzenną cząsteczek. **B-7**



Rys.1. Budowa cząsteczki DODECC4.

Rys. 2. Ułożenie cząsteczek wzdłuż osi b.

Wraz ze wzrostem długości łańcuch podstawnika alifatycznego obserwuje się coraz większe nieuporządkowanie atomów oraz zmianę wzajemnego ustawienia podstawników. W związku DODECC14 podstawniki ułożone są naprzemianlegle co powoduje zdecydowane zmiany w aranżacji przestrzennej cząsteczek. Ułożenie cząsteczek DODECC14 przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Ułożenie cząsteczek związku DODECC14, rzut wzdłuż osi a.

Obserwowane zmiany geometryczne będą korelowane ze zmianami innych właściwości, takich jak napięcie powierzchniowe w roztworach wodnych.

- [1] J. Pernak, .J.Feder-Kubis, Synthesis and properties of chiral ammonium-based ionic liquids, *Cem.Eur.J.*, **11** (2005) 4441-4449.
- [2] M.Królikowska, A.Skrzybczak, praca przyjęta na Kongres Technologii Chemiczej, Poznań, wrzesień 2006.
- [3] M.Królikowska, A.Skrzybczak, Z.Kristallogr. NCS, 221 (2006)
- [4],[5],[6], M.Królikowska, T.Lis, dane nie publikowane.

BADANIA STRUKTURALNE NOWYCH OKTAMOLIBDENIANÓW AMIN

Bartłomiej Gaweł¹, Michał Zięba¹, Alicja Rafalska-Łasocha¹, Wiesław Łasocha^{1,2}

¹Wydział Chemii UJ, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków ²Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni, PAN, ul. Niezapominajek 8, Kraków

Molibdeniany są ważną grupą połączeń z uwagi na ich zastosowanie w katalizie w szeregu reakcji o przemysłowym znaczeniu. W strukturach polimolibdenianów możemy znaleźć szereg anionów o różnej złożoności i wartościowości, stąd też są one interesującymi obiektami dla 'inżynierii krystalicznej'. W zależności od warunków reakcji (pH, stężenie, czas reakcji) możemy uzyskiwać formy w których atomy Mo są koordynowane przez 4, 6 lub 7 atomów tlenu. Polimolibdeniany mogą tworzyć izolowane aniony 'wyspowe' (1-, 2-, 6-, 7-, 8-, 36-molibdeniany), nieskończone struktury warstwowe (5- lub 7-molibdeniany) lub też nieskończone łańcuchy polimeryczne (2- lub 3-molibdeniany), usieciowane 3-wymiarowe struktury z układem mikroporowatych tuneli równoległych do osi z o zmiennym składzie i strukturze heksagonalnego tlenku molibdenu. Najbardziej popularnymi polimolibdenianami są β -oktamolibdeniany, utworzone z dwóch warstw oktaedrów MoO₆ połączonych krawędziami. W bazie CSD znajduje się 75 oktamolibdenianów.



W Zakładzie Krystalochemii i Krystalofizyki UJ od lat prowadzone są badania nad synteza, struktura i własnościami izopolimolibdenianów. W ostatnim okresie uzyskaliśmy dwa nowe oktamolibdeniany dla których przeprowadziliśmy analizy chemiczne oraz badania strukturalne. Oba związki uzyskane zostały w wyniku reakcji amin z wodnymi roztworami kwasu molibdenowego. W obu związkach występują izolowane aniony β-okta-

molibdenianowe $Mo_8O_{26}^{4}$ otoczone sprotonowanymi aminami, molekułami wody i sprotonowanymi molekułami wody. Oktamolibdenian 3-etylopirydyny krystalizuje w grupie przestrzennej P-1, parametry sieciowe: a,b,c, α , β , γ = 9.738(2), 10.601(2), 11.712(3) Å, 65.234(6), 65.268(7), 86.865(8)°, V=989.75 Å³, Z=1.

Jednowodny oktamolibdenian hydroksoniowo-trimetyloammoniowy: grupa przestrzenna P-1, a,b,c, α , β , γ = 8.298(3), 10.420(3), 11.041 (4) Å, 64.956(6), 71.871(6), 73.225(4) °, V=808.21 Å ³, R1=2.68%, wR2=7.98%. Rysunek przedstawia komórkę elementarną oktamolibdenianu trimetyloaminy.

SYNTEZA I SPEKTROSKOPIA Y₃NbO₇ AKTYWOWANEGO JONAMI Er³⁺ LUB Eu³⁺

Adam Walasek^a, <u>Eugeniusz Zych</u>^a, Jian Zhang^b, Shiwei Wang^b

^aWydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Polska ^bShanghai Institute of Ceramics, CAS, 1295 Dingxi Road, 200050 Shanghai, Chiny

Klasyczna synteza Y_3NbO_7 jest oparta na reakcji w ciele stałym i wymaga temperatury 1600°C (40 godzin) lub 1400°C (dwa tygodnie). W niniejszej prezentacji przedstawiamy nową metodę syntezy Y_3NbO_7 , polegającą na wygrzewaniu stechiometrycznej mieszaniny tlenków itru (częściowo zastąpionego Er lub Eu) i niobu z odpowiednią ilością Li₂SO₄ działającego jako topnik. W efekcie uzyskuje się krystalograficznie czysty związek po wygrzaniu składników w temperaturze 1300°C przez 5 godzin.

Y₃NbO₇ krystalizuje w strukturze regularnej (a=5.25Å, Z=1). Bardzo interesujaca cecha tego zwiazku jest to, że obydwa jony metali, Y i Nb, okupuja to samo miejsce sieciowe oferowane przez sieć krystalograficzną będącą pochodną fluorytu. W sieci Y₃NbO₇ występują także wakanse tlenowe, statystycznie jeden na każdy jon metalu. Badania strukturalne wykazały, że w pozycje metalu jony Y i Nb wbudowuja się w sposób przypadkowy, co w połączeniu z także przypadkowo zlokalizowaną dziurą tlenową daje efekt niejednorodności otoczenia jonów metali. W rezultacie zmieniającej się od jonu do jonu symetrii otoczenia powstaje system spektroskopowo niejednorodny. Sytuacja taka czyni z tytułowego połączenia atrakcyjną matrycę dla jonów aktywnych spektroskopowo. Z racji tego, że symetria otoczenia jonów metali się zmienia, także pole krystaliczne odczuwalne przez te jony się zmienia tak pod względem mocy jak i symetrii. Materiały na bazie Y₃NbO₇ wydawały się atrakcyjne szczególnie dla uzyskania wydajnej "up-conversji" ("konwersji w górę"), w którym naświetlanie materiału promieniowaniem IR prowadzi do emisji fotonów światła widzialnego. Proces "up-conversji" jest bardzo wymagający. Energia dwóch lub więcej niskoenergetycznych fotonów promieniowana musi zostać niejako złożona w jedną całość umożliwiając emisję fotonu o energii wyższej niż energia promieniowania wzbudzającego.

W prezentacji zanalizujemy proces syntezy, pokażemy wyniki rentgenowskich badań strukturalnych oraz badań mikrostruktury i składu z użyciem mikroskopu elektronowego. Przedstawimy także spektroskopowe właściwości Y₃NbO₇:Eu oraz Y₃NbO₇:Er. Pokażemy, między innymi, że w przypadku aktywowania jonami Er^{3+} , układ zdolny jest do wydajnej *"up-conversji"*, której barwą można sterować od zielonej do pomarańczowej zmieniając koncentrację jonów Er^{3+} .

B-10

WPŁYW KONFORMACJI PODSTAWNIKÓW HYDROKSYALKILOWYCH NA SPOSÓB ASOCJACJI W POCHODNYCH 10-OKSA-4-AZATRICYKLO [5.2.1.0^{2,6}]DEK-8-EN-3,5-DIONU

<u>Barbara Mirosław</u>^A, Magdalena Pakosińska-Parys^B, Mariola Krawiecka^B, Jerzy Kossakowski^B, Anna E. Koziol^A

^AZakład Krystalografii, Uniwersytet Marii Curie–Skłodowskiej, 20–031 Lublin ^BZakład Chemii Medycznej, Akademia Medyczna, 02–007 Warszawa

Prezentowane związki różnią się rodzajem podstawnika alkilowego. Wszystkie krystalizują w centrosymetrycznych grupach przestrzennych. W krysztale (I) obecne są dwie cząsteczki w części symetrycznie niezależnej, natomiast cząsteczki (III) i (IV) są diastereoizomerami.



Kąt torsyjny O(hydroksyl)–^{*}C–C–O(epoksyd) opisujący konformację grupy hydroksyalkilowej, wykazuje podobieństwa między strukturami (Ia) i (Ib) oraz parą diastereoizomerów (III) i (IV). W obu przypadkach rotacja na wiązaniu C–^{*}C pozwala na utworzenie dwóch par konformerów: $\pm ap$ i –*sc*. W krysztale (II) obserwuje się tylko formę +*ap*. Ma to istotny wpływ na sposób asocjacji grup hydroksylowych w krysztale. Na schemacie zilustrowane zostały motywy występujących w sieci krystalicznej oddziaływań grup OH.



W krysztale (I) grupa hydroksylowa jest nieosłonięta, co umożliwia tworzenie się rozgałęzionych wiązań O–H...O, w których akceptorem są zarówno hydroksylowe, jak i karbonylowe atomy tlenu. Przy czym tylko cząsteczki (Ia) kontaktują się ze sobą za pomocą antyrównolegle zorientowanych grup OH. Natomiast cząsteczki (Ib) (konformer -sc) uwikłane w wiązania O–H(a)...O–H(b)...O=C(a) dopełniają tetramer.

W krysztale (II) podstawnik etylowy powoduje osłonięcie grup hydroksylowych w taki sposób, że możliwy jest jedynie kontakt pomiędzy sąsiadującymi grupami OH, który konkuruje z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym O–H...O=C.

Podobne schematy oddziaływań występują w kryształach diastereoziomerów (III) i (IV). Grupa hydroksylowa odgrywa tu rolę łącznika grup imidowych poprzez wiązania N–H...O–H...O=C. Na wyższym poziomie asocjacji występują jednak istotne różnice. Konformer +ap tworzy trimer (III), który przez translację wzdłuż osi c prowadzi do powstania wstęgi, natomiast konformer –sc tworzy tetramery (IV).

PRZEWIDYWANIE STRUKTUR KRYSTALICZNYCH ZASTOSOWANE DO BADANIA UPAKOWANIA W MONOPODSTAWIONYCH POCHODNYCH NITROBENZENU

Izabella Mossakowska, Grażyna Wójcik

Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej, Politechnika Wrocławska, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

W obecnej chwili nie ma metody, która pozwoliłaby na przewidywanie struktur krystalicznych każdego związku chemicznego z satysfakcjonującą dokładnością. W latach 90-tych uważano, iż stworzenie programu obliczającego strukturę krystaliczną jest celem nieosiągalnym [1]. Szybki rozwój metod, siły obliczeniowej oraz coraz szersza wiedza z zakresu oddziaływań międzycząsteczkowych pozwala przypuszczać, iż w przyszłości przewidywanie takie będzie możliwe. Ostatnio ukazało się wiele artykułów, które opisują sukcesy w przewidywaniu struktur. Do roku 2001 ukazało się ponad 60 publikacji, w których opisano prawie 200 przewidzianych struktur i zgodnych ze strukturami rzeczywistymi [2]. Świat krystalografów podzielił się na dwie grupy, entuzjastów, którzy wierzą w powodzenie nowych metod znajdowania struktur krystalicznych i w szybkim tempie je rozwijają oraz sceptyków, którzy uznają, iż na strukturę krystaliczną wpływa zbyt wiele czynników, by możliwe było stworzenie niezawodnej metody obliczeniowej pozwalających na jej odtworzenie.

Obecnie stosuje się dwie metody do poszukiwania struktur krystalicznych: metodę porównawczą bazującą na identyfikacji specyficznych oddziaływań obserwowanych w innych związkach o podobnej budowie [3] oraz metodę polegającą na minimalizacji energii struktury krystalicznej [4]. Poważnym ograniczeniem pierwszej metody jest zbyt mała wiedza na temat korelacji między warunkami powstawania i istnienia kryształu a występowaniem określonych oddziaływań międzycząsteczkowych, dlatego też drugi sposób szukania struktury krystalicznej jest bardziej rozpowszechniony i intensywnie rozwijany. W metodzie tej właściwa struktura szukana jest wśród struktur o najniższej energii. Uzyskanie przewidywanych struktur krystalicznych metodami optymalizacji energii układu cząsteczek wymaga znalezienia konformacji cząsteczki możliwie najwierniej odtwarzającej geometrię cząsteczki w odpowiedniego modelu opisujacego krysztale. znalezienia oddziałvwania międzycząsteczkowe i zastosowania wybranej metody poszukiwania struktur o najniższych energiach w obrębie zastosowanego modelu. Zaniedbane są tutaj, w większości przypadków, warunki termodynamiczne krystalizacji, jak również efekty temperaturowe i energia zerowa układu, co wpływa na poprawność wyników.

Weryfikację wyników utrudnia zjawisko polimorfizmu. Nie można bowiem jednoznacznie stwierdzić czy przewidziana struktura krystaliczna, która różni się od struktury zaobserwowanej w eksperymencie, nie jest inną formą polimorficzną danego związku, jak również czy przewidziane struktury wyczerpują wszystkie możliwe struktury polimorficzne danego związku. Co parę lat organizowane są specjalne testy tzw. "blind test" [5] w celu sprawdzenia stopnia rozwoju metod przewidywania struktur.

Do programów dających najlepsze wyniki przewidywań można zaliczyć pakiet *Polymorph Predictor* zaimplementowany do programu *Cerius*² [7], wykorzystany w przedstawionej pracy do badania upakowania w monopodstawionych nitrobenzenach.

Przewidywania przeprowadzono dla 33 związków. Rzeczywista struktura krystaliczna nie jest znana dla 10 z tych zwiazków. Z pozostałych 23 struktur, udało sie odtworzyć 9 struktur (39%). Wiadomo, iż 6 związków wykazuje polimorfizm. Odtworzono po jednej (niskotemperaturowej) strukturze dla 4 z tych związków. Wśród najniżej energetycznych struktur przewidzianych znaleziono odmian nie wysokotemperaturowych, co wynika zapewne z nie uwzględnienia czynnika temperaturowego i entropowego. Istnieje możliwość, iż znane struktury, których nie przewidziano, są odmianami wysokotemperaturowymi (szczególnie, gdy gęstość zmierzona jest mniejsza od gęstości przewidzianej). Na poprawę wyników mógłby wpłynać lepszy opis oddziaływań molekularnych w polu siłowym lub przyjęcie dodatkowych założeń w ułożeniu cząsteczek, jak również lepszy opis ładunków np. z zastosowaniem rozwinięcia multipolowego.

Przewidywane w tej pracy struktury prawdopodobnych odmian polimorficznych mogą posłużyć jako model przy rozwiązywaniu struktur krystalicznych metodą proszkową, *Cerius*² pozwala na wygenerowanie dyfraktogramów proszkowych na podstawie struktury krystalicznej.

- [1] Gavezzotti A., Acc. Chem. Res., 1994, 27, 309-314.
- [2] Beyer T., Lewis T., Price S. L., Cryst. Eng. Comm., 2001, 44, 1-35.
- [3] Vangala V. R., Bhogala R. B., Dey A., Desiraju G. R., Broder C. K., Smith P. S., Mondal R., Howard J. A. K., Wilson C. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 144495-14509.
- [4] Gavezzotti A., Cryst. Eng. Comm., 2002, 4(61), 343-347, Ouvrard C. & Mitchell J. B. O., Acta. Cryst., 2003, B59, 676-685.
- [5] Lommerse J. P. M. et al., Acta Cryst., B56, 2000, 697-714., Motherwall W. D. S. et al., Acta Cryst., B58, 2002, 647-661., Day G. M. et al., Acta Cryst., B61, 2005, 511-527.
- [6] Leusen F. J. J., J. Cryst. Growth, 166, 1996, 900-903.
- [7] Cerius²®, Accelrys, 9685 Scranton Road, San Diego, CA 92121-3752, USA
BADANIA SYTUACJI FAZOWEJ BIS[3,5-DIMETYLPIRAZOLO (1-METOKSY-3,5-DIMETYLPIRAZOLO) AZOTANU MIEDZI(II)] PRZY UŻYCIU METOD RENTGENOWSKIE ANALZY STRUKTURALNEJ

Stanisław Hodorowicz, Marek Michalec, Wojciech Nitek

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. R. Ingardena 3, 30-072 Kraków

Wykonane badania termograwimetryczne dla bis[3,5-dimetylpirazolo (1-metoksy-3,5-dimetylpirazolo) azotanu miedzi(II)] (CuDMPA) wykazały obecność przejścia fazowego w temperaturze ok. 110 K. Chęć wyjaśnienia charakteru tego przejścia skłoniła nas do podjęcia badań przy użyciu metod rentgenowskiej analizy strukturalnej.

Przeprowadzono serię pomiarów niskotemperaturowych wykonywanych na dyfraktometrze polikrystalicznym firmy Philips typ X'Pert (Cu, 40kV/30mA) z przystawką niskotemperaturową firmy Anton Paar, w szerokim zakresie temperatur, przy różnych sposobach ochładzania badanej próbki (np. różne tempo chłodzenia). Zmiany obrazu dyfrakcyjnego obserwowane przy szybkim tempie schładzania (20, 10, 5 k/min) potwierdziły istnienie przejścia fazowego. Interesujące jest jednak, że przy powolnym tempie schładzania (1 K/min) nie obserwuje się zmiany obrazu dyfrakcyjnego aż do najniższej możliwej do uzyskania temperatury 85 K.

Pomiary na dyfraktometrze monokrystalicznym KappaCCD (Mo 55kV/30mA) wyposażonym w przystawkę Cyostram 700 pozwoliły wyznaczyć strukturę bis[3,5dimetylpirazolo (1-meto-ksy-3,5-dimetylpirazolo) azotanu miedzi(II)] w temperaturze pokojowej oraz 80 K. W obydwu temperaturach CuDMPA krystalizuje w układzie trójskośnym (PT). Parametry sieci w temperaturze pokojowej to: a = 8.649(5) Å, b = 9.548(5) Å, c = 9.982(5) Å, $\alpha = 85.451(5)^{\circ}$, $\beta = 64.834(5)^{\circ}$, $\gamma = 88.891(5)^{\circ}$, V = 743.6(7) Å³. W temperaturze 80 K paramery sieci wynoszą: a = 8.895(5) Å, b = 9.127(5) Å, c = 9.914(5) Å, $\alpha = 64.071(5)^{\circ}$, $\beta = 89.435(5)^{\circ}$, $\gamma = 86.732(5)^{\circ}$, V = 743.6(7) Å³. Dla tego samego kryształu wykonano również seriępomiarów w celu wyznaczenia parametrów sieci w funkcji temperatury. Pozwoliło to zaobserwować interesujące zjawisko wzrostu objętości komórki elementarnej w trakcie przemiany fazowej w temp. ok. 110 K.

CZY GEOMETRIA NITRIMIN TYPU PIRYDYNIOWEGO JEST FUNKCJĄ WŁAŚCIWOŚCI PODSTAWNIKÓW W PIERŚCIENIU?

Przemysław Nogły, Zdzisław Daszkiewicz i Jacek Zaleski

Uniwersytet Opolski, Katedra Krystalografii, ul. Oleska 48, 45-052 Opole prze82@wp.pl

Ciekawą cechą nitramin aromatycznych jest zróżnicowana geometria grupy Nnitrowej. Kąt torsyjny na wiązaniu grupy nitraminowej do pierścienia jak i na wiązaniu N-N tego podstawnika jest znaczny i wynosi około 60 stopni. Poszukuje się czynników decydujących o geometrii grupy nitraminowej gdyż mogą one dostarczyć wskazówek do opracowania lub potwierdzenia mechanizmu przegrupowania nitraminowego. Pod działaniem kwasu lub wysokiej temperatury grupa nitrowa migruje w pozycję orto i para pierścienia aromatycznego.

O ile w nitraminach podstawniki przy pierścieniu aromatycznym wydają się mieć nieznaczny wpływ na geometrię grupy N-nitrowej o tyle nasze ostatnie wyniki sugerują, że w nitriminach typu pirydyniowego geometria wyraźnie zmienia się ze zmianą charakteru podstawnika.

Co odróżnia je od nitramin? Oczywiście brak podstawnika przy atomie azotu aminowego ale i większa o jeden ilość elektronów zdelokalizowanych w pierścieniu aromatycznym. Dodatkowo geometria sugeruje sprzężenie układu aromatycznego pierścienia z grupą nitriminową. Jak wymienione cechy nitrimin uczestniczą w oddziaływaniu podstawników poprzez pierścień na grupę nitriminową? Zagadnienie to postaram się przybliżyć w zaprezentowanej pracy.



a) X = Me b) X = H c) $X = NO_2$

Wielkości kątów torsyjnych CNNO tworzą następujący szereg: a < b < c

HIGH-PRESSURE STUDY OF HALOGEN INTERACTIONS IN PERFLUORATED HALOETHANES

Anna Olejniczak¹, Ashwani Vij² and Andrzej Katrusiak¹

¹Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań; ²Edwards Air Force Base, 10 E. Saturn Blvd., Bldg. 8451, CA 93524

1,2-Dibromo- and 1,2-diiodo-perfluorated ethanes are simple model compounds for investigating halogen---halogen interactions. These compounds have been in-situ pressure-frozen in a Merrill-Bassett miniature diamond anvil cell [1] and their structures determined by X-ray diffraction. The measurement of 1,2-dibromo-1,1,2,2tetrafluoroethane was carried out at 296 K and 1.03 GPa. Crystal is monoclinic, space group $P2_1/c$, with the unit-cell parameters: a=5.768(1) Å, b=6.078(1) Å, c=8.444(2) Å, β =113.78(3)° and Z=2. It is isostructural with the low-temperature phase of this compound [2]. The 1,2-diiodo-1,1,2,2-tetrafluoroethane was measured at 0.16 GPa and 296 K. Crystal is monoclinic, space group $P2_1/n$ with the unit-cell parameters: a=6.563(2) Å, b=6.293(4) Å, c=8.935(6) Å, $\beta=106.47(5)^{\circ}$ and Z=4. The high-pressure study revealed that crystal of this compound contain the disordered -CF₂-CF₂- group. High-pressure study was also carried out with a mixture of 1,2-diiodo-1,1,2,2tetrafluoroethane with 1,4-dioxane, 1mol:1mol. The obtained co-crystal was measured at 296 K and 0.3 GPa. The complex is trigonal, space group $R\bar{3}$, with the unit-cell parameters: a=8.8380(10) Å, c=13.532(3) Å and Z=3. It is isostructural with the crystal obtained by cooling [3]. In structure of this complex all C- and F-atoms are disordered. In all the determined structures short halogen...halogen and also halogen...oxygen contacts are present, and the crystal packing is governed by these interactions.



Figure 1. The stages of obtaining a single-crystal of mixture 1,1-diiodo-1,1,2,2-tetrafluoroethane and 1,4-dioxane (a) the melting process of policrystal sample at 0.30 GPa and 443 K; (b) one crystal growing in the DAC chamber at 395K; (c) the single-crystal filling the whole volume of DAC chamber at 296 K.

References:

- [1] Merrill L., Bassett W. A. (1974) Rev. Sci. Instrum. 45 290-294.
- [2] Pawley, G.S., Whitley, E. (1988) Acta Cryst. C44, 1249.
- [3] Chu, Q., Wang, Z., Huang, Q., Yan, C., Zhu, S. (2001) J. Am. Chem. Soc. 123, 11069.

ANALIZA ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH W STRUKTURZE KRYSZTAŁU AZOTANU(V) MOCZNIKA Z BADAŃ EKSPERYMENTALNEGO ROZKŁADU GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ

Mateusz Pitak, Katarzyna Stadnicka

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

Niskotemperaturowe (T = 80K) pomiary dyfrakcyjne dla kryształu azotanu(V) mocznika o wzorze $(NH_2)_2COH^+NO_3^-$ przeprowadzono pod kątem badania eksperymentalnego rozkładu gęstości elektronowej w aspekcie analizy oddziaływań międzycząsteczkowych. Pomiary zostały wykonane za pomocą dyfraktometru monokrystalicznego Nonius KappaCCD wyposażonego w przystawkę niskotemperaturową Oxford Cryostream 700 Series Cooler.

Struktura kryształu (grupa przestrzenna P2₁/a, a = 7.3545(4), b = 8.2078(4), c = 7.9592(4), β = 103.305(2)) składa się z warstw prostopadłych do kierunku [10Ī] oddzielonych od siebie o około 3 Å. W strukturze anion NO₃⁻ otoczony jest czterema kationami (NH₂)₂COH⁺. Jony połączone są ze sobą za pomocą sieci wiązań wodorowych typu N–H...O i $\stackrel{+}{O}$ –H...O (Rys. 1). Wszystkie donory są zaangażowane w tworzenie wiązań wodorowych. Szczególnie ważną rolę odgrywa silne, prawie liniowe wiązanie wodorowe O1-H1O...O33 łączące protonowany atom tlenu mocznika O1 z jednym z trzech atomów tlenu grupy NO₃⁻. Taki mostek wodorowy wpływa na wydłużenie wiązania N3-O33 powodując obniżenie symetrii anionu azotanowego z C_{3v} do pseudo C_s. Każdy z pozostałych atomów grupy azotanowej (O31 i O32) jest akceptorem dwóch wiązań wodorowych o pośredniej sile tworzonych z grupami aminowymi protonowanej cząsteczki mocznika tj. typu N–H...O.



Rys.1. Otoczenie anionu NO_3^- w warstwie.

Badania eksperymentalnego rozkładu gęstości elektronowej w krysztale azotanu(V) mocznika oraz analizę związanych z nią własności takich jak deformacje $\rho(r)$, potencjał elektrostatyczny, momenty atomowe wykonano w oparciu o multipolowy formalizm Hansena-Coppensa [1] wykorzystując pakiet programów XD [2]. Analizę topologii $\rho(r)$, wartości $\rho(r)$ oraz Laplasjanu $\rho(r)$ w punktach krytycznych wiązań (BCP) dokonano za pomocą programu TOPXD [3] korzystając z teorii AIM Badera [4]. Wyniki porównano również z danymi uzyskanymi wczesniej dla adduktów mocznika z kwasami dikarboksylowymi [5] i kwasem fosforowym(V) [6] oraz dla czystego mocznika [7].

- [1] N. K. Hansen, P. Coppens, Acta. Cryst. A34, (1978), 909
- [2] T. S. Koritsanszky et al., *XD* A Computer Program Package for Multipole Refinement and Analysis of Electron Densities from Diffraction Data, 2003
- [3] A.Volkov, C. Gatti, Y. Abramov, P. Coppens, Acta Cryst. (2000). A56, 332
- [4] R. F. W. Bader, Atoms in Molecules A Quantum Theory, Oxford University Press, 1995
- [5] M. Pitak, K. Stadnicka, Acta Cryst. (2005). A61, C426
- [6] B. L. Rodrigues, R. Tellgren, N. G. Fernandes, Acta Cryst. (2001). B57, 353
- [7] S. Swaminathan, B. M. Craven and R. K. McMullan, Acta Cryst. (1984). B40, 300

ODDZIAŁYWANIA O CHARAKTERZE ASOCJACJI WARSTWOWEJ W UKŁADACH Z DEFICYTEM ELEKTRONÓW I ICH WPŁYW NA KONFORMACJĘ CZĄSTECZKI. BADANIA RENTGENOGRAFICZNE I KWANTOWO-CHEMICZNE

Agnieszka Plutecka i Urszula Rychlewska

Wydział Chemii, Zakład Krystalografii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Metodami rentgenograficznymi i kwantowo-chemicznymi zbadano struktury estrów kwasu N-(1,8-naftaloilo)-2-aminobenzoesowego i chiralnych mono- i dialkoholi, których wzory chemiczne przedstawiono na poniższym schemacie. Podstawowy szkielet cząsteczki składa się z łańcucha lub pierścienia alifatycznego podstawionego jedną lub dwiema grupami N-(1,8-naftaloilo)-2-aminobezoilowymi (NAB).



W kryształach, fragmenty NAB przyjmują dwa rodzaje konformacji opisane symbolami A i B i zdefiniowane parą kątów torsyjnych α i β . W każdym z konformerów, pierścienie naftimidowy i fenylowy, wchodzące w skład fragmentu NAB, są niemal prostopadłe do siebie, natomiast różna jest orientacja grupy karbonylowej stanowiącej część podstawnika benzoilowego. W przypadku konformeru A grupa karbonylowa usytuowana jest bezpośrednio nad pierścieniem naftimidowym, natomiast w konformerze B nad pierscieniem naftimidowym znajduje się część alifatyczna cząsteczki, a grupa karbonylowa pozostaje na peryferiach NAB.



B-16

W krysztalach monoestrów występuje wyłącznie konformer A, podczas gdy w kryształach diestrów pojawiają się różne kombinacje obu konformerów. Obliczenia kwantowo-chemiczne wskazują, że niezależnie od szkieletu cząsteczki (łańcuchowy czy pierścieniowy), energetycznie uprzywilejowany jest konformer A lub kombinacja konformerów AA. Istotne różnice między wartościami kątów torsyjnych α i β w stanie izolowanym i w krysztale wynikają z obecności oddziaływań o charakterze asocjacji warstwowej oraz wiązań wodorowych C-H...O=C i C-H... π .



W kryształach, w których wystepują jedynie bardzo słabe oddziaływania specyficzne omawiane wartości są podobne. Na tej podstawie można dokonać hierarchizacji oddziaływań międzycząsteczkowych w badanej grupie kryształów. Na czoło listy wysuwają się oddziaływania o charakterze asocjacji warstwowej, angażujące zarówno fragmenty naftimidowe jak i benzoilowe, a więc systemy ubogie w elektrony π . Ponadto, ugrupowania te wykazują tendencję do aranżacji antyrównoległych, a siłą sprawczą takiego zachowania jest próba kompensacji ich momentów dipolowych.

Praca częściowo finansowana z grantu KBN 4 T09A 185 25

Badane związki otrzymane zostały w Zakładzie Stereochemii Organicznej na Wydziale Chemii UAM.

B-17

IMIDAZOLIUM AZELATE CRYSTAL STRUCTURE IN THE TEMPERATURE RANGE 12K –120K

K. Pogorzelec-Glaser and A. Pietraszko*

Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland *Institute for Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Wrocław, Poland

The salts of dicarboxylic acids are especially interesting from the point of view of crystal engineering [1]. In the paper we present the structure determination of imidazolium azealate crystal. The crystal structure was solved using single crystal data measured at room temperature. The crystal is monoclinic with the Pc space group and the following lattice parameters: a=8.0458 Å, b=61.5920 Å, c=8.4180 Å, β =113.77°). The projection of the crystal structure along the b axis is presented in Figure 1.

The main goal of the paper is the hydrogen bond network characterization in the temperature range from 300K to 12K. The XRD of single crystalline samples was measured using Xcalibur diffractometer with HeliJet attachment at 300 K, 220 K, 120 K, 60 K and 12 K.

The imidazolium molecules in the crystal structure of the imidazolium dicarboxylic salts form hydrogen-bonded chains, in which the imidazolium cations are bonded together by strong N-H..O hydrogen bonds and the carboxylate anions are coupled by strong O-H..O type bonds. The both types of the chains are self-assembled into a supramolecular network or layers [2]. As the imidazolium cations "are hot" at room temperature i.e. exibit intensive thermal motions the refinement of crystal structure at low temperatures allows more precise determination of the character of the hydrogen bonds. We determined also the inter- and intra-molecular thermal expansion for imidazolium azelate crystal.



- [1] K. Pogorzelec-Glaser, Doctor Thesis, Poznań University of Technology 2005
- [2] J.C. MacDonald, Crystal Growth & Design (2001), V1, 29-38.

SYNTEZA I STRUKTURA TRIS- I TETRAKIS-N-CYJANOETYLOWANYCH POCHODNYCH ZASADOWYCH AMINOKWASÓW I ICH KOMPLEKSÓW Z SOLAMI Cu(II)

Piotr Polcyn¹, Dorota Niedziałek^{1,2}, Zofia Urbańczyk-Lipkowska¹

¹⁾Instytut Chemii Organicznej, PAN, 01-224 Warszawa ²⁾Uniwersytet im. Kardynała Stefana Wyszyńskiego, 01-815 Warszawa

Addycja Michaela akrylonitrylu do 1,2-diaminoetanu lub 1,3-diaminopropanu a następnie redukcja tak powstałych polinitryli do N-propylaminowych pochodnych to jedna z pierwszych sekwencji reakcji użytych do syntezy wielkocząsteczkowych dendrymerów posiadających zdefiniowaną liczbę grup aminowych na powierzchni [Fögtle, 1978]. W naszym laboratorium użyliśmy tej sekwencji do otrzymania nowych chiralnych rdzeni pochodzenia aminokwasowego. Efektywne prowadzenie reakcji chemicznej jednocześnie na wielu centrach zależy od dostępności i chemicznego charakteru grup które chcemy przekształcić. Dlatego też badaliśmy strukturę pochodnych tris- i tetrakis-N-cyjanoetylowych pochodnych zasadowych aminokwasów użytych następnie w reakcji redukcji.



n = 1 - 4

Stwierdziliśmy również, że te małe rozgałęzione cząsteczki tworzą łatwo kompleksy z solami Cu(II). Jedna z grup cyjanoetylowych jest wtedy słabo skoordynowana z atomem Cu(II), z utworzeniem jednowymiarowych polimerów koordynacyjnych.

Projekt jest finansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, grant No 3T09B 115 28.

Literatura:

[1] Buhleyer E., Wehner W., Voegtle F., Synthesis (1978) 155.

STRUKTURA DWURDZENIOWEGO KOMPLEKSU RH(II) [RH₂(μ -OAC)₃(OAC)(N-N)] (N-N = 4,7-DIFENYLO-1,10-FENANTROLINA)

Florian P. Pruchnik, Magdalena Rak, Radosław Starosta

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, Joliot Curie 14, 50-383 Wrocław

Dwurdzeniowe kompleksy rodu (II) stanowią interesującą grupę związków ze względu na swoje własności strukturalne i właściwości fizykochemiczne. Łatwo ulegają redukcji dając kompleksy o strukturze drutów molekularnych z nieskończoną liczbą wiązań Rh-Rh. Dane strukturalne, sposób koordynacji ligandów, a zwłaszcza długości wiązań Rh-Rh są nadal intensywnie dyskutowane i korelowane z badaniami spektroskopowymi i obliczeniami struktury elektronowej kompleksów rodu(II) [1].

Otrzymane zostały kompleksy typu [Rh₂(µ-OAc)₃(OAc)(N-N)] z 1,10fenantrolina i 4,7-difenylo-1,10-fenantrolina. Wyznaczona została struktura kompleksu $[Rh_2(\mu-OAc)_3(OAc)(Ph_2-phen)] \cdot (CH_3COCH_3) \cdot 0.5(CH_3CHOHCH_3).$ Zwiazek ten krystalizuje w grupie przestrzennej P-1 (parametry komórki: a = 14.0475(9), b =15.3858(9), c = 17,1822(10), $\alpha = 75,804(5)$, $\beta = 77,453(5)$, $\gamma = 83,705(5)$). Komórka zawiera, oprócz niezwiazanych cząsteczek rozpuszczalnika, cztery (w tym dwie niezależne) cząsteczki związku, w których długości wiązań pomiędzy atomami rodu wynoszą Rh(1A)-Rh(2A) = 2,480(1)Å oraz Rh(1B)-Rh(2B) = 2,470(1)Å. Obydwa atomy rodu mają liczbę koordynacji 6. Atomy Rh1 skoordynowane są z atomami tlenu i atomem Rh2, natomiast atomy Rh2 związany jest z 3 atomami tlenu i dwoma atomami 2 atomami azotu. Ligandy azotowe są skoordynowane w pozycjach aksjalnej i ekwatorialnej, trzy ligandy octanowe są mostkowe, a jeden jest związany chelatowo (w pozycjach aksjalnej i ekwatorialnej). Największe różnice w geometrii obu niezależnych jednostek stwierdzono dla odległości pomiędzy aksjalym atomem tlenu a atomem rodu: Rh(1A)-O(5A) = 2,414(4)Å; Rh(1B)-O(5B) = 2,528(4)Å.



[1] F. P. Pruchnik, A. Jutarska, Z. Ciunik, M. Pruchnik, *Inorg. Chim. Acta*, **357** (2004), 3019 i prace tam cytowane.

STRUKTURA KRYSTALICZNA OBOJĘTNEJ AMODIACHINY W PORÓWNANIU DO STRUKTURY CHLOROWODORKU I TETRACHLOROKOBALTANU(II)

<u>Agata Semeniuk</u>, Agnieszka Niedośpiał, Justyna Kalinowska - Tłuścik, Barbara J. Oleksyn

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

Wśród najczęściej używanych leków przeciwmalarycznych są związki z grupy 4-aminochinolin [1]. Należy do nich między innymi: chlorochina i amodiachina. Na rynku farmaceutycznym jest dostępny chlorowodorek amodiachiny. W niniejszym komunikacie przedstawiono wyniki analizy strukturalnej kryształów dwóch nowych połączeń amodiachiny, którymi są: obojętna amodiachina w postaci solwatu z propanolem (Rys.1) i sól amodiachiny z tetrachlorokobaltanem(II) (Rys.2), oraz ich porównanie ze strukturą chlorowodorku amodiachiny [2]. Tetrachlorokobaltan(II) amodiachiny i solwat propanolowy obojętnej cząsteczki amodiachiny krystalizują w układzie trójskośnym, zaś dichlorowodorek amodiachiny w jednoskośnym.



Rys. 1. Część asymetryczna struktury obojętnej amodiachiny (wiązania wodorowe zaznaczono linią przerywaną).

Tabela 1. Wartości kątów walencyjnych

Rys. 2. Część asymetryczna struktury tetrachlorokobaltanu(II) amodiachiny wraz z dwoma dodatkowymi atomami chloru.

Wartości długości wiązań i kątów walencyjnych cząsteczek w opisywanych strukturach są w przybliżeniu zgodne. Atom wodoru obecny przy N3 ma wpływ na rozkład gęstości elektronowej wokół tego atomu (N3), o czym świadczą wartości kątów walencyjnych (Tabela 1) i parametr piramidalności (Tabela 2). Niskie wartości tego parametru sugerują, że na N3 jest zlokalizowany cząstkowy ładunek dodatni.

pizy atomie ins				
Kąt walencyjny	Wartość kąta [º]			
	AQ_Co	AQ	AQ_HCl	
C16 - N3 - C17	112.4(3)	112.2(1)	110.9(2)	
C16 - N3 - C19	112.7(3)	111.8(1)	112.2(2)	
C17 - N3 - C19	112.2(3)	111.1(1)	113.9(2)	

Tabela 2. Zestawienie obliczonych			
parametrów piramidalności	[3]		

Badany związek	Wartość piramidalności %
Tetrachlorokobaltan(II) amodiachiny	71.84
Amodiachina	78.80
Dichlorowodorek amodiachiny	72.78

Podobne do siebie konformacje obojętnej cząsteczki amodiachiny i kationu w jej dichlorowodorku różnią się od konformacji kationu amodiachinv w tetrachlorokobaltanie(II). Wszystkie atomy chloru, pochodzące z danego anionu tetrachlorokobaltanu, o tetraedrycznej koordynacji atomu Co(II), są akceptorami atomów wodoru w wiązaniach wodorowych (Rys. 2). Dwa z nich tworzą sześcioczłonowy pierścień poprzez wiązanie wodorowe: O1-H. Cl2 i N3-H. Cl3. Atomy Cl5 i Cl4 łączą się odpowiednio z grupami N1–H pierścienia chinolinowego i N2-H kationu amodiachiny. System wiązań wodorowych wpływa nieznacznie na deformację układu tetraedrycznego (wydłużone wiązanie Cl5 i Cl2 z Co wynoszące w przybliżeniu 2.29 Å, odmienne od modelu tetraedrycznego kąty Cl5-Co-Cl2 – 110.10°, Cl3-Co-Cl4 - 106.5°) wymuszając zmianę konformacji wokół wiązania N2-C10 amodiachiny. Powoduje to zmiane wzajemnego ułożenia pierścieni: fenolowego i chinolinowego.

Orientacja bocznego łańcucha aminowego w kationie amodiachiny w krysztale jej dichlorowodorku jest znacznie bardziej zbliżona do orientacji w kationie amodiachiny w tetrachlorokobaltanie(II) niż w obojętnej cząsteczce amodiachiny. Świadczy to o wpływie wiązań wodorowych tworzonych przez atom N3 w tych strukturach na konformację bocznego łańcucha.

Atom azotu N1 układu chinolinowego bierze udział w tworzeniu wiązań międzycząsteczkowych: w tetrachlorokobaltanie(II) i dichlorowodorku amodiachiny jest donorem protonu, natomiast w obojętnej cząsteczce amodiachiny jest akceptorem protonu. Atom azotu N2 we wszystkich porównywanych strukturach jest donorem protonu. Atom azotu (N3) bocznego łańcucha alifatycznego w przypadku dichlorowodorku amodiachiny jest donorem protonu dla jonu chlorkowego, natomiast w tetrachlorokobaltanie(II) jest równocześnie donorem (dla tlenu grupy -OH) jak i akceptorem (dla atomu chloru), dzięki czemu tworzy rozwidlone wiązanie wodorowe. W obojętnej cząsteczce amodiachiny atom N3 jest akceptorem protonu tworząc wewnątrzcząsteczkowe wiązanie z atomem tlenu grupy –OH, który we wszystkich strukturach jest donorem protonu.

Interesujący jest efekt stereoelektronowy występujący w porównywanych strukturach wynikający z "kompromisu" pomiędzy dążeniem układu: chinolina – N1 – fenol do koplanarności i przeszkodą steryczną pomiędzy atomami wodoru obu pierścieni. Efekt ten polega na znacznym wzroście kąta C-N-C w stosunku do 120° i kątach torsyjnych C-C-N-C różnych od 0° i 180° .

Badania dofinansowane ze środków na naukę w latach 2006/2007 jako projekt badawczy, nr: 1 T09A 069 30

- [1] T. J. Egan, Exp. Opin. Patents, 11 (2) (2001), 185-209.
- [2] A.Orłów, J. Kalinowska-Tłuścik, B. J. Oleksyn, Materiały Konferencyjne 47 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu, (2005), 174-175.
- [3] G. Häfelinger, H.-G Mack, The Chemistry of enamines, part 1, edited by Zvi Rappoport, (1994).

CRYSTAL STRUCTURES OF THE P-*TERT*-BUTYLCALIX[4](AZA)CROWNS DERIVATIVES SOLVATES

<u>Oleksandr Shkurenko</u>^a, Kinga Suwińska^a, Issam Oueslati ^b

^aInstitute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland ^bCentro de Química-Física Molecular, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal

Calixarenes, the third generation of host molecules after crown ethers and cyclodextrins, are well known for their unique molecular architecture which is extensively used in supramolecular chemistry to built up more complex synthetic receptors [1]. The complexing ability of these host molecules can be tuned either by changing the nature and the number of the binding sites introduced at both rims, or by controlling the conformational properties of the calixarenes.

In this respect, recently calix[4](aza)crowns, which combine a calix[4]arene element and aza-crown units in their framework, have attracted considerable attention because of their special structures and good complexing properties towards both ions and neutral molecules [2-3]. On the other hand the crystal structures of such complexes are poorly known.

We have recently synthesized and studied several calix[4](aza)crowns in wich the 1,3-(distal)positions of p-*tert*-butylcalix[4]arene are linked with diamide bridges. Such moieties are calixcryptands with hydrophilic cavities on the narrow rim in addition to the hydrophobic cavities composed of four benzene rings on the wide rim.

In this study, we present crystal structures of calix[4](aza)crowns inclusion complexes with acetonitrile, methanol and chloroform. In contrast to acetonitrile, which prefers an *endo*-cavity complexing, methanol and chloroform form *exo*-complexes *via* hydrogen bonding to oxygen atoms of ketone group (CH₃OH) or to hydroxyl of the calixarene frame (CHCl₃).



The schematic representation of the simplest calix(aza)crown and its inclusion complex with acetonitrile

References:

- [1] Y. Wu, X. Shen, C. Duan, Y. Liu, and Z. Xu, Tetrahedron Letters, 40 (1999) 5749.
- [2] V. Št'astný, I. Stibor, H. Petříčková, J. Sýkora, and P. Lhoták, *Tetrahedron*, **61** (2005) 9990.
- [3] I.Oueslati, R. Abidi, P. Thuéry, and J. Vicens, J. Incl. Phenom. and Macrocyclic Chem., 47 (2003) 173.

STRUKTURA KRYSTALICZNA OKSOKOMPLEKSU RENU(V) Z LIGANDEM 2-(OKSYFENYLO)BENZOKSAZOLOWYM

Miłosz Siczek, Witold Rybak

Wydział Chemii, Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Zbadano strukturę krystaliczną oksokompleksu renu(V) zawierającego 2-(oksyfenylo)benzoksazol oraz tlenek trifenylofosfiny (OPPh₃) jako ligandy. Związek ten wykazuje interesujące właściwości chemiczne związane z labilnie związanym OPPh₃. Sferę koordynacyjną renu wypełnia sześć atomów tworzących zniekształcony oktaedr, w którym pozycję aksjalną zajmują atomy tlenu terminalnego oraz tlenu fenylowego a w pozycji ekwatorialnej znajdują się dwa atomy chloru jeden atom tlenu tlenku fosfiny. W kompleksie występuje typowe dla oksokompleksów renu(V) ugrupowanie O=Re-O_{trans} w którym długość wiązania Re=O wynosi 1.687(2)Å, a Re-O_{trans}1.960(2)Å. Różnica w długości wiązania Re-Cl3 [2.330(1) Å] a Re-Cl2 [2.357(1) Å] wynika z silniejszego wpływu trans atomu azotu.

Kąt Re-O2-P wynosi 133.9(2)° i jest znacznie mniejszy od występującego w poprzednio zbadanych kompleksach [1,2]. Zmianę tę można przypisać wewnątrzcząsteczkowemu oddziaływaniu typu π - π między pierścieniem fenylowym a oksazolowym.

Struktura krystaliczna kompleksu jest stabilizowana przez słabe oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe. Występowanie pierścieni heterocyklicznych powoduje powstanie oddziaływań typu π - π . Odległość między pierścieniami wynosi 3.23Å. Ten typ oddziaływań zaobserwowano w podobnych strukturach z tlenkiem fosfiny[1].



- [1] Miyashita, Ohashi, t., Imai, A., Amir, N., Fujisawa, K., Okamoto, K., Acta Cryst. C., 61 (2005) 476.
- [2] Bryan, J. C., Perry, M. C., Arterburn, J. B., Acta Cryst. C., 54 (1998) 1607.

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF A NEW 2,4-DICHLOROPHENOXYACETATE Mg(II) COMPLEX

Lesław Sieroń, Joanna Kobyłecka and Anna Turek

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź

As phenoxyalkanoic acids show a considerable biological activity, their physical and biological properties have been a subject of extensive studies. They are systemic herbicides used to control broadleaf weeds in crop production. The first compound of this group, used already in 1944 in agriculture, was 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4D). It is a biologically active component of about 30 pesticides registered for trade distribution in Poland.

The present work is a part of a study on the properties of metal complexes with herbicides of phenoxyalkanoic group and on the herbicide-soil-plants interaction. 2,4-dichlorophenoxyacetic acid forms complexes with metals of the general formula $ML_2 \cdot nH_2O$, where L = 2,4-dichlorophenoxyacetate anion.



Fig. 1. A view of the title compound made up of $[Mg(H_2O)_5(2,4D)]^+$ cation, uncoordinated $(2,4D)^-$ anion, and one water molecule in the asymmetric unit. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

This work was financially supported by the State Committee for Scientific Research (Grant No 3 T09B 141 28)

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURES AND THE PRELIMINARY EVALUATION OF THE NEW DIBENZOTETRAAZA[14]ANNULENE - BASED DNA/RNA BINDING AGENTS

Lesław Sieroń¹, Dariusz Pawlica², Julita Eilmes²

¹ Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź ² Department of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków

Dibenzotetraaza[14]annulenes (Fig. 1) are among the most extensively studied synthetic macrocycles. Attention which has been focused on these macrocyclic compounds arose mainly from their resemblance to porphyrins, and consequently, from their relevance in bioinorganic chemistry and materials science. Similarly to porphyrin, they have four coplanar nitrogen donor atoms and a number of double bonds with substantial π delocalization (benzenoid rings and 1,3-diiminato fragments). Unlike porphyrins, dibenzotetraaza[14]annulenes are Hückel anti-aromatic (4n) and have a 14membered inner ring as compared to the larger 16-atom inner porphyrin ring. It is of importance for the potential applications of dibenzotetraaza[14]annulenes that they are relatively easy to synthesize, highly reactive at the meso positions and capable of accommodating various substituents on the phenylene rings and diimine carbons. In addition, crystallography reveals that they adopt various conformations ranging from planar to saddle-shaped, dependently on the ring substitution. Accordingly, as ligands for transition metals and the main group elements, they offer a wide variety of coordination modes and geometries. Thus it appears that the structure and properties of dibenzotetraaza[14]annulenes can easily be tuned through the careful choice of peripheral substituents and inserted metal ions. They seem therefore to be very attractive for the design and synthetic elaboration of tailor-made drugs for biomedical applications.



Fig. 1

Herein, we report a series of water-soluble dicationic dibenzotetraaza[14]annulenes that has been prepared in order to examine their interactions with nucleic acids. Pendant water-solubilizing N-pyridinium, 4,4'-bipyridinium and N-methyl pyridinium moieties have been attached to the central core *via* linkers generated by direct N-alkylations and ester creating couplings, respectively. The crystal structures of derivatives equipped with 3-(N-pyridinium-1-yl)propyl and 3-(4,4'-bipyridinium-1yl)propyl substituents have been determined.

CYKLICZNY 2',3'-0,0-TIOFOSFORAN 5'-DEOKSY-URYDYNY

Krzysztof Sierosławski¹, Katarzyna Ślepokura¹, Tadeusz Lis¹ i Adam Kraszewski²

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
²Instytut Chemii Bioorganicznej, PAN, ul. Z. Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań

Et₃NH⁺ O H₃C O O O O O Cykliczny tiofosforan 5'-deoksy urydyny (5'-deoksy-2',3'-cUMPS) wykrystalizowano w postaci soli trietyloamoniowej (obok) [1]. Et₃NH(5'-deoksy-2',3'-cUMPS) krystalizuje w układzie rombowym, w grupie przestrzennej $P2_12_12_1$ (a = 7.632(3), b = 7.986(3), c = 31.326(8) Å, Z = 4, T = 100(2) K). 5'-deoksyrybofuranoza przyjmuje konformację skręconą ⁴ T_5 (parametry Cremera i Popla [2] wynoszą $Q_2 = 0.271(5)$ Å, $\Phi_2 = 299(1)^\circ$). Zasada azotowa w przedstawianej strukturze przyjmuje, rzadko obserwowana w tej klasie związków,

orientację *syn* względem pierścienia cukrowego [3]; wartość kąta χ (O1'–C1'–N1–C6) wynosi -97.6(5)°. Taka nietypowa konformacja zasady jest stabilizowana przez słabe wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe typu C–H…O (rysunek poniżej).

Przedstawiana struktura w połączeniu z wcześniej opublikowaną przez Saengera i Eksteina [4], strukturą 5'-hydroksy pochodnej, Et₃NH(2',3'-cUMPS), skłania do porównania obu anionów. Modyfikacja w pozycji 5' rybozy pozwala na prześledzenie zmian konformacyjnych zarówno *syn-anty* zasady azotowej, jak również konformacji reszty cukrowej. W przedstawionym przez Saengera i Eksteina anionie cUMPS, zasada azotowa ulokowana jest w pozycji *anty* względem pierścienia cukrowego, który z kolei przyjmuje konformację kopertową E_0 .



Rysunek. Struktura przestrzenna Et₃NH(5'-deoksy-2',3'-cUMPS) wraz z numeracją atomów i międzyoraz wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym. Elipsoidy drgań termicznych narysowano z 40% prawdopodobieństwem.

- [1] J. Jankowska, M. Wenska, M. Popenda, J. Stawiński, A. Kraszewski, *Tetrahedron Lett.*, **41** (2000) 2227.
- [2] D. Cremer & J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 1354.
- [3] Cambridge Structural Database (CSD); F. H. Allen, Acta Cryst.B, 58 (2002) 380.
- [4] W. Saenger, F. Ekstein, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 4712.

CRYSTAL STRUCTURE OF 2-(4[']-CHLORPHENYL)-4-METHYLBENZOPYRYLIUM PERCHLORATES

Roshal Alexander D.^a, <u>Sikorski Artur</u>^b, Baumer Vyacheslav N.^c, Novikov Alexander I.^d, Konitz Antoni ^{b,e} and Błażejowski Jerzy ^b

^a Institute of Chemistry at, V.N. Karazin Kharkov National University, 4, Svoboda sqr., Kharkiv, 60177, Ukraine,

^b University of Gdańsk, Faculty of Chemistry, J. Sobieskiego 18, 80-952, Gdansk, Poland,

Institute for Single Crystals NAS of Ukraine, 60, Lenin ave., Kharkiv,60001, Ukraine,

^d Kharkov Military University, 6 Svoboda sqr., Kharkov, 61022, Ukraine,

^e Gdańsk University of Technology, G. Narutowicza 11/12, , 80-952, Gdansk, Poland.

2-Phenylbenzopyrylium salts are widespread natural dyes (anthocyanides) having distinct high biological activity [1]. Some derivatives of 2-phenylbenzopyrylium salts exhibit intense luminescence and are used in the laser technique [2,3]. Spectral properties of the investigated compounds depend sharply on their geometrical structure, as well as on the structure of the different adducts of benzopyrylium cationes as dimers or nucleophile complexes with solvent molecules [4,5]. Such parameters as angle between benzopyrylium and phenyl fragments can determine not only changes in colour of substances but also appearance and intensity of their fluorescence [6]. Unfortunately, the structure of benzopyrylium salts is not investigated sufficiently. In this communication crystal structure of 2-(4 -chlorphenyl)-4-methylbenzopyrylium perchlorates are presented.



Study supported by state founds for scientific research under DS/8000-4-0026-6.

References:

- [1] Gera, M. Flavonoids-Advances in Research, New York:Pergamon, 1982.
- [2] Maeda, M. Laser Dyes. New York: Academic, 1984.
- [3] Deligeorgiev, T., Nikolov, P. & Tyutyulkov, N. (1987). Z. Naturforsch. 42a, 43-48.
- [4] Roshal, A.D., Minaev, D.Yu., Koval, V.L. & Novikov, A.I. (1998). Opt. Spectrosc. 85, 705-710.
- [5] Roshal, A.D., Minayev, D.Yu., Pedash, Yu.F. & Novikov, A.I. (2002). Polish J. Chem. 76, 1301-1321.
- [6] Roshal, A.D. (1999). Kharkov Univ. Bull. Chem. Sci. 4,125-129.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF A CALCIUM(II) COMPLEX WITH PYRIDAZINE-3-CARBOXYLATE AND WATER LIGANDS

Wojciech Starosta and Janusz Leciejewicz

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

The crystals of bis[(μ_2 -pyridazine-3-carboxylato-N,O,O')-trisaqua-calcium(II)] are monoclinic, space group P2₁/n with a = 9.173(1)Å, b = 10.539(2)Å, c = 14.984(3)Å, β = 99.43(3)° and Z = 4. The structure contains centrosymmetric dimeric molecules composed of two Ca(II) ions, each coordinated by two pyridazine-3-carboxylate ligand molecules via their N,O bonding moieties [Ca-O11 2.432(1) Å, Ca-N11 2.585(1) Å; Ca-O21 2.404(1) Å, Ca-N21 2.606(1) Å] and three water molecules [mean Ca-O 2.389(1)Å]. The calcium inions are bridged by two carboxylate oxygen atoms, each acting in a bidentate mode donated by ligand molecules coordinated to different metal ions forming a bridging path Ca-O11-Ca^T. The coordination number of the Ca(II) ion is eight, the coordination polyhedron is a strongly deformed decahedron. Coordinated water molecules participate in a hydrogen bond network linking the dimers.



Fig.1. The molecule of $Ca_2(C_5H_3N_2O_2)_4(H_2O)_6$ with atom-labeling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

THREE-DIMENSIONAL POLYMERIC MOLECULAR PATTERN INTHE CRYSTAL STRUCTURE OF A Ca(II) COMPLEX WITH PYRAZINE-2,3,5,6-TETRACARBOXYLATE AND WATER LIGANDS

Wojciech Starosta and Janusz Leciejewicz*

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

Centrosymmetric, triclinic unit cell of the title compound contains four (in two symmetry independent sites) Ca(II) ions, two fully deprotonated 2,3,5,6-PZTC ligand molecules with their geometrical centres in the inversion centres at 0, 1/2, 1/2 (molecule 1) and 0, 1/2, 0 (molecule 2) and two water molecules coordinated to the metal ions. All potential chelating sites of both ligand molecules are engagged in bridging the metal ions giving rise to a three-dimensional molecular network.

N,O and N^{XIII}, O ^{XIII} - bonding moieties of the ligand molecule 1 chelate the Ca1 and Ca1^{XIII} ions, while the second oxygen atoms O12 and O12^{XIII} are coordinated to Ca1^{VII} and Ca1^{VII} ions, respectively. Belonging to the remaining carboxylate groups oxygen atoms O13 and O13^{XIII} are bonded to Ca2^I and Ca2^{IX} ions respectively and the O14 and O14^{XII} oxygen atoms, each acting as bidentate are bonded to the Ca1^{VII} and Ca1^{VII} ions (O14) and Ca1^{II} and Ca1^{VII} ions (O14^{XIII}). Thus, the ligand molecule 1 bridges six Ca1 ions and two Ca2 ions. This bridging pathway with the atom labelling in respect to the inversion centre at 0,0,0 is shown in Fig.1

Having its geometrical centre at the inversion centre at 0, $\frac{1}{2}$, 0, the ligand molecule 2 chelates ten Ca ions. Fig.2 illustrates the bridging pathway with atom labelling in respect to the inversion centre at 0,0,0. The N,O-bonding moieties composed of N21, O21 and N21^{IX}, O21^{IX} atoms coordinate the Ca2 and Ca2^{IX} ions, respectively, while the second carboxylate oxygen atoms O22 and O22^{IX} acting as bidentate are linked to Ca2^{IV}, Ca1^{IV} and Ca2^{VI}, Ca1^{VI} ions, respectively. Oxygen atoms of the carboxylate groups which do not form the N,O bonding moieties act also as bidentate: O23 chelates Ca2^{IV} and Ca2^{II} ions, while the O23^{IX} atom – the Ca2^{VI} and Ca2^{XIV} ions. The O24 and O24^{IX} atoms are bonded to Ca1^{IV} and Ca1^{XIV} ions, respectively. In this way, the ligand molecule 2 bridges six Ca2 and four Ca1 ions.

The bridging pathways *via* ligand molecules 1 and 2 are interconnected by carboxylate oxygen atoms O13 and O13^{IX} donated by the ligand molecule 1 to the coordination polyhedron around the Ca2 ion and O22 and O24 oxygen atoms coordinating the Ca1 ion.

In the third bridging pathway, the coordinated water oxygen atom O10 joins two adjacent Ca1 and Ca2 ions. Since the Ca1-O10-Ca2 angle is 94.81(8)°, a catenated zig-zag motif is observed. The water molecule O10 acting as a donor provides also an additional pathway *via* very weak hydrogen bonds to carboxylate O14^{VIII} and O12^{VII} atoms.



Fig.1. The bridging mode of ligand molecule 1. Symmetry code in respect to the inversion centre at 0,0,0: ^{*I*} x, y, z-1; ^{*II*} x, y-1, z; ^{*III*} -x+1, -y+2, -z+1; ^{*IV*} -x+1, -y+1, -z+2; ^{*V*} -x+1, -y+2, -z+2; ^{*VI*} x-1, y, z; ^{*VII*} -x+1, -y+1, -z+1; ^{*VIII*} -x, -y+2, -z+1; ^{*IX*} -x, -y+2, -z+1; ^{*X*} x+1, y, z; ^{*XI*} x, y, z+1; ^{*XII*} x, y+1, z; ^{*XIII*} -x, -y+1, -z+1; ^{*XIV*} -x, -y+2, -z+2.



Fig. 2. The bridging mode of ligand molecule 2.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF DIMENTHYL METHYLPHOSPHONATE

<u>M. Szyrej</u>^a, W. Wieczorek^{a,b}, P. Bałczewski^{a,c}, A. Szadowiak^c

 ^a Institute of Chemistry and Environmental Protection, Jan Długosz University, Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa
^b Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

^c Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

The single crystals of investigated compound in the shape of colourless needles were obtained as a result of crystallization from ethyl ether. The crystal structure was investigated at 100(2)K, using the X-ray diffraction method (Kuma KM4-CCD, MoK α radiation, 0.71073 Å). The structure was solved by direct method and refined by the full-matrix least squares method based on F^2 using SHELXL-97 with anisotropical thermal parameters for all non H atoms.

For investigated compound were measured 10283 reflections ($\theta_{max}=28.5^{\circ}$) containing 5045 independent ($R_{int}=0.058$). The following crystal data were obtained: crystal system - triclinic, space group P1, a=9.296(3), b=11.017(4), c=12.441(4) Å, $\alpha=106.22(3)$, $\beta=105.00(3)$, $\gamma=104.98(3)^{\circ}$, V=1104.0(8) Å³, Z=2, $d_{calcd}=1.121$ g·cm⁻³, $\mu=0.14$ mm⁻¹, F(000)=412. Hydrogen atoms attached to C atoms were found in the difference Fourier synthesis and refined isotropically. The structure was refined over 3313 reflections with $I>2 \sigma(I)$ (390 refined parameters). For all data the final wR2 was 0.117, R1 = 0.052, S = 1.00, max. $\Delta \rho = 0.30$ e Å⁻³.

In the molecule is observed a deformation of the phosphorus tetrahedron. The found values of the O-P-O and O-P-C angles ranging from 101.9(1) to $116.2(1)^{\circ}$. The dihedral angle between mean planes of the two cyclohexane rings is $44.5(1)^{\circ}$. The significant differences between orientation of the two menthyl substituents with respect to the phosphorus tetrahedron were found. The torsion angles: C1-P1-O1-C11 95.1(2), C1-P1-O2-C21 173.4(1), O3-P1-O1-C11 -32.7(2), O3-P1-O2-C21 -61.1(2), 02-P1-01-C11 -158.1(1),O1-P1-O2-C21 62.2(1)show these differences. The cyclohexane rings of the menthyl residue C11-C16 and C21-C26 exist in a typical chair conformation. Also the situation of isopropyl and methyl group in C11-C16 and C21-C26 cyclohexane rings are different. The identified chiral centers and their absolute configurations are: R_{C11}, S_{C12}, R_{C15}, R_{C21}, S_{C22}, R_{C25}.

There are no classic hydrogen bonds in these molecule. In the structure of molecule were found on C(11)-H(111)^mO(3), C(17)-H(171)^mO(1), C(26)-H(261)^mO(1), C(27)-H(271)^mO(2) short intramolecular interactions, which according to Desiraju and Steiner [1], can be considered as weak hydrogen bonds (D...A distances are: 3.040(3), 2.926(3), 3.248(3), 2.938(3)Å and D-H...A angles are: 109.5(13), 104.6(14), 125.2(13), 103.2(12)°, respectively). The molecules of investigated compound are linked by intermolecular weak hydrogen bonds, C(1)-H(13)....O(3) (symmetry transformation 1-x; 1-y; 2-z) and C(13)-H(131)...O(3) (symmetry transformation 2-x; 1-y; 2-z), where

D...A distances are: 3.463(3), 3.434(3)Å and D-H...A angles are: 170.4(17), $161.4(16)^\circ$, respectively and create one dimensional chains running along the a axis.



References:

[1] Desiraju, G.R., Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. Oxford University Press, Oxford 1999.

STRUCTURE AND PHASE TRANSITION IN PYRIDAZINE PERCHLORATE

B. Kosturek, <u>A. Waśkowska¹</u>, S. Dacko, Z. Czapla

Institute of Experimental Physics, University of Wrocław M. Borna 9, 50-204 Wrocław ¹Institute of Low Temperature and Structural Research, Polish Academy of Sciences, 50-422 Wrocław

Organic-inorganic crystals containing pyridinium or imidazolium cations and AX_4 anions, where A = B, Cl, I and, X = F, O, exhibit diverse phase transitions of structural and ferroic nature. Their properties became an interesting subject of numerous studies. Molecular mechanism of the phase transitions in this class of compounds is related to the dynamics of constituent cationic and anionic units. Synthesis of pyridazine salt, $(C_4H_4N_2)HClO_4$, was undertaken in search for *new* ferroic materials based on the planar cationic units, which can potentially be involved in formation of hydrogen bonding. We present now the results of studies on the structure and temperature dependent properties of the compound, investigated by using an X-ray diffraction technique, dielectric and linear birefringence measurements as well as an optical analysis of the domain structure under polarizing microscope. The results can be summarized as follows:

1. X-ray diffraction data have shown that room temperature structure of pyridazine perchlorate is monoclinic, $P2_{I}/m$, with unit cell dimensions a = 5.282(1), b = 8.679(2) c = 15.039(3) Å, $\beta = 94.98^{\circ}$. It is stabilized by a system of hydrogen bonds linking the distorted CIO_{4}^{-} anionic groups and flat rings of the protonated pyridazine. All atoms in the molecule are well located at their positions and thermal displacement amplitudes do not show anomalous features. Thermally activated vibrations of the molecular units in the high temperature phase (I) may cause the interionic hydrogen bonds to be broken, leading in consequence to the higher crystal symmetry.



Figure1. The *b*-axis projection of the structure at room temperature

2. Dielectric measurements evidenced the structural phase transition of the first order at T = 343 K with thermal hysteresis of about 3 K.

3. Optical observations along the b-axis have shown the phase front propagation, characteristic of the first order phase transition. In the region of the transition, a coexistence of the two phases was observed. The domain structure arriving on cooling to the phase II, disappeared after heating to the phase I.



Figure. 2. The *b*-plate of pyridazine perchlorate in the polarized light: a)- virgin crystal, b) and c)- first domains of the new phase, d)- the crystal surface above T= 343 K, e)- an onset of the phase II on cooling from phase I, f)- domain pattern at RT.

The domain pattern observed along the $[\bar{1}01]$ direction and transformation to the optically uniaxial system gives hints on the rhombohedral symmetry of the phase I.



Figure 3. a)- Domain pattern in the [101] direction of the monoclinic phase II after cooling from the phase I; b) –schematic relation between the monoclinic and rhombohedral cell of the phase I.

The molecular packing in the unit cell with Z=4 at RT phase II and the direction of the unique axis in the high temperature phase I suggest doubling of the rhombohedral cell at the phase transition. Three orientation states of the monoclinic symmetry have been observed on cooling.

4. Linear birefringence studies confirmed the first order nature of the I-II-I phase transition.

SPOSOBY ASOCJACJI W SIECI KRYSTALICZNEJ POCHODNYCH 4-METYLO-1,2,3-TIADIAZOLU

Irena Wawrzycka-Gorczyca¹, Agata Siwek², Maria Dobosz²

¹Wydział Chemii, Zakład Krystalografii, UMCS, Lublin ²Wydział Farmaceutyczny, Katedra i Zakład Chemii Organicznej, AM, Lublin

Analizie poddano cztery pochodne 4-metylo-1,2,3-tiadiazolu. Wszystkie związki krystalizują w układzie jednoskośnym: (**I**) 4-etylo-5-(4-metylo-1,2,3-tiadiazolo-5-ylo)-2,4-dihydro-3*H*-1,2,4-triazolo-3-tion ($P2_1/n$), (**II**) kwas [3-(4-metylo-1,2,3-tiadiazolo-5-ylo)-5-tiokso-1,5-dihydro-4*H*-1,2,4-triazolo-4-ylo]octowy ($P2_1/c$), (**III**) 4-metylo-5-(5-pentylo-1,3,4-tiadiazolo-2-ylo)-1,2,3-tiadiazol ($P2_1/n$), (**IV**) 4-metylo-*N*-(4-okso-2-tioksoimidazolidyno-3-ylo)-1,2,3-tiadiazolo-5-karboksamid ($P2_1/c$) [1].

Cząsteczki **I-III** zawierają dwa pierścienie heterocykliczne połączone wiązaniem C-C. W przypadku **I** i **II** jest to połączenie tiadiazol–triazol, natomiast w **III** są to dwa pierścienie tiadiazolu. W cząsteczce **IV** pierścienie tiadiazolu i tiohydantoiny łączy grupa amidowa, Rys. 1.

Rodzaj układu heterocyklicznego oraz obecność różnego typu podstawników determinuje sposób asocjacji cząsteczek w ciele stałym. Mimo różnorodności w budowie chemicznej cząsteczek, w kryształach możemy zaobserwować stałe motywy strukturalne, są to centrosymetryczne dimery.

W kryształach I i II dimery powstają zarówno przez wiązania wodorowe N– H…S (triazol…S=C) jak i C–H…N (metylen…tiadiazol). Cząsteczki połączone tymi wiązaniami tworzą wstęgi. Ponadto wiązania O–H…N oraz C–H…N/O łączą cząsteczki w trójwymiarową sieć krystaliczną.

Ze wzglądu na konformację cząsteczki **III**, która jako jedyna wśród omawianych jest praktycznie płaska, oraz obecność zaledwie jednej grupy donorowej (–NH), w krysztale **III** występuje jedynie wiązanie N–H…N, a cząsteczki tworzą centrosymetryczne dimery, Rys 2.

W krysztale **IV**, cząsteczki tworzą dimery dzięki wiązaniom N–H···O (tiohydantoina···amid), trójwymiarowa sieć krystaliczna powstaje przez wiązania N–H···N (amid/tiohydantoina···tiadiazol).



Rys. 1

Rys. 2

Literatura: [1] Wawrzycka-Gorczyca, A. Siwek, M. Dobosz, *Acta Cryst. E.*, **62** (2006) 0864.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE NEW COPPER(II) COMPLEX WITH 1,3,5-TRIMETHYLPYRAZOLE AND NITRATE IONS

M. Z. Wiśniewski, A. Wojciechowska, R. Wysokiński

 ^{a)} Instytut Chemii Akademii Świętokrzyskiej, ul. Chęcińska 5, 25-020 Kielce
^{b)} Zakład Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej, Politechnika Wrocławska, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

The structure of the Cu^{II} complex with 1,4,5-trimethylpyrazole showed the *cis*position of the pyrazole ring and bidentate coordination two nitrate molecules [1]. Therefore, it seems worthwhile to survey coordination compounds of Cu^{II} with 1,3,5trimethylpyrazole (1,3,5TMePz). The structure of *trans*-[Cu(1,3,5-TMePz)₂(NO₃)₂] is orthorhombic with space group $P2_12_12_1$. The complex crystallizes with lattice parameters: a = 7.6784(8), b = 13.5856(11), c = 16.3372(13) Å, V = 1704.2(3) Å³ and Z=4. The Cu^{II} cation is coordinated by two pyrazole ligand through their N2 atoms and two nitrate anions bounded via two oxygen atoms. The pyrazole ligands are located in *trans*- positions. Due to difference in Cu-O₃N nitrate ion bond lengths, the deformation of octahedral symmetry was found. The experimental bond lengths for Cu-O(2), Cu-O(5), Cu-O(4), Cu-O(1) are 2.075(4), 2.077(4), 2.378(3), 2.424(3) Å, respectively, and those of Cu-N(2), Cu-N(2) are equal 1.957(4), 1.958(4) Å, respectively. The optimized geometry, harmonic frequencies, IR intensities and Raman scattering activities of studied compound were calculated using density functional three-parameter model (B3LYP) [2] with the LanL2DZ [3] basis set. The theoretical Cu^{II}-ligand bond lengths showed good agreement with experiment. The atomic charges and the nature of electronic interactions were studied by natural bond orbital (NBO) analysis. All calculations have been performed with the Gaussian 03 package [4]. The UV-VIS study of the title compound indicates the presence of the $CuN_2O_2O_2$ chromophore. The position of d-d bands are typical for strongly distorted six-coordinated environment of. Cu^{II} ion. The electronic spectra have been effectively analysed in the D_{2h} quasioctahedral symmetries

References:

- [1] M. Z. Wiśniewski, T. Głowiak, Pol. J. Chem. 74 (2000) 1023.
- [2] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 104 (1996) 1040.
- [3] P. J. Hay, W. R. Wadt, J Chem Phys. 82 (1985) 270 and 299
- [4] M. J. Frisch, et al., Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004

TO WHAT EXTEND DO PACKING FORCES ALTER MOLECULAR CONFORMATION? TWO CONFORMERS OF (S)-2-ETHOXY(PHENYL)PHOSPHORYLACRYLATE ANION COEXISTING IN THE CRYSTAL ENVIRONMENT

Jakub Wojciechowski, Henryk Krawczyk, Marcin Śliwiński and Wojciech M. Wolf

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

Optically pure dicyclohexylammonium (*S*)-2-ethoxy(phenyl)phosphorylacrylate (I) has been synthetized from dicyclohexylammonium (*R*)-ethoxy(phenyl)phosphorylacetate (II) and paraformaldehyde as an important Michael acceptor. The crystal of (I) is composed of molecular clusters in which two cations are connected by strong hydrogen bonds with two anions. Both anions adopt distinctively different conformations. Similarly, in the solid state ³¹P NMR signals derived from two conformers were observed. However, spectra recorded at temperatures ranging in value from 20°C to -70°C for samples dissolved in CDCl₃ indicated presence of a single conformer. The major effect responsible for that phenomenon seems to be the C-H^{...} π interaction between phenyl rings form the neighbouring molecular clusters. Conformation of anions is additionally affected by electron density delocalizations involving polar groups and unsaturated vinyl fragment. The latter effects were examined using the *Natural Bond Orbital* methodology [1]. Wave functions were calculated at the *ab initio* level.

Crystal data: a = 9.2949(1), b = 10.3939(2), c = 13.9495(2) Å, $\alpha = 79.763(1)$, $\beta = 71.835(1)$, $\gamma = 66.945(1)^{\circ}$, *P*1, Cu*K* α radiation, Brucker SMART APEX diffractometer, 12864 measured reflections, 6994 unique data, $R_{int} = 0.0107$, wR2 = 0.1232, conventional R = 0.0422 for 6946 reflections with $F > 4\sigma(F)$) and R = 0.0423 for all data, S = 1.072, Flack parameter x = 0.04(2), number of Friedel pairs used in the refinement n = 2692. Software used for structure solution and refinement: *SHELXTL* (Version 6.14).



Fig. 1 The molecular structure of two symmetrically independent anions of (I), showing the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

References:

[1] Weinhold F., Landis C., Valency and Bonding. Cambridge University Press, Cambridge, 2005 Quantum chemical calculations were performed in ACK Cyfronet, Kraków (grants: 055/1999 and /056/1999).

CRYSTALLOGRAPHIC STUDIES OF 1,3-β-GLUCANASE FROM POTATO

Agnieszka Wojtkowiak¹, Kamil Witek², Jacek Hennig², Mariusz Jaskólski^{1,3}

 1- Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań, 2- Institute of Biochemistry and Biophysics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, 3- Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznań

Glycosyl hydrolases are enzymes responsible for energy uptake, cell wall expansion and degradation, and turnover of signalling molecules. A group of 1,3- β -glucanases from plants possess the ability to hydrolyze 1,3- β -glucosyl linkages, but only when several contiguous 1,3- β -linked glucosyl residues are present. These polysaccharide endohydrolases are classified as PR-2 (phatogenesis-related class 2) proteins because they are expressed in the plant tissue when the organism is subjected to attack by pathogenic microorganisms, and also because 1,3- β -glucans are commonly found in fungal cell walls. 1,3- β -Glucanases are also involved in other physiological processes (eg. cell division, fruit ripening) but the exact role and mechanism of their action is not fully understood. Up till now there has been no structural information about 1,3- β -glucanases form dicotyledonous plants, including *Solanum tuberosum*.

Crystals of 1,3- β -glucanase (with molecular mass of 35.5 kDa) from *Solanum tuberosum* were obtained by hanging drop vapor diffusion method at room temperature from 9 mg/ml protein solution containing 0.2 M ammonium acetate, 0.1 M sodium acetate, pH 4.6, and 30% w/v PEG4000. Crystals appeared after 3 days and reached maximum dimentions of 0.05×0.1×0.3 mm after 10 days. Diffraction data to 1.5 Å resolution were collected at 100 K using synchrotron radiation generated at beamline X13 of the DESY sychrotron in Hamburg. The crystals are monoclinic, space group *P*2₁, with a = 75.5 Å, b = 49.3 Å, c = 83.0 Å, β = 103.5°, and contain two protein molecules in the asymmetric unit, corresponding to a Matthews volume of 2.0 Å³/Da and 37.2% solvent content. The structure has been solved by molecular replacement and refined using maximum-likelihood targets to R/R_{free} factors of 0.210/0.224.

1,3- β -Glucanase from potato exhibits an α/β barrel fold (Fig. 1). This fold is defined by eight parallel β strands in the interior of the protein, surrounded by a layer of helices. Usually, there is a single α -helix between each pair of adjacent β -strands forming the outer shell of the protein. In the present case, the second half of the barrel has a more elaborate arrangement of secondary structural elements. There are two additional short antiparallel β -strands which together with the neighboring short helices form a subdomain. Due to the presence of this subdomain, the protein possesses an elongated elliptical shape. The most pronounced structural feature of this 1,3- β glucanase is a deep cleft approximately 35 Å long, running along the upper part of the entire molecule (Fig. 2). The length of the groove suggests that it can accommodate seven or eight glucan residues from a substrate polysaccharide chain.



Fig. 1 A The overall structure of 1,3- β -glucanase from potato. The strands of the β -sheet (red) are surrounded by α -helices (green). B Topology diagram of the protein with color scheme as in A.



Fig. 2 Molecular surface of 1,3- β -glucanase. A top view B side view. The position of the active center is marked in red.

MODELOWANIE MOLEKULARNYCH KRYSZTAŁÓW ODMIAN POLIMORFICZNYCH METODAMI KWANTOWO-CHEMICZNYMI

<u>Grażyna Wójcik</u>^{*a*}, Izabela Mossakowska^{*a*}, Jarosłąw J. Szymczak^{*a,b*}, Szczepan Roszak^{*a,b*}, Jerzy Leszczynski^{*b*}

 ^a Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej, Politechnika Wrocławska; E-mail: grazyna.m.wojcik@pwr.wroc.pl
^b Computational Center for Molecular Structure and Interactions, Jackson State University, Mississippi.

Struktura krystaliczna związku organicznego zależy od wielu, najczęściej niezbyt silnych oddziaływań międzycząsteczkowych. Energia tych oddziaływań jest funkcją odległości między oddziałującymi cząsteczkami i atomami, a więc największy udział w energii mają oddziaływania między najbliższymi sąsiadami. To stwierdzenie było podstawą naszego podejścia do kwantowo-chemicznego (MP2) obliczania energii oddziaływań w kryształach odmian polimorficznych p-nitrofenolu i m-nitrofenolu. Zastosowano model klasterowy jako reprezentujący oddziaływania międzycząsteczkowe w krysztale. Do obliczeń użyto współrzędne atomowe wyznaczone eksperymentalnie [1]. Jako klastery molekularne, traktowane jako tzw. klocki budujace kryształ, przyjęto trzy rodzaje dimerów molekularych: dwie cząsteczki połaczone wiązaniem wodorowym OH...O(N), dwie cząsteczki nakładające się równolegle (głowa do głowy) lub dwie cząsteczki nakładające się antyrównolegle (głowa do ogona) oraz tzw. T-dimery (dwie cząsteczki ułożone prostopadle). Obliczone energie oddziaływań uwzlędniały podział na energię elektrostatyczną, energię wymienną (odpychania), energię delokalizacji (energia polaryzacyjna i charge-transfer) oraz korelację elektronową (energia oddziaływań dyspersyjnych). Obliczone energie dobrze odtwarzają wzajemne relacje energetyczne między polimorfami p-nitrofenolu i *m*-nitrofenolu i mogą służyć jako pierwsze przybliżenie własności tych kryształów. kwantowo-chemicznych zostaną porównane z wynikami Wyniki obliczeń eksperymentalnymi: drganiami molekularnymi wyznaczonymi w ramach formalizmu TLS z wielotemperaturowych badań struktur kryształów oraz kalorymetrycznymi badaniami przemian polimorficznych metodą DSC [1, 2].

- [1] Wójcik, G.; Holband, J.; Szymczak, J; Roszak, S.; Leszczynski, J., Cryst. Growth Des., 6 (2006) 274.
- [2] Wójcik, G.; Mossakowska, I. Acta Cryst. B, 62 (2006) 143.

SYNTEZA I STRUKTURA POCHODNYCH TRIBENZYLOGERMANOWYCH

Krzysztof Pypowski, <u>Waldemar Wysocki</u>, Mikołaj Jerczak, Zbigniew Karczmarzyk

Instytut Chemii, Akademia Podlaska, ul. 3-go Maja 54, 08-110 Siedlce

Tribenzylowe pochodne germanu stanowią analogi związków krzemowych, dla których potwierdzono i udokumentowano praktyczną użyteczność w syntezie rozbudowanych układów organicznych [1]. Chemia związków germanoorganicznych budzi coraz większe zainteresowanie z uwagi na fakt występowania subtelnych różnic we właściwościach fizykochemicznych, które znacząco wpływają na wyższą aktywność biologiczną w porównaniu do odpowiadających im analogów krzemowych [2].

W prezentowanym komunikacie przedstawiamy syntezę i strukturę krystaliczną dwóch pochodnych tribenzylogermanowych: tribenzylohydrogermanu (1) i tribenzylochlorogermanu (2), otrzymanych w wyniku reakcji Grignarda z czterochlorkiem germanu i redukcji z wykorzystaniem glinowodorku litowego.



<u>Dane krystalograficzne (1)</u>: C₂₁H₂₂Ge, M_r = 346.98, układ rombowy, Pbca, a = 16.7458(5), b = 8.0702(3), c = 26.7682(7) Å, V = 3617.5(2) Å³, Z = 8, D_x = 1.274 gcm⁻³, μ = 1.689 mm⁻¹, MoK α , λ = 0.71073 Å, T = 293 K, R = 0.0296 dla 5713 refleksów.

<u>Dane krystalograficzne (2)</u>: $C_{21}H_{21}ClGe$, $M_r = 381.42$, układ trygonalny, R3, a = 16.5654(5), c = 6.0109(3) Å, V = 1428.48(9) Å³, Z = 3, D_x = 1.330 gcm⁻³, $\mu = 1.746 \text{ mm}^{-1}$, MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å, T = 293 K, R = 0.0184 dla 1573 refleksów.

- [1] Fleming, M. G. Maloney, Science of Synthesis, Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations, Thieme Verlag, Vol. 4 i Vol. 5, (2003).
- [2] Z. Rappoport, The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds, Wiley, Vol. 2, (2002).

ZASTOSOWANIE MIKROSKOPU OPTYCZNEGO DO BADAŃ PRZEJŚĆ SPINOWYCH

Maciej Zubko, Paweł Zajdel, Sebastian Szulc, Maria Nowak, Joachim Kusz

Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40–007 Katowice

Mikroskopy optyczne są podstawowym wyposażeniem laboratoriów rentgenowskich. Służą one zarówno do przygotowania monokryształów do pomiarów, jak i do wstępnego określenia ich jakości (np. przy użyciu światła spolaryzowanego). W poniższej pracy zostało przedstawione ciekawe zastosowanie mikroskopu optycznego do wstępnych badań przejść spinowych w wybranych związkach kompleksowych.

Charakterystyczną cechą przejść spinowych w większości związków kompleksowych Fe(II) jest zmiana koloru kryształów. Wykorzystując tę własność można bardzo prosto i szybko po otrzymaniu nowych związków ustalić, czy i w jakiej temperaturze następuje przejście spinowe. W tym celu wykorzystano przystawkę chłodzaco - grzewcza firmy LINKAM wraz z mikroskopem stereoskopowym Stemi 2000-C firmy Zeiss wyposażonym w kolorową kamerę CCD z wyjściem S-VIDEO podłaczona do komputera PC. Przystawka pozwala ogrzewać próbki do temperatury 600°C lub chłodzić je do temperatury -196°C, przy zachowaniu stabilności rzędu 0.1°C. Mikroskop ten został dodatkowo wyposażony w polaryzator oraz analizator, zarówno dla wiązki światła przechodzącego, jak i odbitego. Dzięki napisanym w naszym zespole programom, możemy zsynchronizować komputerowe sterowanie temperaturą z jednoczesnym nagrywaniem obrazu obserwowanego pod mikroskopem (maksymalnie 25 klatek na sekundę). Obróbka danych polega na przypisaniu każdej klatce (na podstawie czasu) odpowiedniej temperatury i jednoczesnej analizie zmian trzech składowych barw RGB (tj. czerwonej, zielonej, niebieskiej). Na wykresach przedstawiających zależność poszczególnych składowych kolorów od kolejnych klatek (temperatury), można zaobserwować, nawet dla pojedynczych, bardzo małych kryształów, przejście fazowe i określić jego temperature oraz rodzaj przejścia. Podczas przejść spinowych parametry sieciowe ulegają radykalnej zmianie, co prowadzi często do pęknięć badanego monokryształu. Opisany wyżej zestaw, na podstawie analizy obrazu video, pozwala znaleźć bezpieczny sposób schładzania, zapobiegający pękaniu kryształów. Umożliwia to optymalne zaplanowanie czasochłonnego eksperymentu rentgenowskiego.

Przedmiotem badań były trzy związki kompleksowe. W pierwszym związku, $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ (ptz–1–propylotetrazol), zmiana stanu spinowego następuje w temperaturze około 135K i przy wolnym schładzaniu towarzyszy jej przejście strukturalne [1]. Bardzo podobna sytuacja występuje w kompleksie $[Fe(ptz)_6](ClO_4)_2$ [2]. Kolejnym badanym kompleksem jest $[Fe(btzb)_3](PF_6)_2$ ·H₂O (btzb–1,4-bis(tetrazol-1–yl)butan), wykazujący dwustopniowe przejście spinowe w temperaturach od ~ 184K do ~ 177K oraz od ~ 169K do ~ 165K [3].

- [1] J. Kusz, H. Spiering, P. Gütlich, J. Appl. Cryst.33 (2000) 201 205
- [2] J. Kusz, H. Spiering, P. Gütlich, J. Appl. Cryst. 37 (2005) 589 595
- [3] C. M. Grunert, J. Schweifer, P. Weinberg, W. Linert, K. Meier, G. Hilscher, M. Müller, G. Wiesinger, P. von Koningsbruggen, Inorg. Chem. 43 (2004) 155 - 165

DETERMINATION OF COMPOSITION, SIZE AND ORIENTATION OF Ge-Si ISLANDS BURIED IN SILICON MATRIX BY XAFS AND HRTEM ANALYSIS

I. N. Demchenko¹, <u>K. Ławniczak-Jabłońska¹</u>, S. Kret¹, M. Zak¹ and A. Novikov²

¹Institute of Physics PAS, al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw, Poland ²Institute for Physics of Microstructures RAS, GSP-105, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

Development of Si-based optoelectronics and their potential applications in microelectronics stimulate the interest in the physical properties of quantum confined semiconductor heterostructures. Therefore, these structures have attracted wide attention of scientific community from both the experimental and the theoretical point of view.

In present work the usefulness of X-Ray Absorption Fine Spectroscopy (XAFS) for strain and composition determination in buried low dimensional structures will be shown. In most of reported cases, consideration of the local microstructure around Ge atoms buried in silicon matrix is restricted to the first coordination shell. But, for accurate calculating of the optical and electronic properties of Ge and Ge-Si nanostructures, one also needs to determine reliably the tetragonal distortion of the lattice. Therefore, for a trustworthy and exact distortion determination it is essential to take into account higher shells for Ge islands. In this work qualitative and quantitative analysis of Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectra for three coordination shells with taking into account multiple-scattering will be presented. Additionally, the model deduced from EXAFS analysis is used for X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES) calculation and determination of optical parameters. The size and shape of formed structures were finally examined by High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM).

XAFS measurements were done at the A1 experimental station in HASYLAB (Hamburg, Germany) using the double crystal Si (111) monochromator at the liquid nitrogen temperature. The experiments were performed at the K-edge of Ge (11103 eV) using seven-element Si fluorescence detector. The spectrum was measured at the angle of 45° between the sample surface and the polarization vector of the synchrotron radiation.

For interpretation of fitting results of EXAFS spectra the two models will be presented. One assuming the existence of Ge core inside island on Ge-Si wetting layer (with concentration of Ge 0.35 from TEM analysis) is based on macroscopic-elastic theory. Other one assumes the existence of only Ge-Si homogeneous alloy islands. The knowledge gained from XAFS and HRTEM is used for calculation of band structure diagram and comparison it with PL experimental spectrum.

Acknowledgements

This work was partially supported by the IHP-Contract HPRI-CT-2001-00140 of the European Commission.

X-RAY POWDER DIFFRACTION STUDY OF HYDROGEL CHITOSAN MEMBRANES

Waldemar Maniukiewicz^a and Zofia Modrzejewska^b

^{a)} Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź, ^{b)}Faculty of Process and Environmental Engineering, Technical University of Łódź

Nowadays, natural polymeric materials have become increasingly important due to their abundance and low costs. Of many kinds of polysaccharides, chitin and its derivative chitosan are particularly interesting because of their unique physicochemical and biological properties [1]. The prominent features are closely related to the amino groups polysaccharides these amino that structurally similar of are to cellulose which possesses only hydroxyl groups. Chitin and chitosan are thus versatile biopolymers of growing importance in biotechnology with many emerging applications in medicine, agriculture ad environment protection [2]. In our study a structural characteristic of hydrogel chitosan membranes is given. The membranes were formed by the phase inversion method. Chitosan of molecular weight of 500, 700 kD and deacetylation degree of 90 and 67 % respectively, was used in the experiments. The membrane-forming solutions were chitosan salts in the form of acetate, lactate and malate with different polymer concentrations. The amount of solvent stoichiometrically to the content of amino was chosen groups a chitosan molecule. The coagulation was carried out up to 5% NaOH and 10% Na₂CO₃. To maintain the porous structure, after formation the membranes were plastified in an emulsion of linolenic acid, glycerin and calcium chloride. The effect of salt type, polymer concentration and the type of coagulant and plastifier on membrane crystallinity was analysed. Results were compared with similar studies on an unprocessed polymer. The structural characteristics were based on the analysis XRD powder diffraction patterns. X-ray diffraction results were obtained using X'PERT PRO powder diffractometer employing CuKa radiation. Hydrogel chitosan membranes reveal better ordering than the initial polymer. Pure chitosan exhibits rather amorphous properties.

References:

- [1] G.A.F, Roberts "Chitin Chemistry", Macmillan, London (1992)
- [2] Goosen M.F.A, "Application of Chitin and Chitosan", Technomic Publisher, Lancaster, PA(1997)

B-40

SKŁADNIKI KRYSTALICZNE W "DZIAŁKACH" AMFETAMINY

Adam Mazurek

Wydział Chemii Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego KGP Al. Ujazdowskie 7, 00-583 Warszawa

Analizę dyfraktometryczną stosuje się w Wydziale Chemii CLK KGP głownie do oznaczania jakościowego składu działek amfetaminy. Badania wykonuje się na dyfraktometrze rentgenowskim XRD 7 firmy Seifert - FPM. Zasadę metody opisano szczegółowo w "Problemach Kryminalistyki" [1]. Korzysta się z lampy z miedzianą antykatodą, stosując napięcie rzędu 30kV i natężenia 15 mA. Rejestracja dokonywana jest licznikiem pozycyjnie czułym firmy Braun. Interpretację przeprowadza się wykorzystaniem bazy danych PDF –2.

Po kilku latach stosowania analiza dyfraktometryczna znalazła mocne, choć nieformalnie miejsce wśród metod analitycznych kategorii A [2]. Rocznie wykonuje się analizy dyfraktometryczne do ponad 350 ekspertyz zabezpieczanych narkotyków oraz śladów pochodzących z nielegalnych laboratoriów. Wyniki dyfraktometryczne są weryfikowane badaniem próbek z wykorzystaniem mikroskopu polaryzacyjnego [3]. Zamieszczone zdjęcia wykonano na mikroskopie OLYMPUS przy powiększeniu 10x26,5 i zastosowaniu skrzyżowanych polaryzatorów. Próbki amfetaminy konfiskowanej w trakcie spraw procesowych wykazują znaczne zróżnicowanie składu jakościowego. Z jednej strony zróżnicowana jest postać krystaliczna substancji czynnej, a z drugiej występuje szeroka gama dodatków. Amfetamina obecna najcześciej w postaci siarczanu amfetaminy, sporadycznie spotka się fosforan, chlorowodorek amfetaminy, a nawet szczawian amfetaminy. Kryształy czystej amfetaminy tworzą często nieregularne agregaty. Siarczan amfetaminy występuje zwykle w formie karcie nr 29-1544 z bazy PDF -2. krystalicznej o danych odpowiadających Stwierdzono polimorfizm siarczanu amfetaminy. Dość czesto spotyka sie postać opisaną na karcie 29-1543. W czystej postaci siarczan amfetaminy spotyka się dość rzadko. Działki amfetaminy, a także większe kilkusetgramowe czy kilogramowe opakowania są zwykle rozcieńczone. Mogą one pochodzić z produkcji jak tenardyt siarczan sodu Na₂SO4₂, lecz zwykle są to świadomie dodawane substancje. Znaczącą pozycję wśród dodatków stanowią cukry: najczęściej monohydraty glukozy, laktozy oraz bezwodne: glukoza, sacharoza, mannitol. Nadzwyczaj często dodaje się monohydratu kreatyny.

Z dodatków substancji organicznych stwierdza się także asparaginian magnezu, a także glutaminę. Spotyka się substancje czynne występujące w lekach jak np. kwas acetylosalicylowy, acetaminofen.

 $\label{eq:caco} Dodatki mineralne to NaHCO_3 - nahcolit, rzadziej węglan wapnia kalcyt CaCO_3, hydromagnezyt - Mg_5[OH|(CO_3)_2]_2 \cdot 4H_2O, talk - Mg_3[(OH)_2|Si_4O_{10}], brushyt$

- CaH[PO₄] ·2 H₂O, który jest składnikiem kości ludzkich i zwierzęcych.

Stwierdza się boraks - $Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot\!\!8H_2O$ oraz kwas borny H_3BO_3 _-sassolin.
- [1] Mazurek A.: Zastosowanie rentgenowskiej analizy fazowej w badaniach kryminalistycznych. "Problemy Kryminalistyki" 1997, nr 218 s. 33 - 38.
- [2] Krawczyk W.: Nielegalne laboratoria narkotykowe. Wydawnictwo Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego KGP Warszawa 2005 s. 190.
- [3] Mazurek A.: Badania mineralogiczne śladów kryminalistycznych. Zeszyt Metodyczny nr 6. Wydawnictwo Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego KGP Warszawa 2000 s. 21 - 25.

B-41

STRUCTURE AND SORPTION PROPERTIES OF NATURAL CLINOPTILOLITE ZEOLITE

<u>Andrzej Miecznikowski</u>¹, Anna Jankowska², Witold Mielcarek³, Jan Krasoń⁴, Janusz M. Jabłoński⁵

 ^{1,2}Chemistry and Technology of Fuels, Wrocław University of Technology, ul. Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław, Poland; E-mail: miecznik@pwr.wroc.pl, anna.jankowska@pwr.wroc.pl
 ³ Electrotechnical Institute, ul. Marii Sklodowskiej Curie 55/51, 50-369 Wrocław, Poland, E-mail: mielcar@iel.wroc.pl
 ⁴ Geoexplorers International Inc. 5777 East Evans Ave. Suite 4, Denver, Colorado 80222, USA E-mail: geoexpl@eazy.net
 ⁵ Institute of Low Temperature and Structure Research; Polish Academy of Sciences;

ul. Okolna 2; 50-950 Wrocław, Poland. E-mail: janusz@int.pan.wroc.pl

Clinoptilolite(Si/Al>4) aluminasilica mineral belonging to heulandite(Si/Al<4) group is most abundant of zeolites in the sedimentary rocks. The unit cell with a space group $C \ 1 \ 2/m \ 1$ has two dimensional system of channels with 10-(ellipsoidal, 0.30-076 nm) and 8-(circular, 0.33-0.46 nm) rings built of (Al,Si)O₄ tetrahedrons. Along Z-axis the channels are with 10 and 8- of pore openings and along X-axis are the channels with the 8- of pore openings (0.26-0.47 nm).

At the crossing of channels the cavities are created. The negative charges of AlO₄ tetrahedrons are neutralized by positively charges of extraframework(exchangeable cations) like Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ and many others. The most common ideal formula is (Na,K,Mg)₆Al₆Si₃₀ O₇₂ · 24 H₂O. Into the cavities and channels can be sorbed molecules of H₂O, NOx , CO₂, CH₄, SO₂, NH₃ and others [1]. The unit cell parameters a=1.77 nm, b=1.78 nm, c=0.74 nm, β =118°, Z=1 (Fig. 1) [2]. Clinoptilolite according to its porosity structural properties has been used for ion exchange for removal radioactive isotopes, heavy metals and organic contaminations of water, also for sorption and separation of many gases.



Figure 1. Framework of the 12 unit cells of clinoptilolite zeolite, view on the XY plane. The channels with pore openings of 10-(ellipsoidal) and 8-(circular) tetrahedral rings built of the (Al,Si)O₄ tetrahedrons along Z axis are visible. Inside the channels and cavites are extra framework (exchangeable cations) and sorbed molecules.

Adsorption measurements have been performed at room temperature by a static technique using a gravimetric vacuum apparatus (McBain quartz spring balance) [3]. The isotherms are presented in Figures 2 and 3.

B-41



Figure 2. Adsorption isotherms of carbon dioxide at 298K in natural clinoptilolite washed and treatment with 2M HCl and synthetic zeolites 4A(Na-A) and 5A(Ca-A)



Figure 3. Adsorption isotherms of methane at 298 K in synthetic 4A and 5A zeolite and natural clinoptilolite washed and treated with 2 M HCl

References:

- [1] A.Javaraman, A.J.Hernandez-Maldonado, R.T.Yang, D.Chinn, C.L.Munson, D.H.Mohr, *Chemical Engineering Science* **59** (2004) 2407-2417
- [2] J.Krason, R. Diduszko, and A. Miecznikowski, *Proceedings from 45-th Polish Crystallographic Meeting*, 26-27 June 2003, Wrocław, Poland, pp. 169-170
- [3] A.Jankowska, T. Siemieniewska, K.Tomków, M. Jasieńko-Hałat, J. Kaczmarczyk, A. Albiniak,
- [4] J.J.Freeman and M.Yates, Carbon, 31,(1993) 871-880,

WISKERSY Z TLENKU CYNKU

Witold Mielcarek, Krystyna Prociów, Joanna Warycha

Instytut Elektrotechniki, Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego ul. M. Skłodowskiej-Curie 55/61, 50-369 Wrocław

Wprowadzenie

Wiskersy, czyli kryształy nitkowate charakteryzują się wydłużonym kształtem i małą ilością zaburzeń budowy (dyslokacji) i wynikającą z tego wytrzymałością mechaniczną zbliżoną do teoretycznej. Powstają z fazy gazowej. Prezentowane tu wiskersy ZnO uzyskano w trakcie prac nad wysokoporowatą ceramiką z tlenku cynku.

Przygotowanie próbek

Mieszaninę 100g ZnO-(cz.) ze 100g skrobi nasączono 200 ml wody i podsuszono w suszarce w temperaturze 80°C. Tak przygotowaną pryzmę materiału włożono do pieca o temperaturze 242°C i wypalono w temp. 1250°C przez 1h, stosując następującą gradację tempa wzrostu temperatury: do 350 °C-1,6 °C/min; po czym do 1013°C wzrost temperatury w piecu wynosił 6°C/min, z 10 min. przetrzymaniem w temp. 700°C. Powyżej 1013°C wzrost temperatury w piecu wynosił 6 °C/min.

Wyniki

Dodana skrobia zaczęła się wypalać w temperaturze 250°C. Proces spalania zakończył się w temperaturze 400°C. Przypuszczalnie w wyniku spalania skrobi powstały warunki redukcyjne i wytworzyły się pary cynku, które w kontakcie z powietrzem utleniały się tworząc nanocząstki budujące formy krystaliczne. W wyniku tego procesu wyrosły na powierzchni spieku wiskersy, a płytka podłożowa została pokryta krystalitami ZnO (Rys 1).



Rys. 1. Wiskersy wyrosłe na bazie porowatego tlenku cynku.

Jeżeli przyjrzymy się dyfraktogramowi krystalitów ZnO (Rys.2), to już od kąta $2\Theta = 80^{\circ}$ daje się zauważyć rozdział dubletu K_a Ze zdjęć mikroskopowych wiskersów przedstawionych na rysunkach 3 i 4 wynika że grubość nitki wiskersa wynosi około 10 µm Na nitkach tworzą się zarodki mające formę piramid (Rys 3). Oprócz form liniowych wiskersy tworzą rozbudowane struktury o poskręcanych włóknach.

B-42



Rys. 2. Dyfraktogram krystalitów ZnO.



Rys. 3. Zdjęcia mikroskopowe wiskersów $\,$ - długość zdjęcia 60 $\mu m.$



Rys.4. Zdjęcia mikroskopowe wiskersów - długość zdjęcia 30 µm.

Praca finansowana ze środków KBN w ramach grantu nr 3 T10A077 26.

WPŁYW MODYFIAKTORÓW TLENKÓW BIZMUTU NA WŁAŚCIWOŚCI CERAMIKI WARYSTOROWEJ

Witold Mielcarek*, Dorota Nowak-Woźny**, Krystyna Prociów*, Joanna Warycha*

*Instytut Elektrotechniki, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55/61, 50-369 Wrocław **Instytut Techniki Cieplnej i Mechaniki Płynów Politechniki Wrocławskiej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-372 Wrocław

Warystory ceramiczne na bazie tlenku cynku produkuje się prasując mieszaninę ZnO z małą ilością (ok.3wt%) innych tlenków metali (Bi, Sb, Co, Mn, Pb i Sr) i spiekając całość w temperaturze 1100-1300°C. Podczas procesu spiekania ziarna ZnO są otaczane półprzewodzącą warstwą międzyziarnową. Na granicy ziaren tworzy się bariera potencjału odpowiedzialna za własności warystorowe czyli za nieomowy charakter przebiegu zależności napięciowo-prądowej. Głównym i najważniejszym składnikiem warstwy międzyziarnowej jest Bi₂O₃. Ciekła faza Bi₂O₃ w temperaturze powyżej 740°C penetruje i modyfikuje ziarna ZnO. Obok ciekłej fazy Bi₂O₃, granice ziaren zawierają rozpuszczone jony (Bi, Zn, Sb, Cr, Co, Mn) oraz wytrącone fazy krystaliczne - spinel Zn7Sb₂O₁₂, pirochlorek Zn2Sb3Bi₃O₁₄ i Bi₂O₃. Faza pirochlorku została zidentyfikowana przez Wonga [1].

Tworzy się w temperaturach 750 °C -850 °C. Powyżej 1050 °C reaguje on z ZnO tworząc spinel oraz fazę ciekłą.

$Bi_2(Zn_{4/3}Sb_{2/3})O_6 + ZnO \Longrightarrow Zn(Zn_{4/3}Sb_{2/3})O_4 + Bi_2O_3$

Stopień rozpuszczenia Bi₂O₃ na granicach ziaren ZnO decyduje o charakterystyce nieliniowej warystora.

Faza Bi_2O_3 ma tendencję do tworzenia skupisk w warstwie międzyziarnowej. Wystarcza jednak nanowarstwa tlenku by materiału miał własności warystorowe [1,2]. Domieszka mniej niż 0.1 mol% Bi_2O_3 powoduje utratę właściwości warystorowych. Modyfikację własności warystorowych można otrzymać przez domieszkowanie tlenku bizmutu tlenkami metali przejściowych. Domieszkowanie powoduje znaczny wzrost współczynnika nieliniowości – tworzą się stany na granicach faz i głębokie centra pułapkowe. Dodatkowa modyfikacja polegała na spiekaniu 85mol% Bi_2O_3 z 15mol% tlenków Co, Mn, Pb, Sb lub Sr w temp. 750°C przez 1h. Tak modyfikowany Bi_2O_3 był dodawany do masy warystorowej w ilości 1mol%, zamiast czystego Bi_2O_3 .

Próbki warystorowe były wytwarzane tradycyjną techniką ceramiczną. Mieszanina była mielona przez 18 godzin a następnie suszona. Do suchej mieszaniny dodawano lepiszcze (7% wagowych). Następnie przesiewano przez nylonowe sito, formowano pastylki w formie dysku o grubości 2.5 mm i średnicy 15 mm, wadze 1.6 g. Tak otrzymane dyski spiekano w temperaturze 1250°C przez 1 godzinę a następnie schładzano.

Modyfikacja tlenku bizmutu dodatkiem innych tlenków, pomimo niewielkiej ilości domieszki, spowodowała znaczne zmiany w strukturze warystora. W warystorze z niemodyfikowanym tlenkiem bizmutu występują duże niepożądane skupiska faz międzyziarnowych. Podobnie dodatki szkłotwórcze jak krzem, glin, ołów czy mangan oraz stront powodują powstanie dużych skupisk osnowy i spinelu. Najlepsze wyniki uzyskano dla dodatków cyny i antymonu. W tych przypadkach rozkład osnowy i spinelu jest równomierny. W wyniku modyfikowania tlenku bizmutu dodatkiem metalu w ilości 1 atom domieszki na 6 atomów bizmutu uzyskiwano zwykle fazy odpowiadające sillenitowi Bi₁₂ Si O₂₀ zawierającemu 1 atom domieszki na 12 atomów bizmutu co świadczy o możliwości łatwego wbudowywania większych ilości dodatku. Odmian ta jest również korzystna z powodu niskiej przewodności jonów tlenu. Wyniki analiz rentgenowskich przeprowadzonych na dyfraktometrze proszkowym przedstawiono w Tabeli 1.

rubbiu i. ruby pousiunone							
Domieszka	Sr	Co	Mn	Pb	Sb		
Faza podstawowa	SrBi ₂ O ₄	Bi ₂₅ CoO ₄₀	$Bi_2Mn_4O_{10}$	$Bi_{24}Pb_2O_{40}$	βBi_2O_3		
Karta PDF	39-1424	39-871	27-48	22-1059	27-50		
***			1	. 1* 1	•1		

Tabela 1.	Fazv	podstawowe
	/	

W spieczonym warystorze nie następuje zróżnicowanie faz krystalicznych w wyniku stosowania domieszkowanego tlenku bizmutu. We wszystkich próbkach występują spinel antymonowo-cynkowy i osnowa z tlenku bizmutu w formie β . Występują jednak zmiany w mikrostrukturze (Tabela 2) i właściwościach elektrycznych.

Domieszka	Brak	Sr	Co	Mn	Pb	Sb
Skupiska	duże	duże	małe	duże	duże	brak
Wielkość ziaren ZnO [µm]	20	15	15	10	20	10

Tabela 2. Charakterystyka mikrostruktury domieszkowanych warystorów

Do pomiarów elektrycznych naparowano elektrody srebrne Pomiary charakterystyk I-U wykonano na generatorze metodą stałoprądową w zakresie 10^{-6} A - $5 \cdot 10^{-3}$ A i impulsową w zakresie wysokoprądowym. Wykonano także badania rentgenowskie składu badanych próbek. Pomiary wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim DRON-2 promieniowaniem Co filtrowanym Fe. Charakterystyki prądowo-napięciowe mierzono w zakresie od 10^{-7} A do 10^2 A. Wyniki pokazano na rys.1



Rys. 1. Charakterystyki prądowo-napięciowe badanych warystorów.

Rys. 2. Przebieg wartości współczynnika nieliniowości dla badanych warystorów.

Warystor z tlenkiem bizmutu domieszkowanym antymonem manganem i ołowiem charakteryzuje wyraźne przejście charakterystyki z obszaru upływu do obszaru przewodzenia. Natomiast dla warystorów z tlenkiem bizmutu domieszkowanym kobaltem i strontem przejście to jest wyraźnie łagodniejsze.

Na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych wykonano obliczenia współczynników nieliniowości. W tym celu wyniki badań charakterystyk w zakresie prądowym od 10^{-6} A do 10^{2} A aproksymowano zależnością [x]:

$$\log U = B_1 + B_2 \log I + B_2 e^{-\log I} + B_4 e^{\log I}$$

Na podstawie tak aproksymowanych wyników wyliczono numerycznie wartości współczynników nieliniowości dla poszczególnych warystorów w interesującym zakresie pomiarowym. Wyniki przedstawiono na rysunku 2.

We wszystkich warystorach nastąpił zdecydowany spadek wartości współczynnika nieliniowości w zakresie dużych prądów. Warystory z tlenkiem bizmutu domieszkowanym kobaltem osiągają największe wartości współczynnika nieliniowości a maksymalna wartość współczynnika α przesunięta jest w kierunku większych wartości prądów w stosunku do warystorów z tlenkiem bizmutu domieszkowanym pozostałymi domieszkami.

Szeregując zakres zmienności współczynnika nieliniowości w zakresie prądów Od 10^{-6} A do 10^{-2} A od najmniejszych do największych, badane warystory można uszeregować:

 $Warystor(Sb) \rightarrow warystor(Mn) \rightarrow warystor(Pb) \rightarrow warystor(Sr) \rightarrow warystor(Co)$

- [1] OLSSON E.& DUNLOP G.L. The effect of Bi₂O₃ content on the microstructure and electrical properties of ZnO varistor materials. J. Appl. Phys. **66** [8] (1989) pp. 4317-22
- [2] OLSSON E.& DUNLOP G.L., Characterisation of individual interfacial barriers in a ZnO varistor material J. Appl. Phys. 66 [8] (1989) pp.3666-41

KORELACJA BADAŃ RENTGENOWSKICH I ELEKTRYCZNYCH MODYFIKOWANEGO TLENKU BIZMUTU

D. Nowak-Woźny***, T. Janiczek**, W. Mielcarek*, K. Prociów*, J. Warycha*

***Politechnika Wrocławska, Instytut Techniki Cieplnej i Mechaniki Płynów,

** Politechnika Wrocławska, Instytut Informatyki Automatyki i Robotyki *Instytut Elektrotechniki, Odział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego

Badany materiał znajduje się w fazie badań i dopracowywania procesu technologicznego z uwagi na jego zastosowanie w produkcji warystorów. Istotnym elementem prowadzonych badań jest powiązanie właściwości elektrycznych i strukturalnych oraz zbudowanie modelu matematycznego badanego materiału. W prezentowanej pracy, w korelacji z wynikami badań rentgenowskich budowany jest model matematyczny zawierający pochodne ułamkowe, które są wprowadzone poprzez zastosowanie elementu ułamkowego o stałym kącie fazowym. Daje to szerszą możliwość dopasowania się do systemu rzeczywistego.

W celu wyznaczenia elektrycznego modelu zastępczego badanego materiału, przeprowadzono badania spektrum impedancyjnego oraz badania rentgenowskie. Na podstawie wyników badań spektrometrii impedancyjnej przeprowadzono proces modelowania. Uzyskane wyniki pomiarów zawierają składową rzeczywistą i urojoną impedancji obiektu, zmieniające się w funkcji częstotliwości. Badania przeprowadzono dla próbek o składzie 85mol% Bi_2O_3 i 15mol% tlenków Al, Sb, V lub Y. Tlenki po zmieszaniu i zmieleniu prasowano i spiekano w temp. 750°C przez 1 h.

W badaniach impedancyjnych uwzględniono wpływ domieszkowania i wpływ temperatury przy stałym ciśnieniu i stałej wilgotności. Badania spektrometrii modyfikowanego tlenku bizmutu impedancyjnej wykonano W przystawce wysokotemperaturowej. Pomiar temperatury był wykonywany przy pomocy miernika temperatury firmy IWT INTECH typ DT5. Próbka była badana przy pomocy spektrometru impedancji LCR HP4284A firmy Hewlett Packard. Pomiar był wykonywany dla przedziału czestotliwości $10^2 - 10^6$ Hz. Wykonano pomiary [spektrometrii impedancyjnej] dla tlenku bizmutu modyfikowanego następującymi tlenkami: Al, Zr, Sb i V. Pomiary wykonywano w [dwóch] temperaturach 20 i 400 °C. Badania rentgenowskie wykonywano dyfraktometrem DRON-2, promieniowaniem Х filtrowanym Fe. Wyniki badań rentgenowskich przedstawiono w Tabeli 1.

modyfikator	Zidentyfikowane fazy krystaliczne					
Bi ₂ O ₃	nr karty PDF	zidentyfikowana	nr karty	zidentyfikowana		
		faza	PDF	faza		
Al_2O_3	29-235	Bi ₁₂ SiO ₂₀ sillenite	23-1005	$Al_2Bi_{24}O_{39}$		
Sb ₂ O ₃	27-50	β - Bi ₂ O ₃	7-191	Bi ₂ SbO ₄		
V ₂ O ₃	27-50	β - Bi ₂ O ₃	40-940	$Bi_4V_2O_{11}$		
ZrO ₂	27-53	α - Bi ₂ O ₃	36-420	ZrO ₂		

Tabela 1 Wyniki badań rentgenowskich modyfikowanego tlenku bizmutu

W pierwszych 3 przypadkach uzyskano, oprócz faz bizmutowych, związki tlenkowo-bizmutowe. Natomiast w temp. 750° C ZrO₂ nie przereagował z tlenkiem bizmutu.

Korelacja wyników badań rentgenowskich składu z parametrami układu zastępczego pokazuje, że wpływ domieszki na własności elektryczne jest znacząco większy od wpływu parametrów własnych układu pomiarowego.

W oparciu o literaturę [1,2] oraz przeprowadzone pomiary założono wstępny model badanego materiału. Przedstawiony on został na Rys.1



Rys.1. Model zastępczy modyfikowanego tlenku bizmutu

Tabela 2. Wartości układu zastępczego: rezystancji i pojemności oraz kąta fazowego φ [20 i 400 – temperatury pomiaru]

modyfikator	T [F]	φ	R1 [Ω]	R p [Ω]	Cp [F]	R3 [Ω]	C3 [F]
Al 20°C	5.22E-11	0.65	4336200	1.00E20	1.95E-11	1.00E20	7.61E-11
Sb 20	2.88E-11	0.53	1486300	4.28E20	1.77E-11	1.00E20	1.00E-9
V 20	1.40E-9	0.47	0.52	7.68E7	1.83E-11	1.00E20	1.84E-5
Zr 20	1.67E-11	0.41	162.5	3.52E9	1.63E-11	1.00E20	1.00E-9
A1400	1.92E-9	0.63	54398	1.48E5	2.53E-14	3.26E2	1.71E-11
Sb400	3.08E-4	0.19	2523	5.33E3	5.51E-11	1.86E4	2.49E-11
V400	4.26E-5	0.10	5439	1.00E20	1.32E-11	1.90E5	9.62E-12
Zr400	1.12E-5	0.43	10831	6.49E3	3.48E-11	2.10E4	3.33E-11

Należałoby przy tym zaznaczyć, iż dzięki proponowanym metodom identyfikacji można poszukać bardziej złożonych modeli zastępczych, które dokładniej by odzwierciedlały właściwości modyfikowanego tlenku bizmutu. Trzeba jednak stwierdzić, iż poszukiwanie rozbudowanych modeli musi być skorelowane z właściwościami rzeczywistymi rozpatrywanego obiektu.

Przeprowadzone powyższe rozważania pomogą w kontrolowaniu parametrów metrologicznych oraz przyspieszą i ułatwią sterowanie procesem technologicznym wytwarzania nowoczesnych materiałów. Na podstawie przeprowadzonych badań z zastosowaniem metody pochodnych ułamkowych otrzymano prosty model modyfikowanego tlenku bizmutu. Parametry tego modelu zalezą zarówno od rodzaju domieszki jak i od temperatury wygrzewania.

Literatura:

[1] Dj.M. Maric, P.F. Meier and S.K. Estreicher: Mater. Sci. Forum Vol. 83-87 (1992), pp. 119.

[2] M.A. Green: *High Efficiency Silicon Solar Cells* (Trans Tech Publications, Switzerland 1987).

POMIAR TEMPERATURY CURIE CERAMIKI PB_{0.84}BA_{0.16}(ZR_{0.54}TI_{0.46})O₃+1%MOL NB₂O₅

Dionizy Czekaj

Uniwersytet Śląski, Katedra Materiałoznawstwa Śnieżna 2, 41-200 Sosnowiec

Witold Mielcarek, Krystyna Prociów, Joanna Warycha

Instytut Elektrotechniki, Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego M. Skłodowskiej-Curie 55/61, 50-369 Wrocław

Ceramika PZT jest przedmiotem wielu badań i znajduje szerokie zastosowanie w praktyce. Cechą charakterystyczną jest występowanie punktu (temperatury) Curie związanej z transformacją fazy krystalicznej tetragonalnej na kubiczną. W wyniku transformacji charakterystycznym zmianom ulega szereg właściwości ceramiki, między innymi przenikalność czy przewodność elektryczna.

Pomiary wykonano na dostarczonej próbce proszkowej o składzie $Pb_{0,84}Ba_{0,16}(Zr_{0,54}Ti_{0,46})O_3+1\%$ mol Nb_2O_5 na dyfraktometrze proszkowym DRON-2 promieniowaniem Co filtrowanym Fe na przystawce wysokotemperaturowej GPWT-1500. Pomiary wykonano metoda krokową w zakresie kątowym 20-80° 2 Θ . Do obliczeń wykorzystano program DHN-PDS. Zmiany stałych sieciowych w funkcji temperatury przedstawiono na rys. 1. W temperaturze 22°C stałe sieci wynoszą: a = 4.050 Å i c = 4.113 Å. W 230 +/-10°C nastąpiła przemiana fazowa na układ

regularny o a = 4.081 Å.



Rys. 1 Przebieg transformacji fazowej próbki.

Rys. 2 Zmiany intensywności wybranych refleksów (0 2 0) i (0 0 2).

Dla dokładniejszego zbadania przebiegu przemiany wykonano co 3°C pomiary profilu linii (0 2 0) i (0 0 2), a następnie przy pomocy programu DHN-PDS określono intensywność poszczególnych refleksów. Zmiany intensywności refleksów w funkcji temperatury przedstawiono na rys 2, a na rys 3 – 6 przedstawiono wyjściowe profile i

ich części składowe. W wyniku przemiany od temperatury 200°C maleje udział refleksu (0 2 0) związanego z układem tetragonalym i rośnie intensywność refleksu (0 0 2). Proces ten zachodzi monotonicznie do temperatury 250°C co może być związane z rozbudowanym składem chemicznym preparatu.



w temperaturze 20°C

Rys. 4. Profile linii (0 2 0) i (0 0 2) w temperaturze 200°C.



Rys. 5. Profile linii (0 2 0) i (0 0 2) w temperaturze 233°C.



Rys. 6. Profile linii (0 2 0) i (0 0 2) w temperaturze 260°C.

STABILNOŚĆ NANOCZĄSTEK RUTENU OSADZONYCH NA TLENKU GLINU; BADANIA METODAMI TEM I XRD

J. Okal, L. Kępiński, L. Krajczyk, M. Zawadzki, A. Cielecka

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław

Ostatnio zaproponowano nową metodę syntezy katalizatorów metalicznych polegającą na osadzaniu nanocząstek metalu z roztworu koloidalnego na porowaty nośnik, który zapobiega ich agregacji. Stabilność termiczna fazy metalicznej w takich układach nie jest poznana. Można przypuszczać, że oddziaływania między nanocząstkami metalu a podłożem są znacznie słabsze niż w przypadku katalizatorów otrzymywanych tradycyjnymi metodami.

W tej pracy badano wpływ obróbki termicznej w wodorze (400-700 $^{\circ}$ C) na wielkość cząstek Ru w katalizatorze 5,1% Ru/γ -Al₂O₃. Nanocząstki rutenu otrzymano przez redukcje RuCl₃ w glikolu etylenowym, w obecności nośnika, stosując reaktor mikrofalowy. Dzięki bezpośredniemu objętościowemu ogrzewaniu materiałów proces redukcji był bardzo szybki i gotowy katalizator otrzymano już po kilku minutach. Próbki charakteryzowano metodami: mikroskopii elektronowej (TEM), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i chemisorpcji H₂. Badania TEM wykazały, że świeży katalizator zawierał równomiernie rozłożone na nośniku cząstki Ru, o waskim rozkładzie rozmiarów od 1 do 3nm ($d_{sr}=2.2$ nm). Obróbka w 400^oC nie powodowała istotnych zmian w obrazach TEM. Po redukcji w 500°C obserwowano niewielki wzrost rozmiarów czastek rutenu ($d_{sr}=2,4nm$) co świadczy o raczej dużej stabilności fazy metalicznej. Po wygrzaniu próbki w wyższych temperaturach, a zwłaszcza w 700°C, oprócz dużej liczby małych cząstek o wymiarach 1-3 nm, widoczne były również znacznie większe krystality rutenu nawet powyżej 10 nm (d_{śr}=3,1nm). Badania XRD wyraźnie potwierdziły wzrost średniego rozmiaru krystalitów Ru w badanych próbkach. Średni rozmiar krystalitów rutenu w katalizatorze redukowanym w 700°C, wyznaczony ta metoda wynosił 12,8 nm i był znacznie większy od uzyskanego metodą TEM. Wynika to z faktu, że przeważająca część metalu występuje nadal w postaci małych cząstek, głównie o rozmiarach 1-3 nm, co potwierdziły także badania chemisorpcji H₂



<u>Wniosek</u>: Na podstawie wyników badań TEM, XRD i chemisorpcji wodoru sądzimy, że mechanizm wzrostu cząstek Ru w badanym katalizatorze polega głównie na powierzchniowej dyfuzji - słabo oddziaływujących z nośnikiem - małych cząstek Ru i następnie ich koalescencji (mechanizm Smoluchowskiego).

Praca finansowana ze środków MNiI jako projekt badawczy Nr 1 T09B 084 30.

CHARAKTERYSTYKA SEM DRUTÓW I PRĘTÓW MgB₂

Natalia Orlińska¹, Łukasz Kula¹, Józef M. Paszula², Zygmunt Wokulski¹

¹⁾Zakład Krystalografii, Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice; e-mail: wokulski@us.edu.pl, natalkao@poczta.onet.pl
²⁾Zakład Materiałów Wybuchowych, Wydział Mechatroniki, WAT, Warszawa

Do najbardziej obiecującego sposobu otrzymywania taśm i drutów z nadprzewodzącego MgB₂ należy technika *Powder-In-Tube (PIT)* [1]. W swojej istocie technika ta polega na umieszczeniu proszków MgB₂, bądź stechiometrycznej mieszaniny Mg+2B, wewnątrz metalowych rurek, a następnie ich zagęszczeniu w procesie przeciągania lub prasowania (walcowania). Taka procedura ma na celu uzyskanie na drodze mechanicznej maksymalnie zagęszczonego (skonsolidowanego) materiału wyjściowego z jednoczesnym uzyskaniem odpowiednich wymiarów taśm bądź drutów. W drugim etapie, otrzymane taśmy bądź druty MgB₂ podlegają obróbce cieplnej. Z tego powodu materiał metalowych rurek powinien zapewniać zarówno mechaniczną jak i termiczną stabilność układu rurka-zagęszczony wsad. Jak pokazały badania nie wszystkie materiały rurek spełniają takie wymagania. W szczególności dotyczy to miedzi. W tym przypadku podczas obróbki cieplnej następuje reakcja chemiczna Cu z wsadem, np. z MgB₂. W konsekwencji tej reakcji na granicy Cu-MgB₂ tworzą się obce fazy typu CuMg₂ i Cu₂Mg [2].

Celem ograniczenia obróbki mechanicznej do minimum przy jednoczesnej eliminacji etapu wysokotemperaturowego spiekania autorzy obecnej pracy podjęli kilka udanych prób otrzymania prętów MgB₂ zmodyfikowaną techniką PIT z zastosowaniem konsolidacji metodą wybuchową. W prezentacji przedstawiono wyniki badań tak otrzymanych nadprzewodzących prętów MgB₂, które porównano z drutami MgB₂ otrzymanymi tradycyjną techniką PIT.

W eksperymencie wykorzystano proces *ex-situ* otrzymania drutów i prętów nadprzewodzącego MgB₂. Jako materiału wyjściowego użyto proszku MgB₂ firmy Alfa Aesar o rozmiarze ziaren – 325 mesh, który umieszczono w dwóch układach rurek. W pierwszym przypadku proszek MgB₂ umieszczono w rurce z żelaza, w drugim przypadku proszek MgB₂ umieszczono w rurce z miedzi. Celem mechanicznego wzmocnienia, rurki z materiałem wyjściowym umieszczano współosiowo w dodat-kowych rurkach. Żelazna rurka została umieszczona w rurce z miedzi (Cu/Fe/MgB₂), z kolei rurka z miedzi była umieszczana wewnątrz rurki stalowej (Stal/Cu/MgB₂).

Obie kombinacje rurek, tj. Cu/Fe/MgB₂ i Stal/Cu/MgB₂ poddano procesowi przeciągania. W wyniku przeciągania układu rurek Cu/Fe/MgB₂ i początkowej ich średnicy równej 6.9 mm otrzymano drut o końcowej średnicy 3.5 mm. Podobnie w przypadku przeciągania rurek Stal/Cu/MgB₂ ich średnica z początkowej równej 7.0 mm zmalała do średnicy 4.36 mm. Tak otrzymane druty poddano obróbce cieplnej w temperaturze 750°C i 850°C w helowej atmosferze. W drugim wariancie kolejne zestawy rurek, tj. Cu/Fe/MgB₂ i Stal/Cu/MgB₂ poddano konsolidacji metodą wybuchową z zastosowaniem różnych prędkościach fali detonacyjnej [3]. W efekcie konsolidacji tą metodą uzyskano cztery podwójne układy (2xCu/Fe/MgB₂, 2xStal/Cu/MgB₂) dobrze skonsolidowanych prętów MgB₂.

Do badań druty pocięto prostopadle i równolegle do osi, zaś pręty pocięto prostopadle do osi na plasterki o grubości 1,5 mm.

Tak otrzymane próbki nadprzewodzącego MgB_2 poddane zostały badaniom rentgenowskim i morfologicznym. Rentgenowską analizę fazową wykonano przy użyciu dyfraktometru firmy Philips model X'Pert stosując lampę o anodzie miedzianej ($\lambda Cu_{K\alpha} - 1,54178$ Å). Obróbka danych wykonana została przy wykorzystaniu programu X'Pert HighScore. Obserwacje morfologii MgB₂ przeprowadzono przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego Jeol JSM-6480, z kolei analiza składu wykonana została przy użyciu programu EDS 2004.

Przeprowadzona analiza fazowa drutów MgB₂ po obróbce termicznej, niezależnie od użytej metalowej osłony, ujawniła występowanie w nich takich faz jak MgCu₂ czy Fe₂B. Z kolei w przypadku prętów MgB₂ otrzymywanych techniką wybuchową nie obserwowano obcych faz. Stąd można przyjąć, że technika PIT z konsolidacją metodą wybuchową daje możliwość otrzymania drutów bądź prętów MgB₂ wolnych od obcych faz. Badania mikroskopowe morfologii powierzchni przekrojów poprzecznych i wzdłużnych ujawniły, że druty wygrzewane w temperaturze 850°C charakteryzują się większym ziarnem w porównaniu z odpowiednimi wygrzewanymi w temperaturze 750°C.

Pokazano również, że pręty MgB₂ otrzymane techniką PIT z konsolidacją metodą wybuchową charakteryzowały się znacznie mniejszymi rozmiarami ziaren.

- [1] Z. Wokulski, N. Orlińska, Materiały Ceramiczne, 1 (2006) 21.
- [2] E. Martinez, L.A. Angurel, R. Navarro, Supercond. Sci. Technol., 15 (2002) 1043.
- [3] N. Orlińska, Z. Wokulski, J.M. Paszula, G.Dercz, Materiały XXXIII Szkoły Inżynierii Materiałowej-SIM 2005, Kraków-Ustroń, 4.X-7.X.2005, str. 281.

ANALIZA DYFRAKCYJNA UKŁADÓW Z UPORZĄDKOWANIEM BLISKIEGO ZASIĘGU

Dariusz Orzechowski, Janusz Wolny

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

Widma dyfrakcyjne struktur nieuporządkowanych w ogólności mogą się składać z dwóch odrębnych składowych: zestawu pików braggowskich, których natężenia są proporcjonalne do kwadratu liczby atomów biorących udział w dyfrakcji oraz z ciągłej części amorficznej, której natężenie skaluje się liniowo z liczbą atomów *N*. W przypadku całkowitego braku uporządkowania obserwujemy tylko składową amorficzną, natomiast w przypadku idealnego porządku dalekiego zasięgu, w widmie pozostają tylko piki braggowskie. W przypadku struktur wykazujących uporządkowanie bliskiego zasięgu, mamy zawsze do czynienia z obydwiema składowymi, co znacznie utrudnia interpretację widma.

Praca jest próbą analizy widma dyfrakcyjnego modelowej jednowymiarowej struktury, dla której można w łatwy sposób określić uporządkowanie bliskiego zasięgu oraz kontrolować zanik korelacji za pomocą odpowiednich parametrów. Strukturą bazową jest idealny kryształ, do którego wprowadzono nieporządek, ale zachowując rozmywające się z odległością korelacje pomiędzy położeniami atomów. Dodatkowo uwzględniony został skończony zasięg koherentnego rozpraszania promieniowania użytego w dyfrakcji. Kontrola szeregu parametrów umożliwiła obserwację wpływu różnych rodzajów uporządkowania bliskiego zasięgu na obraz dyfrakcyjny.

Obliczenia zostały przeprowadzone przy użyciu metody średniej komórki elementarnej. Zbadano wpływ użytych parametrów na rozkłady prawdopodobieństwa, które odgrywają podstawową rolę w metodzie średniej komórki. Poprawność obliczeń zapewniają przypadki graniczne, dla których rozwiązania są dobrze znane. Z jednej strony, ustawiając zasięg uporządkowania oraz zasięg koherentnego rozpraszania jako nieskończony otrzymujemy widmo idealnego, nieskończonego kryształu, tj. zestaw nieskończenie wąskich pików braggowskich. Drugi skrajny przypadek, to zupełny brak uporządkowania dający strukturę typu "random", której widmo zawiera tylko składową amorficzną (pomijając tło). Pomiędzy tymi skrajnymi przypadkami istnieje jednak całe spektrum struktur z częściowym nieporządkiem a ich widma dyfrakcyjne zostały przeanalizowane w ramach jednej metody, co pozwala na łatwą obserwację wpływu poszczególnych parametrów zarówno na strukturę jak i jej obraz dyfrakcyjny. Zasymulowano również skończony zasięg koherentnego rozpraszania oraz zbadano zależności pomiędzy tym zasięgiem i długością korelacji bliskiego zasięgu oraz ich wspólny wpływ na kształt widma dyfrakcyjnego badanej struktury.

Literatura:

[1] J. Wolny, Phil. Mag. A77, (1998), 395-412

[2] D. Orzechowski and J. Wolny, Phil. Mag. Vol.86, (2006), 483-487

STRUKTURA KRYSTALICZNA CERAMIKI TYPU PZT DOMIESZKOWANEJ CHROMEM

Paweł Pacek, Krystyna Wokulska, Dariusz Bochenek(*), Piotr Nowotarski

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: dbochene@us.edu.pl.

Poniższa praca zawiera wyniki badań struktury krystalicznej ceramiki $Pb(Zr_{0.75}Ti_{0.25})O_3$ (PZT75/25) domieszkowanej chromem [1]. Analizowany materiał posiada bardzo dobre właściwości ferroelektryczne może więc znaleźć zastosowanie do budowy między innymi w przetwornikach wysokiej częstotliwości.

Synteza proszków bazowych wykonana została za pomocą metody zolowożelowej. Zsyntezowane proszki zostały domieszkowane 0.15% wagowych Cr_2O_3 i sprasowane w formie pastylek. Uzyskany materiał spiekano w temperaturze 1250°C oraz szlifowano. Do pomiarów rentgenowskich pastylki zmielono w moździerzu agatowym w celu zlikwidowania naprężeń wewnętrznych, porów oraz ujednoliceniu struktury.

Analiza chemiczna wykonana za pomocą EDS-u wykazała, że ilość i rodzaj pierwiastków występujących w próbce jest zgodny (w granicach błędu) z założeniami.

Rentgenowska analiza fazowa i strukturalna zostały wykonane przy wykorzystaniu dyfraktometru polikrystalicznego Phillips X'Pert z lampą Cu i monochromatorem grafitowym. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej w zakresie kątowym 2 Θ 20°-120°, krokiem $\Delta 2\Theta = 0.02^{\circ}$ i czasem pomiaru t_p = 7s/krok. Obróbka danych wykonana została przy wykorzystaniu programu X'Pert HighScore, FullProf 2000 oraz oprogramowania wspomagającego.

Na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej stwierdzono istnienie tylko jednej fazy. Występowanie tylko refleksów pochodzących od niedomieszkowanego materiału wyjściowego [2] pozwala przypuszczać, że domieszki zostały zabudowane w strukturę ceramik PZT tworząc kryształy mieszane (rys.1).



Rys.1. Wynik analizy fazowej. Górna część przedstawia położenia refleksów doświadczalnych, dolna przedstawia refleksy dyfrakcyjne od próbki PZT 75/25 uzyskane z bazy ICDD.

Rentgenowska analiza strukturalna została wykonana w celu znalezienia poprawnej konfiguracji atomów w komórce elementarnej. W tym celu wykonano serię dopasowań przy wykorzystaniu metody Rietvelda. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, iż jony domieszki chromu wbudowały się w pozycje tytanu/cyrkonu.

W wyniku domieszkowania nie nastąpiła ekspansja sieci krystalicznej. Efekt ten spowodowany był podstawieniem jonów cyrkonu i tytanu jonami chromu posiadającymi prawie takie same promienie jonowe. Wyniki dopasowanie przedstawia tabela 1 oraz rys.2.



Rys.2. Dyfraktogram ceramiki PZT 75/25 domieszkowanej chromem. Dolna krzywa jest krzywą różnicową.

Domieszka	Układ	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α	β	γ	Rp	Rwp	Rexp	Chi ²
czysta	R3c	5.791(2)	5.791(2)	14.302(7)	90°	90°	120 °	10.1%	12.0%	6.14%	3.81
0.15% Cr ₂ O ₃	R3c	5.7922(4)	5.7922(4)	14.302(1)	90°	90°	120 °	10.9%	12.6%	6.51%	3.77

Tab. 1. Wartości parametrów sieciowych czystej i domieszkowanej ceramiki PZT 75/25. Osie w układzie heksagonalnym.

- [1] Hertling G.H.; Land C.E., J. Am. Ceram. Soc. 54, 1 (1971).
- [2] Baza danych ICDD, reference code: 01-086-1710

B-50

MODELOWANIE STRUKTURY DOMENOWEJ W KRYSZTAŁACH PST

M. Paściak, M. Wołcyrz, A. Pietraszko

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

Ze względu na swoje nietypowe elektromechaniczne własności i ewentualne zastosowania relaksory ferroelektryczne z rodziny Pb(B'_x,B"_{1-x})O₃ są w ostatnich latach przedmiotem intensywnych badań zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych. Część badań koncentruje się na określaniu wpływu nieporządku strukturalnego na własności dielektryczne oraz wzajemnej relacji pomiędzy nieporządkiem obsadzeniowym (chemicznym) i przesunięciowym (polarnym). Jak pokazują liczne wyniki eksperymentalne (np. [1]), w relaksorach występują objętościowe domeny dwojakiego typu (chemiczne i polarne). Wiele prac podejmuje również problem rozpraszania dyfuzyjnego. Jest



Rys. 1. Widmo dyfrakcyjne (cięcie *hk*1) z charakterystycznymi smugami dyfuzyjnymi.

ono często interpretowane w kontekście fononów, niedawno pojawiła się jednak publikacja ([2]) wskazująca na statyczny charakter zjawiska.

W naszej pracy staramy się zamodelować statyczny nieporządek w krysztale $Pb(Sc_{0.5},Ta_{0.5})O_3$ (PST) i podać przyczynę występowania jednowymiarowych smug dyfuzyjnych na obrazach dyfrakcyjnych (Rys. 1). Do tego celu wykorzystujemy uogólniony wektorowy model Pottsa (*generalized vector Potts model* - GVP) z uwzględnieniem pola lokalnego (*random field*). Symulacja Monte-Carlo (MC) pozwala na śledzenie zmian strukturalnych w zależności od przyjętych parametrów modelu i zaproponowanie przyczyny takiego, a nie innego kształtu rozpraszania dyfuzyjnego.

Modelowanie nieporządku w krysztale PST przebiega dwustopniowo: w pierwszym kroku za pomocą modelu Isinga symulujemy nieporządek obsadzeniowy Sc i Ta, w drugim wykorzystujemy model GVP do symulacji przesunięć wszystkich kationów w krysztale. Łącznikiem pozwalającym na uwzględnienie wpływu nieporządku obsadzeniowego na przesunięcia atomów jest koncepcja pola

Ì



Rys. 2. Pole lokalne oraz przesunięcia najbliższych sąsiadów – objaśnienie wyrazów w hamiltonianie.

lokalnego. Minimalizowany w trakcie procedury MC hamiltonian modelu GVP z polem lokalnym ma postać:

$$H^{GVP} = J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{\sigma}_i \cdot \mathbf{\sigma}_j + D \sum_i \mathbf{\sigma}_i \cdot \mathbf{h}_i$$

gdzie $\langle i,j \rangle$ oznacza najbliższych sąsiadów, σ_i , σ_j – wektory przesunięcia atomów w węzłach *i* oraz *j* (nasze rozważania zawężamy do ośmiu kierunków $\langle 111 \rangle$ dla σ_i i σ_j),

 \mathbf{h}_i – wektor pola lokalnego (Rys. 2), D – stała wpływu lokalnego pola na kierunek i wielkość przesunięcia atomu.

W wyniku symulacji udało się otrzymać struktury z objętościowymi domenami polarnymi (Rys. 3 i 4) pozwalające na interpretację rozpraszania dyfuzyjnego w PST oraz innych relaksorach w kontekście ścian domenowych. Ponieważ domeny różnią się kierunkiem przesunięcia atomów, ściany te można rozpatrywać jako błędy ułożenia w krysztale. Takie dwuwymiarowe obiekty w przestrzeni rzeczywistej przekładają się na smugi dyfuzyjne w przestrzeni odwrotnej [3].

Zarówno "temperatura" symulacji MC jak i stała D w modelu GVP modyfikować moga strukturę domenową niszcząc kształt domen i powodujac jednocześnie znikanie smug dyfuzyjnych. Należy podkreślić, że w związku z "wbudowanym" nieporzadkiem w modelu (pole lokalne jest niezależne od kT) charakter zmian wraz z temperatura nie jest taki sam, jak dla prostych modeli z przejściem typu porządek-nieporządek tutaj dla niskich temperatur domeny polarne są mniejsze niż dla wyższych. Łatwiej zrozumieć zależność struktury domenowej od stałej D – im większe D, tym mniejsze domeny polarne. Dla silnego pola lokalnego pojawia się nowy efekt dyfuzyjny nie obserwowany w eksperymencie, co pozwala na wykluczenie silnego sprzężenia pomiędzy nieporządkiem chemicznym a domenami polarnymi sprowadzajac role tego pierwszego do ograniczania dalekozasiegowych korelacji pomiędzy przesunięciami atomów.

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



Rys. 3. Wpływ temperatury symulacji na strukturę domenową i widmo dyfrakcyjne, D=J; (a) kT=1/4J, (b) kT=J, (c) kT=4J. Dany kolor reprezentuje jeden z ośmiu możliwych kierunków przesunięcia atomów Pb.



Rys. 4. Wpływ stałej D na strukturę domenową i widmo dyfrakcyjne, kT=1/3J; (a) D=1/3J, (b) D=J, (c) D=5J.

- [1] Bursill, L. A., Peng, J. L., Qian, H. & Setter, N. (1995). *Physica* B 205, 305 326.
- Welberry, T. R., Gutmann, M. J., Woo, Hyungje, Goossens, D. J., Xu, Guangyong, Stock, C., Chen, W. & Ye, Z.-G. (2005). J. Appl. Cryst. 38, 636–647.
- [3] Guinier, A. (1963). X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies, San Francisco: W.H. Freeman and Company.

B-51

PRZEMIANY STRUKTURALNE SPINELOWYCH TLENKÓW Li_xMn_{3-x}O₄

Paweł Piszora

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Magnetochemii, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Możliwość precyzyjnego sterowania obsadzeniami pozycji spinelowych przez kationy różnych metali oraz kontrola ich stopnia utlenienia prowadzić może do tworzenia nowych materiałów na bazie tlenków litowo-manganowych. Struktura elektronowa tych tlenków uzależniona jest od orientacji i uporządkowania odkształconych na skutek efektu Jahna-Tellera oktaedrów Mn³⁺O₆. Ponieważ zmiany rozkładu i stopnia utlenienia kationów powodują zmiany właściwości magnetycznych, elektrochemicznych, bądź katalitycznych, dokładne określenie zmian strukturalnych zmierza do odkrywania materiałów o nowych, aplikacyjnie interesujących właściwościach.



Rys.1. Wybrane fragmenty dyfraktogramów proszkowych ilustrujące różnorodność struktur Li_xMn_{3-x}O₄.

Temperaturowa przemiana fazowa stechiometrycznego LiMn₂O₄ zachodzi w temperaturze około 285 K z częściową krystalizacją elektronową w temperaturach bezpośrednio poniżej temperatury pokojowej. Pomiędzy temperaturą 250 K i 10 K zaobserwowano różnice w porządkowaniu się i orientacji jonów manganu [1]. Spinel manganowo-litowy z deficytem litu, Li_{1-x}Mn_{2+x}O₄, powstaje wyłącznie poprzez gwałtowne schłodzenie preparatu. W zależności od deficytu jonów litu występuje aż w czterech różnych strukturach krystalicznych [2]. Również pod wpływem wysokiego ciśnienia spinele litowomanganowy ulega przemianie fazowej.

- [1] P. Piszora, J. Alloys Compounds 382 (2004) 112-118.
- [2] P. Piszora, J. Alloys Compounds 401 (2005) 34-40.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE CeZn_{1-x}Mg_x COMPOUNDS

<u>Wojciech Prochwicz</u>, Bernard Marciniak, Volodymyr Pavlyuk, Joanna Kończyk Ewa Różycka-Sokołowska

¹ Institute of Chemistry and Environment Protection, Jan Dlugosz University, ul. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Czestochowa, Poland e-mail w.prochwicz@ajd.czest.pl

In the ternary Ce-Zn-Mg system several alloys were prepared along the section from CeMg (CsCl-type structure) to CeZn (CsCl-type structure) and the formation of the unlimited solid solution $CeZn_{1-x}Mg_x$ was found.

The crystal structures of the compounds for x = 0.26 and 0.50 were determined by the X-ray single diffraction method (diffractometer Xcallibur CCD, MoK α -radiation) and solved by directs methods. The refinements were performed by least-squares methods on F². All calculations were carried out with the SHELXL-97 package [1]. A combined empirical absorption correction with frame scaling was applied, using the SCALE3 ABSPACK command in CrysAlisRed.

Our investigations show, that $CeZn_{0.74}Mg_{0.26}$ and $CeZn_{0.5}Mg_{0.5}$ compounds have cubic structure of CsCl type (space group Pm-3m) with a = 3.7427 and 3.8310, respectively. The atomic positions in these structures are: Ce in $1a \ 0 \ 0 \ 0$; Mg + Zn in $1b \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$. Some details concerning the data collections and refinements are summarized in the following table.

Compound	CeZn _{0.74} Mg _{0.26}	CeZn _{0.5} Mg _{0.5}
Lattice parameter <i>a</i> [Å]	3.7427(4)	3.8310(7)
Cell volume [Å ³]	52.43	56.23
Calculated density [g/cm ³]	6.171	5.462
Absorpction coefficient [mm ⁻¹]	29.524	25.10
Theta range for data collection [^o]	5.45 - 33.05	5.32 - 25.79
	-5<=h<=5	-4<=h<=4
Range in <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-5<=k<=4	-3<=k<=4
	-5<=l<=4	-3<=l<=4
Number of reflections collected/ unique/ refined parameters	478/36/5	337/23/3
R1, wR2	0.0175; 0.0362	0.0091; 0.0236
Goodness-of-fit on F^2	1.495	0.755
Residual electron densities (max/min) [e $Å^{-3}$]	1.249/-1.259	0.281/-0.289

References:

[1] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for crystal structure refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.

THE CRYSTAL STRUCTURES OF Ce₃Mg_xZn_{11-x} AND CeMgZn₂

Wojciech Prochwicz, Bernard Marciniak, Volodymyr Pavlyuk, Joanna Kończyk, Ewa Różycka-Sokołowska

¹ Institute of Chemistry and Environment Protection, Jan Dlugosz University, ul. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Czestochowa, Poland e-mail w.prochwicz@ajd.czest.pl

Single crystals of the compounds $Ce_3Mg_xZn_{11-x}$ (x = 1.59) and $CeMgZn_2$ were selected from alloys prepared by arc-melting starting mixture of total composition $Ce_{20}Mg_{20}Ga_{60}$ and $Ce_{25}Mg_{25}Ga_{50}$ and annealing for 400h at 470K. The crystal structures of these compounds were determined from X-ray single crystal diffractometer data (automatic diffractometer Xcallibur CCD, MoK α -radiation) and refined using the SHELX-97 program.

Our investigations show, that Ce₃Mg_xZn_{11-x} (x = 1.59) crystallizes in the space group *Imm2* with the lattice parameters a=4.5641(6) Å, b=8.9542(14) Å and c=13.7261(18) Å (R1=0.0367, wR2=0.0978, S=1.172, $\Delta \rho_{max}=4.090$ eÅ⁻³, $\Delta \rho_{min}=-4.580$ eÅ⁻³). The atomic coordinates for this compound are given in Table 1.

CeMgZn₂ crystallizes in the BiF₃ structure type (Pearson code cF16, space group *Fm-3m*) with the lattice parameter a = 7.0358(4) Å (*R1*=0.0188, *wR2*=0.0666, *S*=1.321, $\Delta \rho_{max}$ =1.190 eÅ⁻³, $\Delta \rho_{min}$ =-1.238 eÅ⁻³). The final atomic parameters are: Ce in 4b ½ ½ ½, U_{eq} = U_{11} = U_{22} = U_{33} =0.0105(5) Å²; Mg in 4a 0 0 0, U_{eq} = U_{11} = U_{22} = U_{33} = 0.0112(14) Å²; Zn in 8c ¼ ¼ ¼, U_{eq} = U_{11} = U_{22} = U_{33} =0.0159(5) Å².

Atom	Site	X	У	Z
Ce1	2a	0	0	0.2729(5)
Ce2	2a	0	0	-0.0217(2)
Ce3	2a	0	0	0.5679(2)
Zn4	4d	0	0.2806(7)	0.4165(5)
Zn5	4 <i>d</i>	0	0.2793(7)	0.1288(5)
Zn6	4d	-1/2	0.1378(6)	0.1149(5)
Zn7	4d	-1/2	-0.1422(6)	0.4328(4)
2.25 Mg8 + 1.75 Zn8	2b	-1/2	-0.3109(2)	0.2752(8)
2.15 Mg9 + 1.85 Zn9	2b	0	1/2	0.2796(5)

Table 1. Atomic coordinates for $Ce_3Mg_xZn_{11-x}$ (x = 1.59)

MORFOLOGIA A WŁASNOŚCI DIELEKTRYCZNE MONOKRYSZTAŁU SIARCZANU TRÓJGLICYNY WZRASTAJĄCEGO W POLU MAGNETYCZNYM

Władysław Proszak

Politechnika Rzeszowska, Katedra Fizyki, ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów

Praca przedstawia wyniki badań zespolonej przenikalności dielektrycznej monokryształu siarczanu trójglicyny TGS wzrastającego w obecności zewnętrznego pola magnetycznego (wzrost metodą statyczną, T=310 K, B=100 mT). Otrzymane monokryształy (rys. 1) znacznie różnią się morfologią od kryształów TGS otrzymanych bez pola [1, 2].



Parametry komórki elementarnej otrzymanych monokryształów: a = 9,499 Åb = 12,680 Åc = 5,5443 Å $\beta = 102,190^{\circ}$ $V = 652,709 \text{ Å}^{3}$

Rys. 1. Monokryształy TGS otrzymane w obecności zewnętrznego pola magnetycznego.

Dla próbek otrzymanych monokryształów przeprowadzono badania temperaturowych charakterystyk zespolonej przenikalności dielektrycznej (rys. 2–4).







Rys.4. Sprawdzenie prawa Curie-Weissa. Materiał wykazuje przejście fazowe II rodzaju. Literatura:



Rys. 3 . Temperaturowe zależności zespolonej przenikalności dielektrycznej.

- [1] W. Proszak, Układ do otrzymywania monokryształów z roztworów wodnych w polu magnetycznym, *Mat. konf. 47. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, czerwiec 2005*.
- [2] W. Proszak, Wpływ pola magnetycznego w procesie wzrostu na parametry komórki elementarnej monokryształu siarczanu trójglicyny, *Mat. konf. 47. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, czerwiec 2005.*

ANALIZA SYMETRYCZNA ZMIAN STRUKTURALNCH ZWIĄZANYCH Z UPORZĄDKOWANIEM I PRZESUNIĘCIAMI ATOMÓW W β-Mg₂Al₃

W. Sikora, J. Malinowski,

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, al Mickiewicza 30, Kraków

Międzymetaliczne układy typu β -Mg₂Al₃, były badane w latach sześćdziesiatych. S. Samson [1] w 1965 roku na podstawie analiz chemicznych oraz badań strukturalnych próbek monokrystalicznych przeprowadzonych na dyfraktometrze XRD 5 uzyskał model struktury składający się z wielkiej liczby atomów opisywany przez sieć regularną z grupą przestrzenną Fd-3m, dekorowanych kompleksem tetraedrycznych i ikozaedrycznych klasterów. W latach późniejszych badano układy Mn-Al zarówno pod względem ich struktury atomowej jak i elektronowej, stosując między innymi różnego typu metody eksperymentalne, takie jak: dyfrakcję proszkową z zastosowaniem promieniowania synchrotronowego czy spektroskopię promieniowania X, w tym metody XES oraz XAS. Jednak wiele problemów strukturalnych nie zostało do końca wyjaśnionych. Nadal pozostają watpliwości, co do grupy przestrzennej tych struktur oraz występujących przejść fazowych. Obecna aparatura rentgenowska w szczególności detektory CCD dają możliwości wykonania o wiele precyzyjniejszych pomiarów. Badania prowadzone w ramach Europejskiej Sieci Doskonałości CMA (Complex Metallic Alloys) wskazują na strukturę β-Mg₂Al₃

o symetrii opisanej grupą przestrzenną R3m (160), powstałą w wyniku porządkowania się atomów Mg i Al uprzednio statystycznie obsadzających prawie wszystkie zbiory położeń równoważnych grupy Fd-3m, oraz niewielkich przesunięć tych położeń. Z powodu wielkiej liczby atomów możliwość uzyskania informacji o zmianie obsadzenia położeń i możliwych, związanych z konkretnym typem porządkowania się przesunięć, prowadzących do konkretnej struktury o obniżonej symetrii, jaką daje metoda analizy symetrycznej, jest niezwykle pomocna w precyzyjnej interpretacji widm dyfrakcyjnych.

Metoda analizy symetrycznej oparta na teorii grup i reprezentacji jest metodą skomplikowanych pozwalajaca na ułatwienie interpretacji dyfraktogramów. Zapoczątkowana w latach 70. przez E. F. Bertaut, rozwijana przez Y. A. Izyumova [2,3] stosowana była dotąd głównie do wyznaczania skomplikowanych struktur magnetycznych i związanych z uporządkowaniem magnetycznym zmian struktury krystalicznej. W ostatnich latach była także stosowana do badania kwadrupolowych przejść fazowych i stowarzyszonych z nimi zmian struktury krystalicznej oraz porządkowania się wodoru w międzymetalicznych fazach Lavesa i możliwości współistnienia z tym porządkowaniem przesunięć atomów tworzących kryształ. Metoda analizy symetrycznej pozwala na wskazanie wszystkich możliwych rodzajów uporządkowania, jakie mogą pojawić się w wyniku zmiany temperatury, pola magnetycznego, pola elektrycznego, lub też ciśnienia w krysztale o znanej strukturze wyjściowej. Każdy typ uporządkowania zadany przez dobrze określoną, minimalną liczbę swobodnych parametrów pozwala określić rozszczepienie na podsieci, strukturę każdej z podsieci i relację między poszczególnymi podsieciami, a także wskazuje, jakie typy uporządkowań mogą pojawiać się w krysztale równocześnie prowadząc do finalnej

struktury. Niezwykle istotny jest tu fakt, że liczba parametrów zadających strukturę nie zależy ani od liczby interesujących nas położeń równoważnych w komórce elementarnej, ani od wymiaru porządkującej się wielkości, lecz jedynie od wymiaru aktywnej w przejściu fazowym reprezentacji. Wspomniana wielkość porządkująca się może być: wielkością skalarną - jak np. prawdopodobieństwo obsadzenia węzła, wielkością wektorową – jak np. moment magnetyczny czy wektor przesunięcia położenia, albo wielkością tensorową – jak np. moment kwadrupolowy. Opracowane programy komputerowe (np. MODY [4]), ułatwiają systematyczną analizę uzyskanych eksperymentalnie widm dyfrakcyjnych opartą o metodę analizy symetrycznej.

Z taką sytuacją mamy do czynienia w przypadku wieloatomowych, złożonych stopów ze statystycznym obsadzeniem zadanych położeń w krysztale przez atomy różnego rodzaju, gdzie zmiana warunków zewnętrznych może prowadzić do zmiany struktury związanej z porządkowaniem się lokalizacji atomów oraz z przesunięciami początkowych położeń obsadzanych przez atomy. Wynikiem takich przejść fazowych może być zarówno struktura współmierna, jak i modulowana, przy czym jedyna różnica między tymi dwoma typami struktur tkwi w wielkości wektora falowego **k** opisującego zmianę symetrii translacyjnej struktury i decydującego o reprezentacji grupy przestrzennej aktywnej w przejściu.

Niniejsza praca zawiera taką analizę przeprowadzoną dla przejścia od struktury regularnej Fd-3m do struktury romboedrycznej R3m związku β -Mg₂Al₃.

Dla wszystkich orbit grupy wysokosymetrycznej wskazane zostało rozszczepienie na orbity grupy o niższej symetrii wraz ze zmianą prawdopodobieństwa obsadzenia tych orbit (dla danego modelu, na wszystkich węzłach danego zbioru położeń równoważnych zadaną przez ten sam swobodny parametr). Wskazana także została możliwość przesunięć położeń, określona dla danego zbioru położeń równoważnych (dla jednego modelu) przez jeden swobodny parametr.

- [1] S. Samson, The crystal structure of the phase β Mg₂Al₃, Acta Cryst. **19**, (1965), 401-413
- [2] E. F. Bertaut, Acta Crystallogr., Sect A 24 (1968) 217.
- [3] Y. A. Izyumov, *Phase Transitions and Crystal Symmetry* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990
- [4] Program MODY (by Sikora et al.), http://www.ftj.agh.edu.pl /~sikora/modyopis.html, J.Appl. Cryst. (2004), 37, 1015-101

ANALITYCZNA MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA W BADANIACH MINERAŁÓW EUKRYTU NWA 4039

Marian Szurgot*, Krzysztof Polański**, Artur Jakubas*

*Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej, Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, <u>marian.szurgot@.p.lodz.pl</u> **Katedra Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Łódzkiego, Pomorska 149/153, 90 236 Łódź, <u>kpolanski@mvii.uni.lodz.pl</u>

Meteoryty HED, tj. howardyty, eukryty i diogenity, należą do ciekawej grupy materii pozaziemskiej pochodzącej, jak się powszechnie uważa, z planetoidy 4 Vesta. Są to achondryty, co oznacza, że nie zawierają w swojej strukturze skalnej chondr, czyli kulistych lub elipsoidalnych agregatów minerałów, głównie wysokotemperaturowych krzemianów – oliwinów i piroksenów (np. [1]). Wśród wielu współczesnych technik badawczych, stosowanych do charakteryzacji kryształów naturalnych i syntetycznych, także skał i minerałów ziemskich oraz pozaziemskich ważną rolę odgrywa analityczna mikroskopia elektronowa (np. [2]).

Badania materii pozaziemskiej, zarówno meteorytów, jak również próbek skał dostarczonych z innych planet, planetoid i komet przez załogowe jak i bezzałogowe misje kosmiczne wnoszą cenne informacje o procesach tworzenia i przeobrażeniach materii Wszechświata. Celem tej pracy było określenie składu pierwiastkowego i mineralnego meteorytu NWA 4039. Badany meteoryt został odkryty w 2005 r. w Maroku, a jego skrótowa nazwa NWA wskazuje miejsce geograficzne znaleziska tj. północno-zachodnią Afrykę (North-West Africa). Pierwsze analizy materii meteorytu NWA 4039 kwalifikują go do grupy achondrytów, zwanej eukrytami [3].



Rys. 1. Powierzchnie polerowane chondrytu NWA 4039 pokazujące różne minerały tworzące substancję meteorytu. Skala milimetrowa. Główne minerały meteorytu: plagioklaz (biały), piroksen (ciemnoszary), troilit (złocisty).

Do określenia składu pierwiastkowego i mineralnego meteorytu zastosowano mikroanalizator rentgenowski EDX Link 300 ISIS prod. Oxford Instr., a do badań mikrostruktury mikroskopy optyczne firmy Zeissa i skaningowy mikroskop elektronowy Vega 5135 prod. Tescan. Badania prowadzono na fragmentach meteorytów obrobionych mechanicznie do postaci wypolerowanych płytek (Rys. 1), co umożliwiało analizę minerałów w wewnętrznych częściach meteorytów (Rys. 2).

Analiza średniego składu meteorytu ujawniła, że głównymi pierwiastkami tworzącymi materię tego achondrytu są: Si (21.1% wag.), O (43.3%), Fe (16%), Mg (3.1%), Ca (7.6%) i Al (7.6%), które obejmują 98% całego składu mineralnego NWA 4039. Istotnymi składnikami meteorytu o wkładzie łącznym 2% są : Na (0.3%), Ti (0.4%), Cr (0.3%) oraz Mn (0.5%). Lokalnie wykryto także S i inne śladowe pierwiastki. Ten skład jest zbliżony do składu wcześniej badanych achondrytów grupy HED.

Stosunek zawartości pierwiastków Fe/Mn w meteorycie NWA 4039 wynosi 31 i jest bliski wartości 33 typowej dla eukrytów, a stosunek Fe/(Fe+Mg) jest równy 70, co również jest wartością zbliżoną do wartości 66 oznaczanej jako wartość górna dla wcześniej badanych eukrytów.

Badany meteoryt wykazuje drobnoziarnistą teksturę bazaltową z fragmentami mikrobrekcji tkwiącymi w skale macierzystej. Dominują w niej dwa minerały: pirokseny wapniowe, głównie pigeonit (klinopiroksen (Mg,Fe,Ca)SiO₃ o małej zawartości 5-15% Ca, o barwie szarej), oraz plagioklazy (skalenie wapniowo-sodowe) o dużej zawartości białego anortytu (CaAl₂Si₂O₈) i małej zawartości albitu (NaAlSi₃O₈) (barwy minerałów w świetle białym patrz Rys. 1, barwy minerałów w obrazach BSE pod skaningowym mikroskopem elektronowym patrz Rys. 2). W niektórych miejscach meteorytu kryształy piroksenów są całkiem duże (Rys. 1). Łączna zawartość plagioklazów i piroksenów w meteorycie NWA 4039, według naszych szacunków, jest większa niż 90%.

W meteorycie NWA 4039 wykryto i zidentyfikowano również inne minerały o znacznie mniejszym udziale procentowym w materii meteorytu: troilit (FeS), o barwie żółtej (Rys. 1), ilmenit (FeTiO₃) o barwie czarnej (Rys. 1), chromit (FeCr₂O₄) zawierający Al oraz Ti, zielony oliwin ((Mg,Fe)₂SiO₄), ortopirokseny ((Mg,Fe)SiO₃ o znaczącym wkładzie ferrosilitu FeSiO₃) oraz różne polimorfy krzemionki (SiO₂).



Rys.2. Obrazy BSE meteorytu NWA 4039 pod skaningowym mikroskopem elektronowym. Anortyt na tych obrazach jest reprezentowany przez barwę ciemnoszarą, pigeonit przez barwę jasnoszarą, ilmenit przez barwę białą, krzemionka przez barwę czarną.

Skład pierwiastkowy, skład mineralny oraz tekstura ciasta skalnego potwierdzają pozaziemskie pochodzenie badanych próbek meteorytu NWA 4039 oraz jego przynależność do grupy eukrytów, zgodnie z wcześniejszymi ustaleniami.

- M. Szurgot, Kryształy w meteorytach, [w:] Kryształy w przyrodzie i technice, przewodnik po świecie kryształów, red. L. Wojtczak, J. Ziomek, wyd. UŁ, Łódź 2005, str. 151-167
- [2] K. Polański, Analityczna mikroskopia elektronowa w badaniach kryształów, [w:] Kryształy w przyrodzie i technice, przewodnik po świecie kryształów, red. L. Wojtczak, J. Ziomek, wyd. UŁ, Łódź 2005, str. 117-132
- [3] Meteoritical Bulletin Database 2006

CHONDRY I CIASTO SKALNE W METEORYCIE NWA 1465

Krzysztof Polański^{*}, Marian Szurgot**, Ewelina Michałowicz**

*Katedra Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Łódzkiego, Pomorska 149/153, 90-236 Łódź, <u>kpolanski@mvii.uni.lodz.pl</u>T **Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej, Al. Politechniki 11, 90-924 Łódź, <u>marian.szurgot@.p.lodz.pl</u>

Badania materii meteorytowej, zwłaszcza jej składu pierwiastkowego, izotopowego i mineralnego dostarczają cennych informacji o procesach tworzenia i ewolucji materii Wszechświata. Celem pracy było określenie składu pierwiastkowego i mineralnego oraz przeprowadzenie analizy chondr i ciasta skalnego meteorytu NWA 1465. NWA 1465 to stosunkowo nowy meteoryt, znaleziony w 2001 r. w Maroku, należący do grupy chondrytów węglistych oznaczonych jako CV3. Pierwsze badania tego meteorytu zostały przeprowadzone przez Greshake, Claytona, Mayedę i Kurtza [1].

Do określenia składu pierwiastkowego i mineralnego meteorytu zastosowano mikroanalizator rentgenowski, a do badań mikrostruktury mikroskopy optyczne i skaningowy mikroskop elektronowy. Badania przeprowadzono na fragmentach meteorytów w postaci wypolerowanych płytek (Rys. 1).



(a)

Rys. 1. Powierzchnie polerowane chondrytu węglistego NWA 1465 pokazujące chondry i ciasto skalne. Dłuższa oś meteorytu a) 22mm, krótsza oś 19mm. b) Skala milimetrowa.

Analiza średniego składu meteorytu ujawniła, że głównymi pierwiastkami tworzącymi materię tego chondrytu są: Si (19.4% wag.), O (32%), Fe (26.4%) i Mg (16.5%), które obejmują około 94 % całego składu mineralnego NWA 1465. Istotnymi składnikami meteorytu o wkładzie łącznym 6 % są : Ca (1.43%), Al (0.28%), S (1.06%), Ni (0.32%), Mn (0.53%), Cr (0.62%) oraz C (1.39 %). Ten skład jest zbliżony do składu wcześniej badanych chondrytów węglistych.

Ujawniono i zanalizowano typowe dla tej klasy meteorytów struktury - chondry (Rys.1, 2 a,b). Stwierdzono, że rozmiary chondr okrągłych, wyrażone ich średnicą oraz chondr eliptycznych określone przez dłuższą oś wynoszą od 0.1 do 3 mm (Rys. 1-3). Najczęściej występującymi są chondry średnie 0.3-1.5mm stanowiące około 80% całej populacji. Przedział średnic 0.1-2mm obejmuje 99% całej populacji (Rys. 3). Pod mikroskopem optycznym w świetle spolaryzowanym ujawniono różne teksturalne typy chondr: oliwinowo porfirowe, oliwinowo-piroksenowo porfirowe, oliwinowe belkowe, eliptyczne piroksenowe, chondry złożone, chondry z obwódkami i inne.

Oprócz oliwinów ((Mg,Fe)₂SiO₄) i piroksenów ((Mg,Fe)SiO₃), stanowiących główny składnik chondr i ciasta skalnego, wykryto także inne minerały, m.in.: kamacyt, taenit, troilit (FeS), grafit, chromit, plagioklaz. Przedstawicielem piroksenów rombowych jest hipersten, oraz bronzyt, także pirokseny jednoskośne (klinopirokseny, (Mg,Fe, Ca)SiO₃). W cieście skalnym potwierdzono obecność inkluzji wysokotemperaturowych (CAI) zawierających pirokseny bogate w Ca i Ti oraz obecność ciemnych inkluzji.

Żyłki metaliczne (kamacytowe, FeNi) oraz/lub troilitowe (FeS) obecne w chondrycie NWA 1565 (Rys. 2c) są dowodem ogrzania kolizyjnego i stopienia minerałów niskotemperaturowych tego meteorytu, wskutek przejścia fali uderzeniowej. Istnienie obwódek wokół chondr utworzonych z minerałów o niskiej temperaturze topnienia: kamacytu, taenitu (Fe,Ni) i troilitu (FeS) (Rys. 3b) potwierdza te hipotezę.



Rys.2. Obrazy BSE: (a, b) chondr i (c) ciasta skalnego w meteorycie NWA 1465 pod skaningowym mikroskopem elektronowym. Na rys. c) widoczne są żyłki troilitowe (FeS) reprezentowane przez kolor szary. Białe glubule obecne zarówno w cieście skalnym jak i wewnątrz chondr oraz na obwódkach chondr to fazy żelazo-niklu (Fe,Ni) kamcyt i taenit. Oliwin na tych obrazach BSE jest reprezentowany przez kolor średnio-szary, kolor ciemno-szary chondr i okruchów drobnokrystalicznej struktury ciasta skalnego świadczy o wiekszej zawartości forsterytu w oliwinie.



Rys.3. Wykres kołowy rozkładu wielkości chondr. Rozmiar chondr podano w mm.

Skład pierwiastkowy i skład mineralny ciasta skalnego i chondr, obecność chondr oraz stopionych minerałów w formie żyłek potwierdzają pozaziemskie pochodzenie badanych skał, ich kolizyjne ogrzanie oraz przynależność do grupy chondrytów węglistych CV3, zgodnie z wcześniejszymi ustaleniami.

Literatura:

[1] Greshake, R. N. Clayton, T. K. Mayeda, M. Kurtz, Lunar Planet. Sci., XXXIV(2003)1560

STABILNOŚĆ TEMPERATUROWA SUPERSIECI Cu/Ni OTRZYMYWANYCH ELEKTROCHEMICZNIE

Adam Tokarz, Zbigniew Bałaga i Zygmunt Nitkiewicz

Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Politechnika Częstochowska, Al. Armii Krajowej 19 42-200 Częstochowa

Wprowadzenie

Stabilność temperaturowa układów wielowarstwowych typu supersieć ma istotne znaczenie związane z możliwością ich zastosowania w czujnikach pola magnetycznego [1], powłokach polepszających własności mechaniczne powierzchni [2] czy w kontaktach elektrycznych w ogniwach słonecznych [3]. Szczególnie w wielowarstwach metalicznych podwyższona temperatura powoduje uruchomienie mechanizmów dyfuzyjnych co z kolei prowadzi do modyfikacji czy zniszczenia warstwowej budowy [4]. W zależności od rodzaju pierwiastków tworzących wielowarstwę (ich wzajemnej rozpuszczalności czy reaktywności) oraz temperatury może powstać wówczas jednolub wielofazowa warstwa stopu o własnościach zależnych od temperatury i czasu wygrzewania [5]. Własności te mogą być odmienne od pożądanych oraz wyjściowych (przed wyżarzaniem) i stanowić o możliwości zastosowania supersieci danego rodzaju w konkretnym urządzeniu.

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu temperatury wyżarzania na strukturę supersieci Cu/Ni osadzanych elektrochemicznie na monokrystalicznym podłożu Si(100). Do wytwarzania supersieci Cu/Ni zastosowano metodę elektrochemiczną, potencjostatyczną z jednego roztworu roboczego. Metodykę i parametry procesu osadzania przedstawiono w pracy [6]. Do wygrzewania przeznaczono serię supersieci o stałych grubościach podwarstw i liczbie dwuwarstw wynoszącą $200\times(2 \text{ nm Cu} + 2 \text{ nm Ni})$. Serie próbek poddano wygrzewaniu w próżni w temperaturach 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450°C przy stałym czasie wynoszącym 1 h. Wytworzone supersieci w stanie wyjściowym oraz po wygrzewaniu poddano badaniom strukturalnym przy pomocy wysokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Zastosowano promieniowanie rentgenowskie Co o długości fali $\lambda_{CoK\alpha1} = 0,17902 \text{ nm}$, krok kątowy 0,05° i czas zliczania 10 s. Wszystkie wykonane dyfraktogramy poddano obróbce matematycznej w programie DHN-PDS w celu precyzyjnego określenia położenia kątowego, szerokości połówkowych oraz intensywności charakterystycznych linii dyfrakcyjnych.

Wyniki badań

Na rysunku 1 przedstawiono przykładowe dyfraktogramy rentgenowskie supersieci $200\times(2 \text{ nm Cu} + 2 \text{ nm Ni})$ wykonane dla próbek w stanie wyjściowym oraz po wyżarzaniu w temperaturach 200 oraz 450°C. Analiza badań dyfrakcyjnych pozwoliła na stwierdzenie zmian w orientacji krystalograficznej supersieci, co przejawia się większą intensywnością głównych linii dyfrakcyjnych ML(200) w stosunku do linii ML(111). Zmiany te dla wszystkich stosowanych temperatur przedstawiono graficznie na rysunku 2. Wygrzewanie supersieci spowodowało również zmiany intensywności linii satelickich S_{±1} potwierdzających powtarzalność warstwowej struktury supersieci. Zmiany te przedstawiono na rysunku 3 jako stosunek intensywności linii satelickich S₋₁

do intensywności linii głównej supersieci ML(200). Dla niższych temperatur wygrzewania (do 300° C) zarejestrowano wzrost intensywności linii satelickich S₋₁, a następnie ich wyraźny spadek.



Rys. 1. Dyfraktogramy rentgenowskie supersieci 200×(2 nm Cu + 2 nm Ni), przed a) i po wygrzewaniu w temperaturach 200 °C b) i 450°C w czasie 1 h. $\lambda_{Cok\alpha}$ =0,17902 nm.



głównych ML(200) supersieci Cu/Ni w funkcji temperatury wygrzewania.

Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono wpływ temperatury wygrzewania supersieci Cu/Ni na zmiany uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej supersieci. Stwierdzono również wpływ temperatury wygrzewania na wyostrzenie granicy międzypowierzchniowej podwarstw potwierdzone przez zwiększenie intensywności pików satelickich w zakresie temperatur 150–300°C. Powyżej 300°C następowała degradacja struktury supersieci.

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego Nr 3 T 08A 078 27, finansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki.

- M. Uhleman, A. Gebert, M. Herrich, A. Krause, A. Cziraki, L. Schultz, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 3005.
- [2] C.H. Barshilia, K.S. Rajam, Surf. Coat. Technol., 155 (2002) 195.
- [3] M. A. Abdul-Lettif, *Physica B*, **321** (2002) 112.
- [4] D. Rafaja, J. Ebert, G. Miehe, N. Martz, M. Knapp, B. Stahl, M. Ghafari, H. Hahn, H. Fuess, P. Schmollngruber, P. Farber, H. Siegle, *Thin Solid Films*, **460** (2004) 256.
- [5] G. Nabiyouni, W. Schwarzacher, J. Magn. Magn. Mater., 198-199 (1999) 116.
- [6] A.Tokarz, Polish Journal of Applied Chemistry, przyjete do druku, (2006).

DWA NOWE KRYSZTAŁY WOLFRAMIANÓW LITOWYCH

P.E. Tomaszewski¹, A. Kochel², A. Waśkowska¹, M. Mączka¹, Z. Ciunik²

¹ Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław ² Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław

Podczas hodowli kryształów wolframianowych otrzymano w tych samych warunkach dwa różne związki: LiAl(WO_4)₂ oraz Li₅ $W_{14}O_{44}$. Obie struktury zostały zmierzone na dyfraktometrze KM-4CCD firmy Oxford Diffraction z Wrocławia.



Pierwszy związek krystalizuje w układzie jednoskośnym i został opisany w grupie przestrzennej **C2/m**; parametry sieciowe w 100 K: a=13,038 Å, b=7,409 Å, c=12,144 Å, β =103,73°, Z=8; R₁=6,8 %.

Struktura zbudowana jest z układu par oktaedrów WO_6 połączonych krawędziami. W co czwartej parze oktaedrów atomy wolframu zastąpione są atomami glinu.

Obraz dyfrakcyjny wykazuje dodatkowo ciekawe rozpraszanie dyfuzyjne wymagające dalszych badań.

Drugi związek krystalizuje w układzie jednoskośnym i został opisany w grupie przestrzennej **C2/c** z komórką elementarną o parametrach sieciowych w 100 K: a=12,716 Å, b=7,289 Å, c=35,087 Å, β =93,19°, Z=4; R₁=7.9 %.

Jego struktura zbudowana jest z dwóch bloków złożonych z czterech warstw oktaedrów WO_6 i połączonych warstwą tetraedrów WO_4 . W lukach wewnątrz warstw charakterystycznych dla brązów heksagonalnych znajdują się atomy litu. Przypuszczalnie w okolicy temperatury pokojowej



występuje przemiana fazowa do struktury opisywanej grupą przestrzenną C2/m. Związek ten ma swój odpowiednik sodowy, Na₅W₁₄O₄₄, opisany w układzie trójskośnym [1].



Warto zwrócić uwagę, że duża część kryształów jest

zbliźniaczona i wykazuje symetrię **C2/m** z parametrami komórki elementarnej a=12,68 Å, b=7,28 Å, c=17,78 Å, β =96.9°.

[1] S.T. Triantafyllou i P.C. Christidis – Acta Cryst. C 55, 838 (1999)

BADANIA TOPOGRAFICZNE KRYSZTAŁÓW GdCa₄O(BO₃)₃ DOMIESZKOWANYCH Nd i Y

<u>Edyta Wierzbicka</u>^{1,2}, Maria Lefeld-Sosnowska¹, Andrzej Klos², Steffen Ganschow³ i Anna Pajączkowska²

¹Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Warszawski, Hoża 69, 00-681 Warszawa, ²Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Wólczyńska 133, 00-919 Warszawa ³Instytut Wzrostu Kryształów, 12489 Berlin

Tlenoborany gadolinowo wapniowe $GdCa_4O(BO_3)_3$ (GdCOB) dzięki nieliniowym własnościom optycznym stają się materiałem o dużych perspektywicznych zastosowaniach w optoelektronice. W celu otrzymania materiałów aktywnych optycznie monokryształ GdCOB można domieszkować jonami neodymu (Nd³⁺), itru (Y³⁺). Domieszkowanie umożliwia akcję laserową oraz generację drugiej harmonicznej w tym samym krysztale. Do zastosowań w optoelektronice wymagane są kryształy o małej ilości defektów. Defekty sieci krystalicznej wpływają na zmiany własności optycznych kryształów.

Celem badań było ujawnienie i charakteryzacja defektów sieci w kryształach GdCOB domieszkowanych 4at% Nd i 22at% Y.

Tlenoborany gadolinowo wapniowe (GdCOB) są kryształami krystalizującymi w układzie jednoskośnym, z grupą przestrzenną Cm [1,2]. Duże, o dobrej jakości kryształy zostały wyhodowane metodą Czochralskiego [3,4], przy użyciu zarodka o orientacji [010]. Otrzymane kryształy nie zawierają żadnych makroskopowych defektów i pęknięć, są łatwe w polerowaniu, są nie higroskopijne, charakteryzują się dużą twardością oraz stabilnością chemiczną.

GdCOB domieszkowany neodymem (4at% Nd) wyhodowany został w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie, charakteryzuje się następującymi wartościami parametrów komórki elementarnej: a = 0.80957 nm, b = 1.60186 nm, c = 0.35588 nm, $\beta = 101.26^{\circ}$.

GdCOB domieszkowany itrem (22at% Y) był wyhodowany w Instytucje Wzrostu Kryształów w Berlinie. Parametry komórki elementarnej wynoszą odpowiednio: a = 0.8073 nm, b = 1.6014 nm, c = 0.35278 nm, $\beta = 101.15^{\circ}$.

Badanie defektów [4-7] przeprowadzono metodami rentgenowskiej topografii projekcyjnej transmisyjnej i odbiciowej, przy użyciu konwencjonalnego źródła promieniowania charakterystycznego $MoK_{\alpha 1}$.

Topografie uzyskane dla próbki GdCOB: 4at% Nd przedstawiają silny kontrast pochodzący od prążków segregacyjnych. Obszar rdzenia jest wolny od jakichkolwiek kontrastów pochodzących od wspomnianych prążków. Przypuszczamy, że powierzchnia wzrostu w obszarze rdzenia jest równoległa do płaszczyzny próbki, podczas gdy powierzchnia wzrostu poza rdzeniem jest paraboliczna i przecina powierzchnię próbki. Porównując obrazy GdCOB niedomieszkowanych [4-7] z obrazami przedstawionej próbki, widzimy wyraźną róznicę w koncentracji defektów, która dla próbki z zawartością 4% Nd jest mniejsza (rysunek 1).

Na topografiach próbki GdCOB: 22at% Y widzimy m. in. długie kontrasty pochodzące od dyslokacji, czarne koliste kontrasty odpowiadające wtrąceniom, pętle dyslokacji generowane na wtrąceniach oraz bardzo słaby kontrast dyfrakcyjny pochodzący od prążków segregacyjnych. Obszar w centrum próbki – rdzeń – jest praktycznie wolny od dyslokacji (rysunek 2).



Rysunek 1. Topografia transmisyjna próbki GdCOB:4at%Nd, refleks 400.



Rysunek 2. Topografia transmisyjna próbki GdCOB:22at% Y, refleks 20-1.

- [1] R. Norrestam, N. Nygren, J.O. Bovin, Chem. Mater. 4 (1992) 737-743.
- [2] A.B. Iliukhin, B.F. Dzhurinskii, Ż. Nieorg. Khimii 38 (1993) 917–920.
- [3] G. Aka, A. Kahn-Harari, F. Mougel, D. Vivien, F. Salin, P. Coquelin, P. Colin, D. Pelenc, J.P. Damelet, J. Opt. Soc. Am. B 14, (1997) 2238.
- [4] M. Lefeld-Sosnowska, E. Olszyńska, A. Pajączkowska, A. Kłos, J. Cryst. Growth 262 (2004) 388– 394.
- [5] M. Lefeld-Sosnowska, E. Olszyńska, W. Wierzchowski, K. Wieteska, W. Graeff, A. Pajączkowska, A. Kłos, J. Alloys and Comp. 382 (2004) 153–159.
- [6] W. Wierzchowski, K. Wieteska, W. Graeff, E. Wierzbicka, M. Lefeld-Sosnowska, J. Alloys and Comp. 401 (2005), 69–74.
- [7] E. Wierzbicka, A. Kłos, M. Lefeld-Sosnowska, A. Pajączkowska, phys. stat. sol. (a) 203 (2006) 220– 226.

B-61

STATYSTYKA KRYSTALITÓW

Andrzej Zięba^{*}, Wawrzyniec Gaj, Bożena Słąba, Piotr Dul

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

Standardowa analiza obrazu dyfraktogramu w dyfrakcji proszkowej zakłada, że liczba krystalitów jest nieskończona. Przez efekty *statystyki krystalitów* rozumiemy fluktuacje natężenia wiązki ugiętej, spowodowane skończoną liczbą oświetlonych krystalitów. Zjawisko to z jednej strony ogranicza dokładność pomiaru wielkości zależnych od natężeń pików (np. wyznaczanie składu próbki wielofazowej), z drugiej – może umożliwić szacunkowe wyznaczenie rozmiaru krystalitów.

Liczba prac poświęconych badaniu zjawiska jest zaskakująco mała. Pierwsi próbę podjęli Alexander, Klug i Kummer [1]. Prezentacja zjawiska statystyki krystalitów w Tablicach Krystalograficznych [2] oparta jest na pracy de Wolffa i wsp. [3], nieliczne prace w latach następnych wykorzystują ten sam obraz teoretyczny. Celem podjętych badań była doświadczalna weryfikacja istniejących teorii, jak również propozycja ich ulepszenia i rozwoju. W szczególności – zaadoptowania do dyfraktometru wyposażonego w półprzewod-nikowy detektor paskowy.

Badania przeprowadzono na proszkowych próbkach Si, SiC oraz Al₂O₃ o rozmiarze ziaren w granicach od 4 do 70 µm. Metodą obserwacji jest rejestracja natężenia danego piku w funkcji kąta przechyłu bądź obrotu próbki. We współczesnych dyfraktometrach kołysanie można zrealizować przy nieruchomym stoliku, zmieniając położenia ramion lampy i detektora o ten sam kąt ω (rys. 1). Jak pokazuje rys. 2 z punktów pomiarowych { N_i } utworzyć można histogram natężeń, oraz obliczyć parametry statystyczne: średnią \overline{N} , odchylenie standardowe s(N) i inne.



Rys 1. Fluktuacje natężenia dla polikrystalicznego Si (331) o różnych średnich rozmiarach liniowych krystalitów

Rys 2. Przykładowy pomiar z naniesionym histogramem natężeń (po prawej)

Rysunek 3 pokazuje wyznaczoną zależność względnego odchylenia standardowego $s_r = s(N)/\overline{N}$ w funkcji wielkości ziarna *d* dla pomiaru metodą kołysania próbki. (Tak jakościowe jak i ilościowe wyniki dla próbki obracanej są podobne). Standardowe teorie [1], [2] przewidują, że względne odchylenie standardowe jest proporcjonalne do średnich rozmiarów krystalitów według zależności $s_r \propto (d)^{3/2}$; potęga 3/2 wynika z założenia, że liczba oświetlonych krystalitów jest odwrotnie proporcjonalna do sześcianu rozmiaru liniowego. Założenie to przestaje być słuszne, jeżeli rozmiar krystalitu *d* jest porównywalny lub większy od efektywnej głębokości wnikania promieniowania rentgenowskiego do próbki (równej sin $\theta/(2\mu)$, gdzie μ jest liniowym współczynnikiem absorpcji). Liczba oświetlonych krystalitów staje się wtedy proporcjonalna do d^2 i w konsekwencji odchylenie standardowe jest proporcjonalne do rozmiaru krystalitów. Taką właśnie (w przybliżeniu) zależność obserwuje się dla Si (rys. 3) i innych próbek.



Rys 3. Zależność względnego odchylenia standardowego w funkcji wielkości ziarna *d* (kołysanie próbki)

Przeprowadzone badania zjawiska statystyki krystalitów obejmowały również (i) wpływ powtarzalności refleksu *p* (zależność $s_r \propto p^{-1/2}$ potwierdzają dane z rys. 3), (ii) zmniejszanie się natężeń refleksów ze wzrostem wielkości ziarna, (iii) sprawdzenie przydatności dotychczas nie stosowanych narzędzi statystycznych: mediany i odchylenia medianowego, oraz funkcji autokorelacji, (iv) badania zjawiska statystyki krystalitów w litych próbkach polikrystalicznych (walcowana miedź).

Literatura:

- [1] L. Alexander, P. K. Harold, E. Kummer. J. Appl. Phys. 19 (1948) 742-753.
- [2] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III., p. 62
- [3] P. M. De Wolff, J. M. Taylor, W. Parrish. J. Appl. Phys. 30 (1959) 63-69.

*korespondencja: zieba@novell.ftj.agh.edu.pl
CRYSTAL STRUCTURE OF Nd(hfa)₄N(C₂H₅)₄·H₂O

Agnieszka Mech

Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, ul.Okólna 2, 54-422 Wrocław, Poland

The lanthanides are known as forming stable complexes with different groups of the organic ligands like calixarenes [1], ligands containing heterobiaryl groups [3] or macrocyclic ligands [2]. Especially worth attention are the lanthanide complexes with β -diketones [3] which are very intensively investigated because of their application in the light-converting molecular devices (LCMDs) [4], in analytical chemistry and as a modern antibody catalysts in biochemistry [5].

In this communication the crystal structure of the new neodymium complex $Nd(hfa)_4N(C_2H_5)_4 \cdot H_2O$ is reported.

Nd(hfa)₄N(C₂H₅)₄·H₂O crystallizes in the monoclinic system (space group P2/n)-see Table 1. The structure consists of the [Nd(hfa)₄·H₂O]⁻ complex anion (Figure 1) and N(C₂H₅)⁴⁺ tetraethyloammonium cation, which arranged alternately are forming chains in the [010] direction.

The neodymium ion is nine-coordinated. Its environment consists of nine oxygen atoms among which are eight originating from four chelating ligands and one from water molecule. The Nd-O distances range from 2.437 Å to 2.479 Å. The O-Nd-O angles observed in chelate ring are between 68.16 and 70.28° . The geometry around the Nd(III) atom, which is located on the twofold axis and possesses approximate C₂ symmetry, may be seen as a distorted capped square antiprism (CSA). The non-capped base is spanned by O(1), O(2), O(5) and O(6) atoms, whereas O(3), O(4), O(7) and O(8) form the capped one and O(9) atom - from water molecule- is the cap.

In contrast to other Ln^{3+} (Ln = Sm-Yb) ions, which form tetrakis(hexafluoroacetyloactonate) anhydrous complexes of the Ln (hfa)₄N(C₂H₅)₄ type, the complex of Nd³⁺ with *hfa* contains one coordinated water molecule and is not isostructural with its lanthanide analogues [6,7]. The presence of the water molecule in the lanthanide cation influences the conformations of the chelate ring of the ligand.

The characteristic feature of this structure is the existence of week hydrogen bonds (2.666 Å), between the fluor atoms from the CF₃ group and the water molecule from neighboring cations, which link the neodymium nine–coordinated polyhedra, forming the three–dimensional network. The stronger hydrogen bond, which distances range from 2.470 to 2.570 Å, are observed between the flour atoms from cation and CH₃ group belonging to the counter ion.

Parametry sieci	Nd (C5H2O2F6)4N(C2H5)4
a [Å]	15.926(3)
<i>b</i> [Å]	12.594(3)
<i>c</i> [Å]	20.360(3)
α [⁰]	90
β [⁰]	105.70(3)
γ [⁰]	90

Table 1. Crystal parameters.



Figure 1. The molecular structure of the $[Nd(hfa)_4 H_2O]^-$ anion.

References:

- [1] J. C. G. Bunzli, P. Froidevaux, J. M. Harrowfild., Inorg. Chem., 32 (1993) 3306
- [2] K. Z. Wang., Solid. State. Comm., 98 (1996) 116
- [3] W. W. Horrocks De Jr, P. Bolender, W. D. Smith, R. M. Supkowski., J. Am. Chem. Soc., 119 (1997) 5972
- [4] D. Parker, P. Kanthi-Senanayake, J. A. G. Williams, J. Chem. Soc, Perkin Trans. 2 (1998) 2129
- [5] Subhash C. Sinha, Carlos F. Barbas III, and Richard A. Lerner., Proc. Natl Acad. Sci.v. 95(25), Dec 8, 1998
- [6] A. Mech, P. Solarz, A. Pietraszko., 2006 in preparation
- [7] A. Mech, A.Pietraszko, M. Drozd., 2006 in preparation

WŁASNOŚCI STRUKTURALNE I SPEKTROSKOPOWE NOWEGO ZWIĄZKU ITERBU(III) - Yb(C5H2O2F6)4N(C2H5)4

<u>Agnieszka Mech</u>, Adam Pietraszko, Marek Drozd, Monika Trzebiatowska-Gusowska

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław, Polska

W ostatnich latach obserwuje sie znaczny wzrost zainteresowania kompleksami jonów lantanowców z fluorowanymi β -diketonami, ze względu na ich potencjalne wykorzystanie jako molekularne konwertery światła (urządzenia elektroluminescencyjne, dozymetry UV, lampy jarzeniowe [1, 2, 3, 4], znaczniki NMR [5, 6] czy sondy w chemii analitycznej.

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. Ze względu na potencjalne możliwości aplikacyjne tych związków istotne jest przeprowadzenie podstawowych badań fizykochemicznych i określenie zależności pomiędzy ich strukturą a własnościami spektroskopowymi.

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu temperatury na własności strukturalne i spektroskopowe związku $Yb(C_5H_2O_2F_6)_4N(C_2H_5)_4$.

Na krzywej zarejestrowanej przy użyciu różnicowej kalorymetrii skaningowej obserwuje się pojedynczy pik w temp. 311 K oraz podwójny pik w temp. 430 K, które mogą być powiązane z endotermicznym efektem wynikającym odpowiednio ze strukturalnej przemiany fazowej oraz procesem topnienia związku. Warto podkreślić, że pik pojawiający się w temp 311 K zarówno przy ogrzewaniu próbki jak i jej chłodzeniu jest charakterystyczny dla wszystkich izostrukturalnych kompleksów typu $Ln(hfa)_4N(C_2H_5)_4$ (Ln-Eu, Gd, Er, Yb).

W zakresie temperatury 273 - 400K zostały zarejestrowane widma IR oraz Ramana. W określonej z analizy DSC, temperaturze przejścia fazowego obserwuje się drobne zmiany w strukturze widm IR oraz Ramana sugerujące, że mamy do czynienia z przejściem strukturalnym do układu o wyższej symetrii. W celu potwierdzenia tych obserwacji zostały przeprowadzone temperaturowe pomiary krystalograficzne na monokrystalicznej próbce związku.

Kompleks Yb(C₅H₂O₂F₆)₄N(C₂H₅)₄ krystalizuje w temperaturze 295 K w układzie jednoskośnym z grupą przestrzenną $P2_1/n$ o parametrach sieci: a = 13.203(3) Å, b = 16.731(3) Å, c = 18.780(3) Å, $\alpha = 90^{\circ}$, $\beta = 92.77(2)^{\circ}$, $\gamma = 90^{\circ}$.

W temperaturze 350K (39K powyżej przejścia fazowego) związek ten krystalizuje również w układzie jednoskośnym jednak z grupa przestrzenną *Cc* o parametrach sieci: a = 19.089(3) Å, b = 16.163(3) Å, c = 13.777(3) Å, $\alpha = 90^{\circ}$, $\beta = 92.93(2)^{\circ}$, $\gamma = 90^{\circ}$. Struktura badanego związku w obu fazach zawiera jeden niezależny symetrycznie anion kompleksowy Yb(C₅H₂O₂F₆)^{4⁻} oraz jeden niezależny symetrycznie kation N(C₂H₅)^{4⁺}. Zarówno przed jak i powyżej temperatury przejścia fazowego jon iterbu(III) otoczony jest ośmioma atomami tlenu tworzącymi zaburzony antypryzmat kwadratowy, a tetragonalne płaszczyzny są zdefiniowane jako: [O(1C) O(2D) O(1A) O(2B)] oraz [O(1B) O(2A) O(1D) O(2C)]. Cechą charakterystyczną struktury krystalicznej tego związku w temperaturze 295 K jest trójwymiarowy układ licznych słabych wiązań wodorowych C-H…F pomiędzy kationem a anionem, który ma istotny wpływ na upakowanie cząsteczek w komórce elementarnej. Wraz ze wzrostem temperatury wiązania te ulegaj zerwaniu ze względu na silne termiczne drgania cząsteczki.



Rysunek 1. Krzywa DSC zarejestrowana w zakresie temperatury 270-450 K



Rysunek 2. Struktura molekularna anionu Yb(C₅H₂O₂F₆)⁴⁻ w temperaturze 295 K

Literatura:

- [1] I.K. A. Hemmilä, "Applications of fluorescence in immunoassays", Willey, New York, 1991
- [2] G. F. de Sa, S. Alves Jr, B. J. P. Da Silva, E. F. da Silva Jr., Opt. Mater., 11 (1998) 23
- [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
- [5] C. C. Hinkley., J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 5160
- [6] J. K. M. Sanders and D. H. Wiliams., Chem. Commun., (1970) 422

B-64

ON THE SYMMETRY OF MAGNETIC STRUCTURES IN TERMS OF THE FIBRE BUNDLES

Tamara Śliwińska, Jerzy Warczewski, Paweł Gusin

University of Silesia, Institute of Physics, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland

This paper concerns the application of the fibre bundle approach to the description of the magnetic structures and their symmetry groups. Hence the explicit formulas describing both the variety of magnetic structures and their symmetry groups have been derived.

The magnetization vector M is considered as a section of the vector bundle E. This section should have a special form because in the physical system the magnetic momenta are localized on the positions of corresponding atoms and vanish outside these atoms in the ideal crystal. The form of such a section can be given by the Gaussian distribution:

$$\mathbf{M}_{m}(\mathbf{r}) = \mathbf{M}_{m} \exp\left[-\frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{i})^{2}}{l^{2}}\right],$$

where: r_i is the coordinate of the i-th magnetic atom, l is a characteristic scale of the system, e.g. an average lattice parameter, the index *m* corresponds to a given magnetic structure.

This approach turns out to be the most general, because it is based on the most general product of two arbitrary spaces, namely the Cartesian product, which is very suitable to the combination of two "worlds": the "world" of positions (R³) and the "world" of spins (V₃). Thus the description of crystal structures can be carried out in R³, whereas the description of spin structures can be carried out in V₃. Therefore the total magnetic group G_m in the space E is the tensor product of the magnetic group G_m and the space group G_A of the crystal structure. It is worthwhile to mention here that these different magnetic structures have been found by the authors to be related with the values of certain topological invariants [1]. The above approach can serve also for the determination of the symmetry groups of all the other aperiodic structures, like the modulated nonmagnetic structures, quasicrystals etc.

Reference:

[1] Gusin, P., Warczewski, J., Journal of Magnetism and Magnetic Materials 281/2-3 178 (2004).

Spis uczestników i autorów prac List of participants and authors

(czcionką pochyłą oznaczono współautorów nieobecnych na Konwersatorium)

Magnus	Abrahamson	Szwecja	0-3
Przemysław	Adamski	Łódź	A-39
Czesław	August	Wrocław	A-40
Marcin	B ą czek	Bielsko-Biała	A-41
Carsten	Bähtz	Niemcy	0-20
Jadwiga	B ą k-Misiuk	Warszawa	A-42
Julia	B ą kowicz	Wrocław	A-5
Zbigniew	Bałaga	Częstochowa	<i>B-58</i>
Р.	Bałczewski	Częstochowa	<i>B-29</i>
Agnieszka	Balińska	Częstochowa	A-1
Jan	Baran	Wrocław	A-25
Katarzyna	Baranowska	Gdańsk	A-2, A-3
Agnieszka	Bartyzel	Kraków	
Maciej	Barys	Wrocław	A-4
Vyacheslav N.	Baumer	Ukraina	<i>B-26</i>
Barbara	Becker	Gdańsk	B-6
Gabriela	Bednarek	Katowice	A-6
Zdzisłąw	Błaszczak	Poznań	A-16
Michał P.	Błaszczyk	Łódź	A-7, A-8
Jerzy	Błażejowski	Gdańsk	<i>B-26</i>
Dariusz	Bochenek	Sosnowiec	<i>B-49</i>
Oksana	Bodak	Ukraina	A-58, A-59
Joanna	Bojarska	Łódź	A-9, A-35
Robert	Bronisz	Wrocław	O-16, A-10
Iwona	Bryndal	Wrocław	A-11
Anna	Brzuszkiewicz	Wrocław	A-12
Armand	Budzianowski	Poznań	0-13
Anna	Bujacz	Łódź	A-12
Grzegorz	Bujacz	Łódź	0-3
<i>S.</i>	Carlson	Szwecja	A-64
Υ.	Cerenius	Szwecja	A-64
Jarosław	Chojnacki	Gdańsk	0-17, B-6
Anna	Ciborska	Gdańsk	A-3

Anna	Cielecka	Wrocław	<i>B-46</i>
Zbigniew	Ciunik	Wrocław	O-16, A4, A-12, B-59
Anita	Coetzee	Holandia	<i>O-10</i>
Anthony W.	Coleman	Francja	A-13
Marian	Cybulski	Warszawa	A-17
Ζ.	Czapla	Wrocław	<i>B-30</i>
Dionizy	Czekaj	Sosnowiec	<i>B-45</i>
В.	Dąbrowski	USA	A-64
S.	Dacko	Wrocław	<i>B-30</i>
Oksana	Danylyuk	Warszawa	A-13
Marek	Daszkiewicz	Wrocław	A-44
Zdzisław	Daszkiewicz	Opole	<i>B-13</i>
Urszula	Dawid	Wrocław	A-14
Pavlo	Demchenko	Ukraina	A-58
<i>I.N.</i>	Demchenko	Rosja	<i>B-38</i>
Ryszard	Diduszko	Warszawa	A-45, A-46, A-47
Maria	Dobosz	Lublin	A-38, B-31
Justyna	Dołęga	Wrocław	0-18
J.	Domagała	Warszawa	A-42
Viktor	Domuchowski	Warszawa	A-47
Krzysztof	Drabent	Wrocław	0-16
Marek	Drozd	Wrocław	A-25, B-63
Henryk	Drozdowski	Poznań	A-15, A-16
Michał	Duda	Kraków	A-50
Agata	Dudek	Częstochowa	A-48, A-49
Piotr	Dul	Kraków	B-61
Izabela	Dybała	Lublin	A-17, B-4
Elżbieta	Dynowska	Warszawa	A-42
Piotr	Dziawa	Warszawa	A-47
Kamil	Dziubek	Poznań	A-18
Julita	Eilmes	Kraków	<i>B-24</i>
Krzysztof	Ejsmont	Opole	A-19
А.	Fruziński	Łódź	<i>O-14</i>
Anna	Gągor	Wrocław	A-25
Wawrzyniec	Gaj	Kraków	B-61
Roman	Gajda	Opole	
Roman	Gajda	Poznań	A-20
Steffen	Ganschow	Niemcy	<i>B-60</i>
Józef	Garbarczyk	Poznań	
Bartłomiej	Gaweł	Kraków	A-21, B-8

Marek L.	Główka	Łódź	O-2, A-7, A-8, A-9, A-35
Jolanta	Gołka	Łódź	0-2
Edward A.	Görlich	Kraków	0-8
Ludwik	Górski	Otwock-Świerk	A-51
Krzysztof	Grasza	Warszawa	A-45
R.	Grybo ś	Kraków	A-24
Michał W.	Gryz	Warszawa	A-22, A-23
Maciej	Grzywa	Kraków	A-24
Lubomir D.	Gulay	Ukraina	A-44, A-52
Wojciech	Gurdziel	Katowice	A-53, A-54
Paweł	Gusin	Katowice	B-64
Philip	Gütlich	Niemcy	A-6
Jadwiga	Handzlik	Kraków	A-32
Jacek	Hennig	Warszawa	B-34
Stanisław	Hodorowicz	Kraków	B-12
Małgorzata	Hołyńska	Wrocław	A-26
Józef	lwaszko	Częstochowa	A-55
Janusz M.	Jabłoński	Wrocław	B-41
Artur	Jakubas	Łódź	B-56
Ewa	Jakubczyk	Częstochowa	A-56
Mieczysław	Jakubczyk	Częstochowa	A-57
Jan	Janczak	Wrocław	A-27, A-28, A-29, A-30, A-31
Jaroslaw	Janicki	Bielsko-Biała	A-41
T.	Janiczek	Wrocław	<i>B-44</i>
Alicja	Janik	Kraków	A-32
Anna	Jankowska	Wrocław	<i>B-41</i>
Mariusz	Jaskólski	Poznań	<i>O-3, B-34</i>
Mikołaj	Jerczak	Siedlce	<i>B-36</i>
Lucjan B.	Jerzykiewicz	Wrocław	A-36
D.	Kaczorowski	Wrocław	A-62
Vitaly I.	Kalchenko	Ukraina	0-4
Justyna	Kalinowska-Tłu ś cik	Kraków	<i>B-20</i>
Zbigniew	Kamiński	Łódź	A-8
Zbigniew	Karczmarzyk	Siedlce	A-37, A-38, B-36
Janina	Karolak-Wojciechowska	Łódź	0-14
Andrzej	Katrusiak	Poznań	O-13, A-18, A-20, B-14
Leszek	Kępiński	Wrocław	<i>B-46</i>
Katarzyna	Kieć-Kononowicz	Kraków	<i>O-14, A-32</i>
Adam	Kiersnowski	Wrocław	0-18
Rusudan	Kikaleishvili	Warszawa	A-47

Vasyl	Kinzhybalo	Ukraina	A-28
Andrzej	Kłos	Warszawa	A-63, B-60
Joanna	Kobyłecka	Łódź	<i>B-23</i>
Andrzej	Kochel	Wrocław	B-1, B-59
S.	Kolesnik	USA	A-64
Edyta	Kołodziejczyk	Warszawa	O-5
Joanna.	Kończyk	Częstochowa	A-58, A-59, B-52, B-53
Antoni	Konitz	Gdańsk	B-2, B-26
Krzysztof	Korol	Toruń	<i>B-3</i>
Jerzy	Kossakowski	Warszawa	A-17, B-10
В.	Kosturek	Wrocław	<i>B-30</i>
Zofia	Kosturkiewicz	Poznań	0-9
Jerzy	Kowalczyk	Wrocław	A-60
Maciej	Kozak	Poznań	A-33, A-34
Michał	Kozak	Warszawa	A-46
Anna	Kozakiewicz	Toruń	B-3
Bartłomiej	Kozakowski	Kraków	A-50, A-61
Anna E.	Kozioł	Lublin	A-17, B-4, B-10
Ludwina	Krajczyk	Wrocław	B-46
Jan	Krasoń	USA	<i>B-41</i>
Adam	Kraszewski	Poznań	<i>B-25</i>
Anna	Krawczuk	Kraków	B-5
Jacek	Krawczyk	Katowice	A-53
Henryk	Krawczyk	Łódź	<i>B-33</i>
Mariola	Krawiecka	Warszawa	B-10
S.	Kret	Warszawa	<i>B-38</i>
Mirosława	Królikowska	Poznań	B-7
Anna	Kropidłowska	Gdańsk	B-6
Maria	Kubiak	Wrocław	
Ryszard	Kubiak	Wrocław	A-29, A-30
Damian	Kucharczyk	Wrocław	0-12
Małgorzata	Kucharska	Wrocław	
Łukasz	Kula	Katowice	B-47
Anna	Kusakiewicz-Dawid	Opole	B-4
Joachim	Kusz	Katowice	O-6, A-6, A-43, B-37
Ryszard	Kwiatkowski	Bielsko-Biała	<i>O-18</i>
llona	Łabęcka	Wrocław	A-5
Wiesław	Łasocha	Kraków	A-21, A-24, B-8
Christian	Lathe	Niemcy	<i>O-20</i>
Krystyna	Ławniczak-Jabłońska	Warszawa	B-38

AdinaN.	Lazar	Francja	A-13
Janusz	Leciejewicz	Warszawa	A-22, A-23, B-27, B-28
Maria	Lefeld-Sosnowska	Warszawa	A-63, B-60
Marcelo R.O.	Leite	Brazylia	A-31
Jerzy	Leszczyński	Wrocław	<i>B-35</i>
Krzysztof	Lewiński	Kraków	<i>O-5</i>
Beata	Liberek	Gdańsk	<i>B-2</i>
Janusz	Lipkowski	Warszawa	<i>O-4, O-5</i>
Tadeusz	Lis	Wrocław	O-15, A-11, A-12, A-26, B-25
Anna	Ljunggren	Szwecja	0-3
Kazimierz	Łukaszewicz	Wrocław	0-1
Łukasz	Lupa	Katowice	A-43
Mirosław	Mączka	Wrocław	B-59
М.	Majjiga	USA	A-64
Ewa	Malicka	Katowice	A-62
Wiesław	Malinka	Wrocław	A-37
Agnieszka	Malinowska	Warszawa	A-63
Janusz	Malinowski	Kraków	B-55
Hanna	Małuszyńska	Poznań	
Waldemar	Maniukiewicz	Łódź	B-39
Bernard	Marciniak	Częstochowa	A-58, A-59, B-52,B-53
Henryk	Marciniak	Warszawa	A-46
Adam	Mazurek	Warszawa	B-40
Agnieszka	Mech	Wrocław	B-62, B-63
Frank van	Meurs	Holandia	0-10
Marek	Michalec	Kraków	B-12
Ewelina	Michałowicz	Łódź	<i>B-57</i>
Andrzej	Miecznikowski	Wrocław	<i>B-41</i>
Witold	Mielcarek	Wrocław	B-41, B-42, B-43, B-44, B-45
Marian	Mikołajczyk	Łódź	A-1
Joanna	Miłek	Katowice	A-43
Roman	Minikayev	Warszawa	0-20, <i>A-64</i>
Barbara	Mirosław	Lublin	B-10
Andrzej	Misiuk	Warszawa	A-42
Renata	Misztal	Częstochowa	A-57
Zofia	Modrzejewska	Łódź	B-39
Izabela	Mossakowska	Wrocław	B-11, B-35
Т.	Mydlarz	Wrocław	A-62
Marian	Mys′kiv	Ukraina	0-15
Alda	Navaza	Francja	A-13

Agnieszka	Niedośpiał	Kraków	<i>B-20</i>
Dorota	Niedziałek	Warszawa	B-18
Wojciech	Nitek	Kraków	B-12
Zygmunt	Nitkiewicz	Częstochowa	B-58
Przemysław	Nogły	Opole	B-13
А.	Novikov	Rosja	B-26, B-38
Maria	Nowak	Katowice	B-37
Dorota	Nowak-Woźny	Wrocław	B-43, B-44
Piotr	Nowotarski	Katowice	B-49
Janina	Okal	Wrocław	B-46
Andrzej	Olczak	Łódź	0-2, A-9, A-35
Anna	Olejniczak	Poznań	B-14
Ivan D.	Olekseyuk	Ukraina	A-52
Barbara J.	Oleksyn	Kraków	<i>B-20</i>
Natalia	Orlińska	Katowice	B-47
Dariusz	Orzechowski	Kraków	B-48
Viktor	Osinniy	Warszawa	A-47
Issam	Oueslati	Portugalia	B-21
К.	Owsianik	Łódź	A-1
Paweł	Pacek	Katowice	B-49
Anna	Pajączkowska	Warszawa	A-63, B-60
Magdalena	Pakosińska-Parys	Warszawa	B-10
Marek	Pa ś ciak	Wrocław	B-50
Wojciech	Paszkowicz	Warszawa	O-20, A-64
Józef M.	Paszula	Warszawa	B-47
Oleksii	Pavlyuk	Ukraina	<i>O-15</i>
Volodymyr	Pavlyuk	Częstochowa	A-59, B-52,B-53
Dariusz	Pawlica	Kraków	<i>B-24</i>
Andrzej	Pawłowski	Kraków	A-51
Genivaldo J.	Perpétuo	Brazylia	A-30, A-31
Florent	Perret	Francja	A-13
J.	Piętosa	Waraszawa	A-64
Adam	Pietraszko	Wrocław	A-44, A-52, B-17, B-50, B-63
Jacek	Pigłowski	Wrocław	<i>O-18</i>
Paweł	Piszora	Poznań	O-20, B-51, A-64
Mateusz	Pitak	Kraków	B-15
Monika	Pitucha	Lublin	A-38
Agnieszka	Pladzyk	Gdańsk	A-2
Agnieszka	Plutecka	Poznań	B-16
Marcin	Podsiadło	Poznań	A-18

Sławomir	Podsiadło	Warszawa	<i>O-20</i>
Katarzyna	Pogorzelec-Glaser	Poznań	B-17
Krzysztof	Polański	Łódź	<i>B-56, B-57</i>
Piotr	Polcyn	Warszawa	<i>B-18</i>
Wojciech	Prochwicz	Częstochowa	B-52, B-53
Krystyna	Prociów	Wrocław	B-42, B-43, B-44, B-45
Władysław	Proszak	Rzeszów	B-54
Florian P.	Pruchnik	Wrocław	A-14, B-19
Radosław	Przeniosło	Warszawa	
W.	Przybylski	Kraków	A-24
Krzysztof	Pypowski	Siedlce	<i>B-36</i>
Stanisław	Rabiej	Bielsko-Biała	<i>O-18</i>
Alicja	Rafalska-Łasocha	Kraków	B-8
Magdalena	Rak	Wrocław	B-19
Izabela	Redzynia	Łódź	0-3
Р.	Romanowski	Warszawa	A-42
Alexander D.	Roshal	Ukraina	<i>B-26</i>
Szczepan	Roszak	Wrocław	<i>B-35</i>
Ewa	Różycka-Sokołowska	Częstochowa	B-52, B-53
Witold	Rybak	Wrocław	<i>B-22</i>
Urszula	Rychlewska	Poznań	B-16
Barbara	Rzeszotarska	Opole	<i>B-4</i>
John R.	Scheffer	Kanada	A-5
Agata	Semeniuk	Kraków	B-20
А.	Shalimov	Warszawa	A-42
Oleksandr	Shkurenko	Warszawa	B-21
Zinovya	Shpyrka	Ukraina	A-59
Miłosz	Siczek	Wrocław	B-22
Lesław	Sieroń	Łódź	B-23, B-24
Krzysztof	Sierosławski	Wrocław	<i>B-25</i>
Wiesława	Sikora	Kraków	B-55
Artur	Sikorski	Gdańsk	B-2, B-26
Agata	Siwek	Lublin	B-31
Bożena	Słąba	Kraków	B-61
Małgorzata	Śledź	Wrocław	A-25, A-29
Katarzyna	Ślepokura	Wrocław	B-25
Tamara	Śliwińska	Katowice	B-64
Marcin	Śliwiński	Łódź	B-33
Piotr	Sobota	Wrocław	A-36
Katarzyna	Stadnicka	Kraków	A-32, B-5, B-15

Radosław	Starosta	Wrocław	A-14, B-19
Wojciech	Starosta	Warszawa	A-22, A-23, B-27, B-28
Julia	Stępień-Damm	Wrocław	A-44
Paweł	Stępniewski	Katowice	A-54
Arjen	Storm	Holandia	<i>O-10</i>
Tomasz	Story	Warszawa	A-47
Kazimierz	Stró ż	Katowice	0-7
Miarian	Surowiec	Katowice	0-19
Kinga	Suwińska	Warszawa	A-13, B-20
Dariusz	Świerczyński	Warszawa	0-4
А.	Szadowiak	Łódź	<i>B-29</i>
Justyna	Szczepańska	Kraków	A-32
Małgorzata	Szczesio	Łódź	A-9, A-35
Krzysztof	Szostek	Katowice	A-53, A-54
Sebastian	Szulc	Katowice	B-37
Marian	Szurgot	Łódź	B-56, B-57
W.	Szuszkiewicz	Warszawa	A-42
Jarosław J.	Szymczak	Wrocław	<i>B-35</i>
М.	Szyrej	Częstochowa	B-29
Badri	Taliashvili	Warszawa	A-47
Adam	Tokarz	Częstochowa	B-58
Paweł E.	Tomaszewski	Wrocław	B-59
J.	Trela	Warszawa	A-42
Monika	Trzebiatowska- Gusowska	Wrocław	A-25, B-63
Anna	Turek	Łódź	<i>B-23</i>
llona	Turowska-Tyrk	Wrocław	A-5
Dorota	Tuwalska	Gdańsk	В-2
Emil	Tymicki	Warszawa	A-45
Zofia	Urbańczyk-Lipkowska	Warszawa	B-18
Józef	Utko	Wrocław	A-36
Ashwani	Vij	Bldg	B-14
Adam	Walasek	Wrocław	B-9
Shiwei	Wang	Chiny	В-9
Jerzy	Warczewski	Katowice	B-64
Joanna	Warycha	Wrocław	B-42, B-43, B-44, B-45
Alicja	Wa ś kowska	Wrocław	A-62, B-30, B-59
Irena	Wawrzycka-Gorczyca	Lublin	B-31
Marek	Weselski	Wrocław	A-10
Michał	Wieczorek	Częstochowa	A-1

Wanda	Wieczorek	Łódź	B-29
Edyta	Wierzbicka	Warszawa	B-60
<i>M.Z.</i>	Wi ś niewski	Kielce	<i>B-32</i>
Kamil	Witek	Warszawa	<i>B-34</i>
Anna	Wojciechowska	Warszawa	A-17
Agnieszka	Wojciechowska	Wrocław	B-32
Jakub	Wojciechowski	Łódź	B-33
Grażyna	Wójcik	Wrocław	B-11, B-35
Wiesław	Wojnowski	Gdańsk	A-3
Andrzej	Wojtczak	Toruń	<i>B-3</i>
Agnieszka	Wojtkowiak	Poznań	B-34
Krystyna	Wokulska	Katowice	B-49
Zygmunt	Wokulski	Katowice	A-53, A-54, B-47
Marek	Wołcyrz	Wrocław	A-52, A-60, B-50
Wojciech M.	Wolf	Łódź	<i>B-33</i>
Janusz	Wolny	Kraków	A-50, A-61, B-48
Monika	Wujec	Lublin	A-38
Waldemar	Wysocki	Siedlce	B-36
R.	Wysokiński	Kielce	<i>B-32</i>
Paweł	Zajdel	Katowice	B-37
М.	Zak	Warszawa	<i>B-38</i>
Jacek	Zaleski	Opole	A-19, B-13
Mirosław	Zawadzki	Wrocław	<i>B-46</i>
Jian	Zhang	Chiny	B-62
Andrzej	Zięba	Kraków	O-11, B-61
Michał	Zięba	Kraków	A-21, B-8
Jerzy	Zieliński	Warszawa	
Marta	Ziemieńczuk	Wrocław	
Józef	Ż mija	Warszawa	
Maciej	Zubko	Katowice	B-37
Eugeniusz	Zych	Wrocław	B-9

_____Notatki _____

_____Notatki _____

_____Notatki _____

