

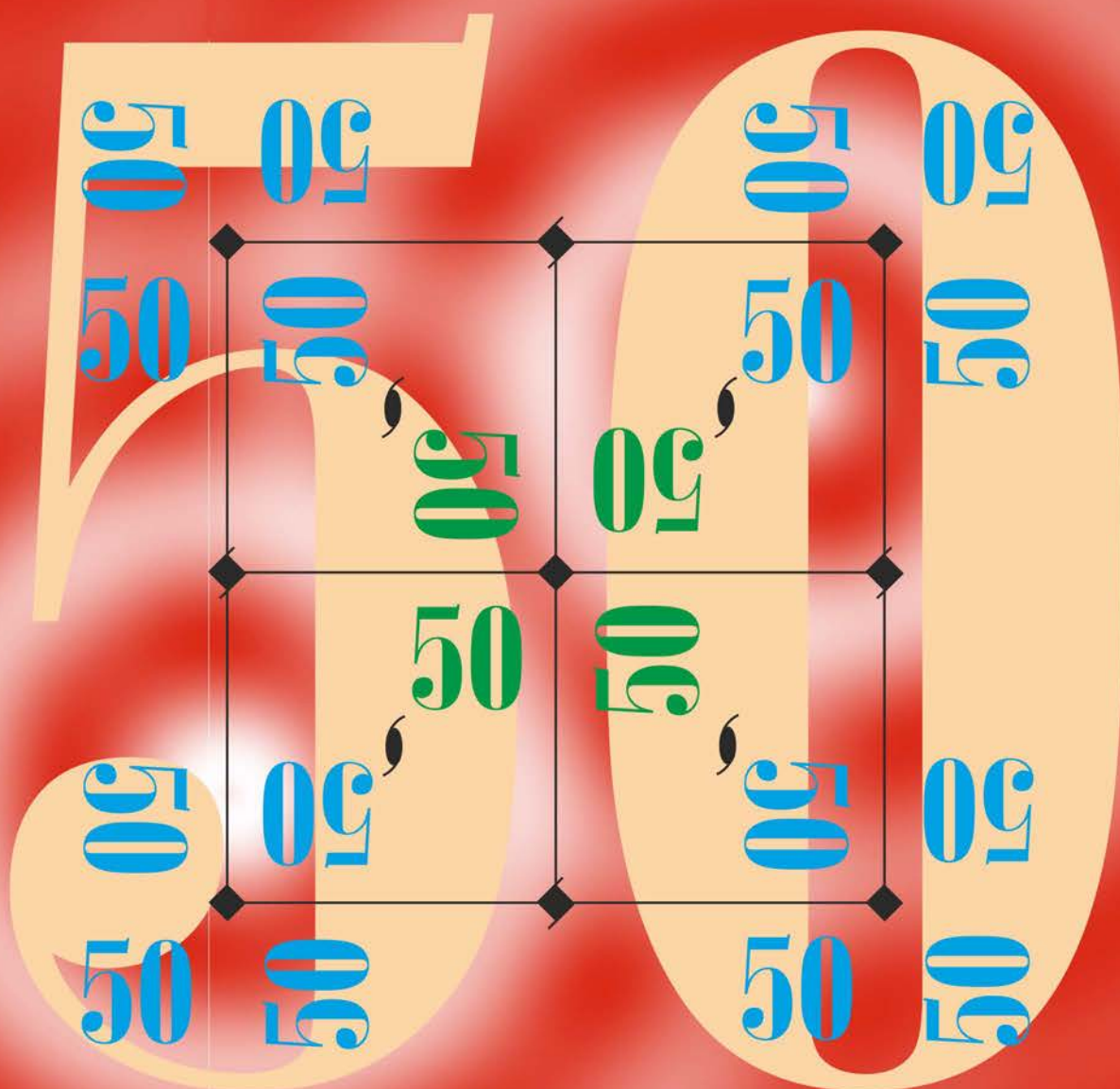
Komitet Krystalografii PAN
Polskie Towarzystwo Krystalograficzne
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN

50 Konwersatorium Krystalograficzne

Polish Crystallographic Meeting

II Sesja Naukowa Polskiego Towarzystwa Krystalograficznego

Wrocław, 26 - 28 VI 2008



50 Konwersatorium
Krystalograficzne
II Sesja Naukowa PTK
Wrocław, 26 – 28 VI 2008

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)

Polskie Towarzystwo Krystalograficzne (www.chemia.uj.edu.pl/ptk/)

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

Sponsor:

Varian/Oxford Diffraction (www.oxford-diffraction.com)

Komitet Organizacyjny Konwersatorium:

Adam Pietraszko - przewodniczący, Kazimierz Łukaszewicz - honorowy przewodniczący, Ewa Bukowska, Marek Daszkiewicz, Anna Gagor, Wasyl Kindzybało, Małgorzata Kucharska, Ryszard Kubiak, Jan Janczak, Marek Paściak, Julia Stępień-Damm, Wiktor Walerczyk, Marek Wołczyr.

Komitet Organizacyjny Sesji Naukowej PTK:

Stanisław Hodorowicz, Barbara Oleksyn, Katarzyna Stadnicka.

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.

Komitety Organizacyjne 50 Konwersatorium Krystalograficznego oraz Sesji Naukowej PTK dziękują wszystkim uczestnikom za udział w konferencjach. Życzymy owocnych obrad i miłego pobytu w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

PROGRAM KONWERSATORIUM I SESJI NAUKOWEJ PTK

Czwartek, 26 czerwca 2008 r.

9:00 – 9:10 OTWARCIE KONWERSATORIUM

SESJA SPECJALNA "KRYSTALOGRAFIA - KOLEJNE 50-LECIE"

- | | | |
|---------------|---|-----|
| 9:10 – 9:40 | <u>Grzegorz Bujacz</u>
Instytut Biochemii Technicznej, Politechnika Łódzka
„Historia i perspektywy rozwoju krystalografii białek w Polsce” | O-1 |
| 9:40 – 10:10 | <u>Janusz Lipkowski</u>
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa
„Analiza strukturalna – 50 lat później” | O-2 |
| 10:10 – 10:40 | <u>Andrzej Szytuła</u>
Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków
„Perspektywy rozwoju badań w zakresie krystalografii fizycznej i defektów w kryształach” | O-3 |
| 10:40 – 11:10 | <u>Eugeniusz Łagiewka</u>
Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, Katowice
„Krystalografia w inżynierii materiałowej i nauce o materiałach” | O-4 |
| 11:10 – 11:40 | <u>Józef Żmija</u>
Instytut Fizyki Technicznej, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa
„Badania wzrostu monokryształów w Polsce” | O-5 |
| 11:40 – 12:10 | PRZERWA | |
| | REFERATY PLENARNE | |
| 12:10 – 12:40 | <u>Mariusz Jaskólski</u>
Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań;
Centrum Badań Biokrystalograficznych, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań
„Krystalograficzne modele makromolekuł: granice interpretacji” | O-6 |
| 12:40 – 13:00 | Małgorzata Szczesio, <u>Marek L. Główska</u>
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka
„Krystalochemiczna analiza sprzężenia p- π w 4,4'-dipodstawionych eterach difenylowych” | O-7 |
| 13:00 – 13:30 | <u>Zbigniew Kaszukur</u> , Piotr Rzeszotarski
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa
„Dynamika zmian morfologii powierzchni nanokryształów metalicznych pod wpływem chemisorpcji metodami dyfrakcji nanoproszkowej” | O-8 |
| 13:30 – 15:00 | OBIAD | |

15:00 – 17:00 SESJA PLAKATOWA – A

18:00 – 20:30 UROCZYSTA SESJA JUBILEUSZOWA POŁĄCZONA ZE SPOTKANIEM
TOWARZYSKIM W SALI WIELKIEJ RATUSZA
SPONSOROWANA PRZEZ VARIAN / OXFORD DIFFRACTION

CZĘŚĆ OFICJALNA

Wystąpienia oficjalne (w tym zaproszonych gości)

Stanisław Hodorowicz (Uniwersytet Jagielloński)

O-9

„Historia krystalografii w Polsce”

Prezentacja multimedialna dotycząca 50 lat konferencji
krystalograficznych w Polsce

Mariusz Jaskólski (UAM i IChB PAN Poznań)

O-10

„Krystalografia białek w Polsce wczoraj i dziś”

SPOTKANIE TOWARZYSKIE

Piątek, 27 czerwca 2008 r.

9:00 – 9:25	<u>Katarzyna Kocłęga</u> , M. Chruszcz, W. Minor, G. Bujacz Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Technical University of Łódź; Institute of Technical Biochemistry, Łódź; University of Virginia, Charlottesville „Structural and bioinformatic analysis of the transcriptional regulator TM1030”	O-11
9:25 – 9:50	<u>Ozgur Cakici</u> , Michał M. Sikorski, Tomasz Stępkowski, Grzegorz Bujacz, Mariusz Jaskólski Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, PAS, Poznań; Institute of Technical Biochemistry, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Technical University of Łódź; Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań „Towards understanding plant-microbe symbiosis: the crystal structure of NodS N-methyltransferase”	O-12
9:50 – 10:10	<u>Roman Gajda</u> , Andrzej Katrusiak Zakład Chemii Materiałów, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań „Molecular association in DMSO”	O-13
10:10 – 10:30	Agata Białońska, Robert Bronisz, Zbigniew Ciunik, <u>Krzysztof Drabent</u> Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski „Polimery koordynacyjne Cu(II) z poliazolami”	O-14
10:30 – 10:45	<u>Anna Kropidłowska</u> , Jarosław Chojnacki, Barbara Becker Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska „Kompleksy kadmu o rdzeniu bogatym w siarkę pochodzącą z różnych ligandów S-donorowych – rola wiązań wodorowych”	O-15
10:45 – 11:10	<u>Jan K. Maurin</u> , Zbigniew E. Fijałek Instytut Energii Atomowej, Otwock-Świerk; Narodowy Instytut Leków, Warszawa „Nietypowe zastosowanie dyfrakcji rentgenowskiej w kontroli leków”	O-16
11:10 – 11:30	PRZERWA	
11:30 – 13:30	SESJA PLAKATOWA – B	
13:30 – 15:00	OBIAD	
15:00 – 15:20	<u>Marek Paściak</u> , Marek Wołczyrz, Adam Pietraszko Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław „Structural origin of X-ray diffuse scattering in TMCC”	O-17
15:20 – 15:40	<u>G. Urban</u> , J. Warczewski, P. Gusin, T. Śliwińska, J. Krok-Kowalski Institute of Physics, University of Silesia, Katowice „Diffraction analysis of the 2-dimensional model structures with the sinusoidal modulation”	O-18
15:40 – 16:00	<u>Henryk Drozdowski</u> Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań „Nowe techniki rentgenowskie w badaniach struktury nanoukładów węglowych”	O-19

16:00 – 16:15	<u>Barbara Kucharska</u> Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska „Przemiana <i>bcc-fcc</i> w powłokach FeCrNi”	O-20
16:15 – 16:30	PRZERWA	
16:30 – 17:00	WALNE ZEBRANIE SPRAWOZDAWCZE POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO	
	SESJA NAUKOWA POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO „NAUCZANIE KRYSTALOGRAFII NA POLSKICH WYŻSZYCH UCZELNIACH”	
17:00 – 17:15	<u>Tadeusz Lis</u> , Katarzyna Ślepokura Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski „Nauczanie krystalografii na chemicznych studiach dwustopniowych”	S-1
17:15 – 17:35	<u>Anna Koziół</u> Zakład Krystalografii, Wydział Chemii UMCS, Lublin „Nauczanie krystalografii na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie”	S-2
17:35 – 17:55	<u>Maria Gdaniec</u> Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań „Przedmioty o tematyce krystalograficznej dla studentów kierunków chemicznych na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza”	S-3
17:55 – 18:15	<u>Katarzyna Stadnicka</u> Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków „Nauczanie krystalografii na Uniwersytecie Jagiellońskim: wczoraj, dziś i jutro”	S-4
18:15 – 18:30	<u>Andrzej Olech</u> Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków „Typy sieci Bravais’go w dydaktyce krystalografii”	S-5
18:30 – 20:00	DYSKUSJA	

Sobota, 28 czerwca 2008 r.

9:00 – 13:00 WARSZTATY DLA UŻYTKOWNIKÓW LICZNIKÓW 2-WYMIAROWYCH
W DYFRAKTOMETRII RENTGENOWSKIEJ

Udział biorą: Marcus J. Winter i Mathias Meyer (Varian/Oxford Diffraction),
Akihiko Iwata (Rigaku European Headquarters), Roger Durst, Frank van Meurs
(Bruker AXS Inc.), **Andrzej Węsek** (PANalytical B.V.)

Prowadzenie: **Andrzej Katrusiak** (Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama
Mickiewicza, Poznań)

13:00 – 14:00 OBIAD

50 EDYCJI KONWERSATORIÓW KRYSTALOGRAFICZNYCH

52 lata temu, 23 czerwca 1956 r. odbyło się we Wrocławiu I Konwersatorium Rentgenograficzne. Dlaczego we Wrocławiu? Dlaczego Konwersatorium, a nie Konferencja? Dlaczego Rentgenograficzne? Odpowiedź jest prosta. Tu, we Wrocławiu, pracował i prowadził badania prof. Włodzimierz Trzebiatowski. To on przywiózł ze Lwowa swoją książkę pomiarów obejmującą rentgenowskie badania proszkowe i kontynuował je we Wrocławiu. Uważał, że oznaczenie struktury krystalicznej ma fundamentalne znaczenie dla poznania własności faz skondensowanych. Badania strukturalne pojmował szeroko: od otrzymywania kryształów, poprzez badania struktury realnej (defektów), oznaczenia struktury krystalicznej, jej zmiany pod wpływem temperatury, ciśnienia, czy pod wpływem różnych pól zewnętrznych, a w końcowym etapie – pod kątem możliwych zastosowań. Profesor Trzebiatowski zawsze podkreślał, że krystalografia to nowa interdyscyplinarna dziedzina nauki, znajdująca się pomiędzy fizyką, chemią, metalurgią, biologią czy inżynierią materiałową. Profesor był wizjonerem, ale zarazem z wykształcenia inżynierem i dlatego uważał, że spotkania naukowców tak różnych specjalności muszą opierać się na dyskusji, wymianie poglądów, tworzeniu wspólnego języka badań - i stąd Konwersatorium. Profesor znalazł wybitnych uczniów w osobach prof. Kazimierza Łukaszewicza, prof. Zdzisława Gałdeckiego, prof. Tadeusz Głowiaka oraz uzyskał poparcie wielu wybitnych polskich uczonych: z Poznania – prof. Zofii Kosturkiewicz, z Krakowa - prof. Józefa Chojnackiego, czy z Warszawy - prof. Juliana Auleytnera, prof. Janusz Leciejewicza, i wielu innych.

Coroczne spotkania pozwalały na wymianę doświadczeń, prezentację wyników, udostępnianie najnowszych metod pomiarowych czy nowych programów obliczeniowych. W tym czasie było to jedyne forum wymiany naukowej w zakresie analizy strukturalnej, nie istniał jeszcze Komitet Krystalografii PAN (powołany dopiero jako Komisja Krystalografii PAN w roku 1967). Nie było żadnych towarzystw naukowych obejmujących dziedziny z zakresu krystalografii (jak np. Towarzystwo Wzrostu Kryształów, Towarzystwo Neutronograficzne, Towarzystwo Promieniowania Synchronotrowego, czy Towarzystwo Krystalograficzne, które powstały wiele lat później).

Na Konwersatoriach narodziły się idee organizacji letnich szkół analizy strukturalnej, konferencji krystalografii stosowanej czy krystalochemii związków organicznych. Konwersatoria były też płaszczyzną uzgadniania tematyki badawczej w ramach programów międzyresortowych i koordynacji tych badań. Były także miejscem osobistych spotkań naukowców z różnych ośrodków w Polsce i narodzin bardzo silnych więzów, które skonsolidowały polską społeczność krystalograficzną tak, że dziś stanowi ona wyrazistą i prężną wspólnotę naukowców. O tę prawie rodzinną atmosferę zawsze zabiegał prof. Kazimierz Łukaszewicz, przez dziesiątki lat przewodniczący komitetu organizacyjnego Konwersatoriów, a także, później, wieloletni przewodniczący Komitetu Krystalografii PAN. Atmosfera ta do dziś owocuje dobrą współpracą między różnymi ośrodkami, przyjazną atmosferą konferencji, szkół czy warsztatów.

Konwersatoria miały też oprócz sukcesów także okresy pewnych trudności i mniejszej aktywności. I tu należy wspomnieć prof. Zdzisława Gałdeckiego, który tchnął nowego ducha w spotkania na Konwersatoriach. W latach 1984 - 1990 włączył się z całym zespołem z Instytutu Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej we współorganizację Konwersatoriów. W latach 1970, 1976, 1977, 1978, 1987 Konwersatoria odbywały się w Trzebieiszowicach, Łodzi, Poznaniu, Jaszowcu.

W latach 80-tych XX wieku na Konwersatoriach pojawiła się koncepcja budowy nowych urządzeń pomiarowych do rentgenowskiej analizy strukturalnej. Orędownikiem tej idei był prof. Kazimierz Łukaszewicz. W INTiBS PAN powstał zespół (dr Damian Kucharczyk, dr Mariusz Malinowski), który podjął się zadania budowy polskiego dyfraktometru monokrystalicznego. Prof. Zdzisław Gałdecki znalazł fundusze i tak powstała KUMA-Diffraction.

Teraz, po latach, można powiedzieć, że dzięki temu od lat dziewięćdziesiątych minionego wieku polska krystalografia wkroczyła do światowej czołówki. Odnosimy sukcesy naukowe, nasze ośrodki badawcze nie tylko liczą się w krystalografii białek, ale także na polu nowych koncepcji opisu struktur aperiodycznych, polimorficznych przemian fazowych czy badań nanomateriałów. Do tych sukcesów w znacznym stopniu przyczyniły się spotkania i dyskusje na corocznych Konwersatoriach Krystalograficznych.

Nie wiemy co przyniosą nam kolejne lata XXI wieku, ale możemy mieć nadzieję, że coroczne spotkania na Konwersatoriach dalej będą płaszczyzną wspólnych dyskusji i tworzenia nowych idei w atmosferze przyjaźni i porozumienia.

Adam Pietraszko

LISTA KONWERSATORIÓW KRYSTALOGRAFICZNYCH 1956 – 2008

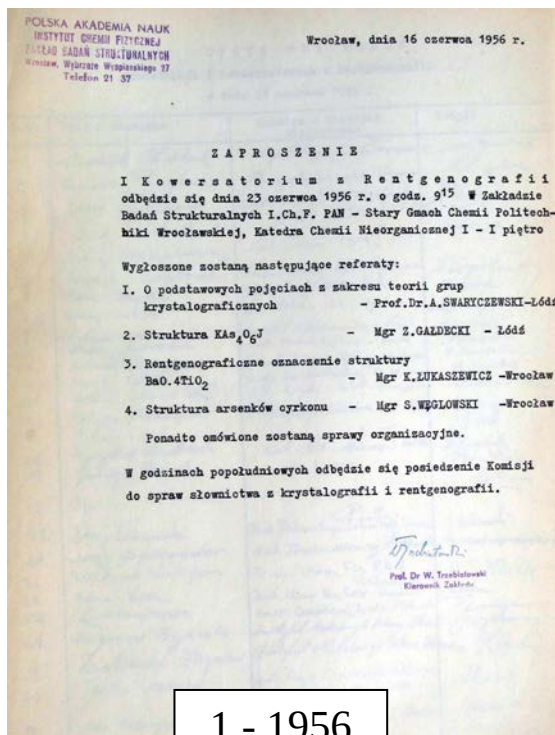
Poniżej zestawiamy wszystkie dostępne informacje o dotychczasowych Konwersatoriach Krystalograficznych.

Rok	Edycja	Miejsce	Termin	Organizator	Uwagi
1956	1	Wrocław	23 VI 1956	Zakład Badań Strukturalnych Instytutu Chemii Fizycznej PAN	Pod nazwą Konwersatorium Rentgenograficzne do roku 1972
1957	2	Wrocław	15 VI 1957	j.w.	
1958	3	Wrocław	21 VI 1958	j.w.	
1959	4	Wrocław	20 VI 1959	j.w.	
1960	5	Wrocław	25 VI 1960	j.w.	
1961	6	Wrocław	24 VI 1961	j.w.	
1962	7	Wrocław	23 VI 1962	j.w.	
1963	8	Wrocław	22 VI 1963	j.w.	
1964	9	Wrocław	27 VI 1964	Zakład Fizyko-Chemicznych Badań Strukturalnych PAN	
1965	10	Wrocław	26 VI 1965	j.w.	
1966	11	Wrocław	22 VI 1966	j.w.	
1967	12	Wrocław	10 VI 1967	INTiBS PAN i Komisja Krystalografii PAN	
1968	13	Wrocław	21-22 VI 1968	j.w.	
1969	14	Wrocław	20-21 VI 1969	j.w.	
1970	15	Poznań	27 VI 1970	INTiBS PAN, Komisja Krystalografii PAN i Pracownia Krystalografii UAM	W czasie trwania zjazdu PTCh
1971	16	Wrocław	25-26 VI 1971	j.w.	
1972	17	Wrocław	29-30 IX 1972	j.w.	
1973	18	Wrocław	24-26 IX 1973	INTiBS PAN, Instytut Chemii Uwr i Komisja Krystalografii PAN	Po raz pierwszy pod nazwą Konwersatorium Krystalograficzne. 1 dzień: Seminarium „Nauczanie krystalografii na wyższych uczelniach”.
1974	19	Wrocław	17-19 IX 1974	INTiBS PAN i Komisja Krystalografii PAN	1 dzień: Seminarium na temat obliczeń krystalograficznych. Zastosowanie programów „X-ray System”
1975	20	Wrocław	17-18 IX 1975	INTiBS PAN i Komitet Krystalografii PAN	
1976	21	Trzebiezowice	22 i 24 IX 1976	j.w.	Podczas V Szkoła Analizy Strukturalnej
1977	22	Dymaczewo	8 – 10 IX 1977	Komitet Krystalografii PAN i Instytut Chemii UAM	Wspólnie z I Sympozjum Krystalochemii Organicznej
1978	Brak danych				Nie odbyło się z powodu Kongresu IUCr w Warszawie?
1979	Brak danych				Połączone ze zjazdem PTCh we Wrocławiu (12 – 14 IX 1979)?
1980	Brak danych				
1981	24	Wrocław	4-5 IX 1981	Komisja Analizy Strukturalnej Komitetu Krystalografii PAN, INTiBS PAN oraz IChO PŁ (później IChOIe PŁ)	Prof. Z. Gałdecki organizatorem po raz pierwszy: „przywracamy po paru latach Konwersatoria”
1982	25	Wrocław	28-29 IX 1982	j.w.	
1983	26	Wrocław	27-28 VI 1983	j.w.	

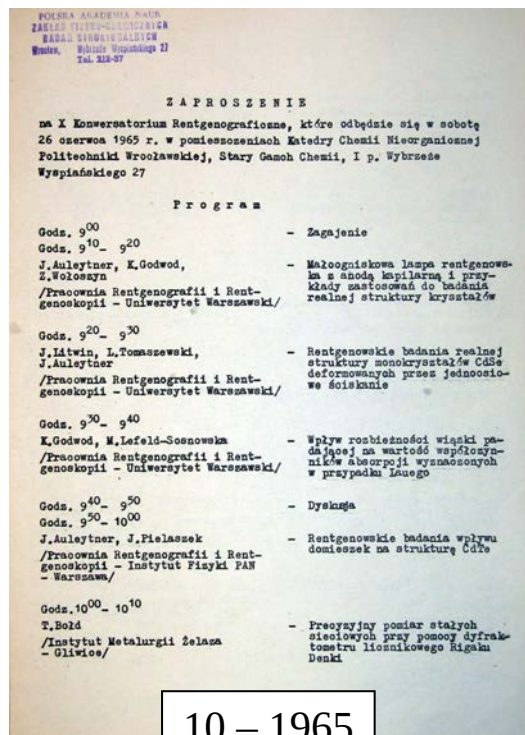
1984	27	Wrocław	19-20 VI 1984	j.w.	
1985	28	Wrocław	25-26 VI 1985	j.w.	
1986	-	-	-	-	X-ECM, Wrocław, 5-9 VIII 1986 r. powodem odwołania Konwersatorium
1987	29	Jaszowiec	21-23 IX 1987	Komisja Analizy Strukturalnej Komitetu Krystalografii PAN i Resortowy Program Badań Podstawowych MniSzW nr RP.II.10	Podczas IX Polskiej Szkoły Krystalografii
1988	30	Wrocław – Lubawka	27-29 VI 1988	Komisja Analizy Strukturalnej Komitetu Krystalografii PAN, INTiBS PAN oraz IChO PL	
1989	Brak danych				
1990	32	Wrocław	28-29 VI 1990	j.w.	
1991	33	Wrocław	27-28 VI 1991	j.w.	
1992	34	Wrocław	25-26 VI 1992	j.w.	
1993	35	Wrocław	29-30 VI 1993	j.w.	
1994	36	Wrocław	27-28 VI 1994	j.w.	
1995	37	Wrocław	29-30 VI 1995	j.w.	
1996	38	Wrocław	27-28 VI 1996	j.w.	Prof. Z. Gałdecki organizatorem po raz ostatni
1997	39	Wrocław	25-27 VI 1997	Komisja Analizy Strukturalnej Komitetu Krystalografii PAN oraz INTiBS PAN	Wraz z „Seminar on Disordered Crystal Structures” i jubileuszem prof. K. Łukaszewicza
1998	40	Wrocław	29-30 VI 1998	j.w.	
1999	41	Wrocław	24-25 VI 1999	j.w.	
2000	42	Wrocław	29-30 VI 2000	Komitet Krystalografii PAN oraz INTiBS PAN	
2001	43	Wrocław	28-29 VI 2001	j.w.	
2002	44	Wrocław	27-28 VI 2002	j.w.	
2003	45	Wrocław	26-27 VI 2003	j.w.	
2004	46	Wrocław	24-25 VI 2004	j.w.	
2005	47	Wrocław	30 VI – 1 VII 2005	j.w.	
2006	48	Wrocław	29-30 VI 2006	j.w.	
2007	49	Wrocław	28-30 VI 2007	Komitet Krystalografii PAN, Polskie Towarzystwo Krystalograficzne oraz INTiBS PAN	Wraz z Sesją Naukową i Warsztatami PTK
2008	50	Wrocław	26-28 VI 2008	j.w.	Wraz z Sesją Naukową PTK i Warsztatami nt. liczników 2-wym.

Marek Wołczyrz

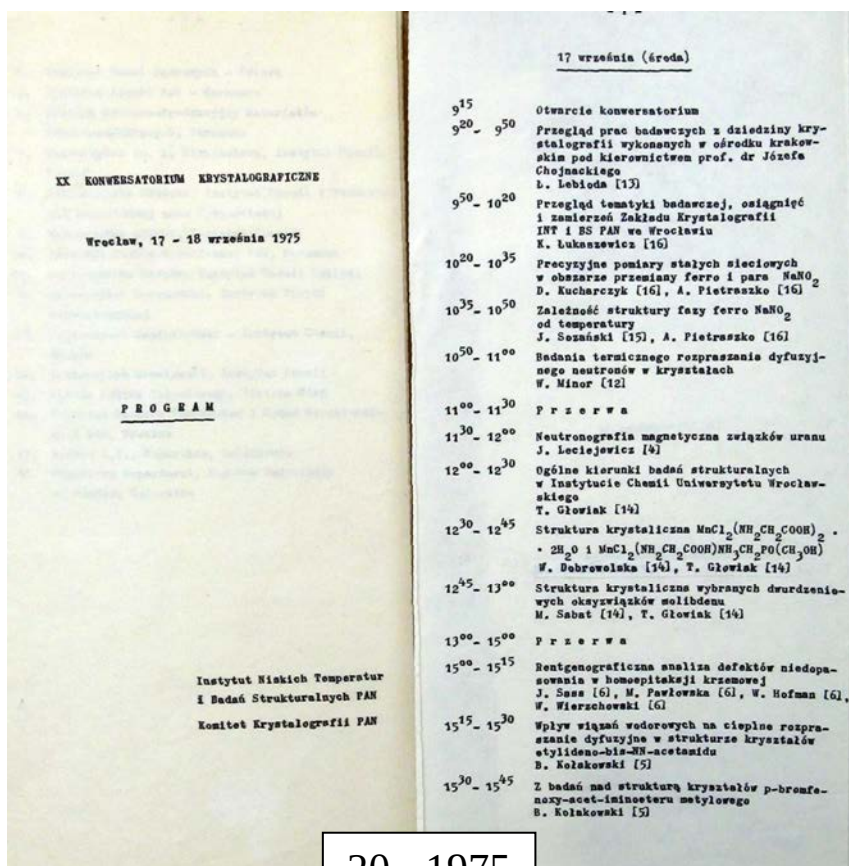
Z HISTORII KONWERSATORIÓW



1 - 1956



10 - 1965



20 - 1975

NACZELNIK DZIELNICY**Wrocław - Śródmieście**

SW - PA 6019/284/82

Wrocław, dnia 24.09.1982r.

D E C Y Z J A

Na podstawie zarządzenia nr 70 Wojewody Wrocławskiego z dnia 31.08.82 r. i art. 13 ust. 1 dekretu Rady Państwa z dnia 13.12.1981 r. o stanie wojennym, po rozpatrzeniu podania PAN Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych we Wrocławiu przy pl. Katedralnym 1 z dnia 24.09.1982 r.

z e z w a l a m

na zorganizowanie XXV Konwersatorium Krystalografii w dniach 28 - 29.09.1982 r. w siedzibie Instytutu. W zgromadzeniu weźmie udział około 80 osób. Za bezpieczeństwo uczestników zgromadzenia oraz za porządek i przebieg Konwersatorium w/g załączonego programu odpowiedzialny jest prof. dr hab. Kazimierz Łukasiewicz - przewodniczący Komitetu Krystalografii PAN. Decyzja niniejsza jest ostateczna. Zwolniono od opłaty skarbowej na podstawie § 1 ust.1 pkt 1 i § 42 ust. 2 pkt 1 i 2 Rozp. RM z dnia 29.12.1975 r.

Otrzymują:

1. Wnioskodawca
2. KB MO Wrocław - Śródmieście
3. a/a



Zup. NACZELNIK DZIELNICY

mgr Marek Zych
Kierownik Wydziału Spraw
Społeczno-Administracyjnych

25 - 1982

**XXX KONWERSATORIUM
KRYSYALOGRAFICZNE****XXX POLISH
CRYSTALLOGRAPHIC MEETING**
LUBAWKA, POLAND, 27-29.09.1982**PROGRAM I SPIS UCZESTNIKÓW
PROGRAMME & PARTICIPANTS**

10.50-11.05 09.14 M. J. Grabowski, R. Nazarski, T. Olcz R. Skowronski & A. Stepień
X-RAY EVIDENCE OF UNCONJUGATED ENAMIN COEXISTENCE

11.05-11.30 Przerwa

11.30-13.30 I SESJA POSTEROWA

14.00 O b i a d

15.00-15.25 09.15 E. Ciszak i Z. Kosturkiewicz
BADANIA WPLWU PODSTAWNIKÓW NA GEOMET SZKIELETU AMIDYNOWEGO

15.25-15.55 010.16 M. Górnies
KOMPLEKSY TYPU GOŚC - GOSPODARZ GOSSY

15.55-16.15 011.17 J. W. Krawiec i P. Głuszński
BADANIA IZOMERYZACJI KONFORMACYJNEJ PIERSCIENI CYKLOHEKSANU I TRIHYDROPIRANU

16.15-16.30 Przerwa

16.30-18.30 II SESJA POSTEROWA

19.00 K o l a c j a : spotkanie towarzyskie

ŚRODA, 29 CZERWCA, LUBAWKA

7.30 S n i a d a n i e

8.15-8.35 012.19 I. Turowska-Tytek i T. M. Krygowski
STRUKTURALNE ARGUMENTY PRZECIW KLASYCZNEJ OPISOWI EFEKTU THROUGH RESONANCE

8.35-8.55 013.21 R. Anuliewicz i T. M. Krygowski
WPLYW ODDZIAŁYWAN TYPU H⁺...A NA GEOMETRIĘ UGRUPOWANIA AMIDYNOWEGO (NCH) W SOLACH AMIDYNOWYCH

8.55-9.10 014.22 M. Krawiec & T. M. Krygowski
DETERMINATION OF DIPOLE MOMENTS FROM GEOMETRY OF p-DISUBSTITUTED DERIVATIVES OF BENZENE

2

015.23 A. Prodan, A. Budkowski, F. W. Boswell, V. Marinkovic, J. C. Bennet & J. W. Corbett
AN APPROACH TO THE STRUCTURE OF INCOMMENSURATELY MODULATED NBS TYPE II

5 016.25 A. Doroba
ALGEBRAICZNY OPIS OBRAZÓW PENROSE'A I ICH ZASTOSOWANIE DO OPISU STRUKTURY KWASYKRYSZTAŁÓW

0 017.26 A. Kowalski
ADAPTACJA PROGRAMÓW KRYSYALOGRAFICZNYCH SYSTEMU XTAL NA SYSTEM OPERACYJNY MS-DOS

5 018.27 K. Wozniak
PAKIETY PROGRAMÓW STATYSTYCZNYCH: STATGRAPH I SPSS

5 Przerwa

11.05-11.35 019.28 S. J. Stancig, J. M. Holender & J. Sołtys
NUMERICAL PROFILE ANALYSIS

11.35-12.00 020.30 M. Górnies
ROZWIĄZYWANIE STRUKTUR KRYSYALICZNYCH NA PODSTAWIE DYFRAKTOMETRYCZNYCH DANYCH PROSZKOWYCH

12.00-12.30 021.32 K. Wokulski, S. Grosswig i J. Hartwig
WARTOŚĆ STALEJ SIĘCOWEJ α-Fe WYZNACZONA METODĄ BORDA

12.30-12.40 022.34 A. Olech i S. Hodorowicz
WZROST KRYSZTAŁU Z ROZTWORU: SZYBKOŚĆ PROCESU POWIERZCHNIOWEGO JAKO PROSTA FUNKCJA PRZECIĄGNIENIA

12.50-13.30 Otwarte posiedzenie Komisji Analizy Strukturalnej Komitetu Krystalografii PAN i zamknięcie XXX Konwersatorium

14.00 O b i a d

15.30 W y j a z d autokarami do Wrocławia

3

30 - 1988

REFERATY PLENARNE
ORAL SESSION

SESJA JUBILEUSZOWA
JUBILEE SESSION

HISTORIA I PERSPEKTYWY ROZWOJU KRYSTALOGRAFII BIAŁEK W POLSCE

Grzegorz Bujacz

Politechnika Łódzka, Instytut Biochemii Technicznej

Pierwsze pomyślne próby krystalizacji białek zostały wykonane w Polsce już w 1939 roku przez profesora Tadeusza Baranowskiego na Uniwersytecie Lwowskim. Dotyczyły one olbrzymiego kompleksu białkowego z mięśni królika - miogenu. W latach 70-tych nastąpił burzliwy rozwój badań strukturalnych związków o niskiej masie cząsteczkowej. Grupa młodych, ambitnych krystalografów po uzyskaniu doktoratu wyjechała na staże zagraniczne i zmieniła swoje obiekty badań na białka. Należy tutaj wymienić Mirka Ciglera, Zbyszka Dautera i Łukasza Lebiotę. Warto wspomnieć również grupę z Uniwersytetu Łódzkiego, która jako jedyna w Polsce zaczęła prace nad krystalizacją i badaniem białek, jednakże naukowcy z tej grupy; Marek Brzozowski i Zygmunt Derewenda w latach 80-tych również opuścili Polskę. Trzecią grupę polskich krystalografów pracujących za granicą stanowią naukowcy, którzy skończyli studia w Polsce, często w dziedzinach tylko zbliżonych do badań strukturalnych, a krystalografią zaczęli zajmować się za granicą. Zaliczyć można do nich: Alexa Włodawera, Władka Minora, Zbyszka Otwinowskiego, Andrzeja Jachimiaka czy Krzysztofa Apelta. Te emigracyjne procesy spowodowały utworzenie silnych grup polskich krystalografów o bardzo dużej renomie naukowej szczególnie w Stanach Zjednoczonych, ale również w Kanadzie i Wielkiej Brytanii. Naukowcy ci stanowią od wielu lat wsparcie i zaplecze naukowe dla badań strukturalnych w Polsce.

W latach 90-tych kilku stażystów zdecydowało się na powrót do kraju i kontynuację badań w zakresie krystalografii białek. W ten sposób w Polsce powstały ośrodki badań strukturalnych makrocząsteczek w Poznaniu, Krakowie, Łodzi, Toruniu i Warszawie. Ośrodki te borykały się początkowo ze sporymi trudnościami związanymi z dostępem do obiektów badań i zaplecza pomiarowego, jak również problemami finansowymi. Obecnie, dzięki rozwojowi laboratoriów biochemicznych, dostępności do ośrodków synchrotronowych i zwiększeniu się liczby samodzielnych naukowców - krystalografów została przekroczona "masa krytyczna" zapewniającą dalszy spontaniczny rozwój krystalografii białek w Polsce.

Światowe badania strukturalne białek przeżywają w ostatnich latach ogromny rozwój, czego wyrazem jest wykładniczy wzrost struktur krystalicznych deponowanych w PDB. Spowodowało to jednak, że struktura białka przestała być wartością samą w sobie i w związku z tym nastąpił podział krystalografii białek na kilka nurtów. Jednym z ważniejszych jest badanie białek w powiązaniu z konkretnymi funkcjami pełnionymi przez nie w żywym organizmie, co wymaga współpracy z laboratoriami biochemicznymi, badającymi konkretne procesy metaboliczne, replikacyjne czy chorobowe. Drugi nurt dotyczy badania oddziaływań białek z cząsteczkami sygnałowymi. Krystalografia białek służy również do projektowania leków w oparciu o strukturę białka receptorowego. Odrębnym zagadnieniem, stanowiącym olbrzymie wyzwanie szczególnie na etapie krystalizacji, jest określanie struktur fizjologicznych kompleksów białek oraz białek z kwasami nukleinowymi. Rozwój krystalografii białek nie byłby możliwy bez prac metodycznych dotyczących między innymi opracowywania

O-1

nowych technik fazowania, pomiaru dyfrakcyjnego oraz rozwoju oprogramowania krystalograficznego. Postęp metod obliczeniowych oraz pomiary synchrotronowe umożliwiły otrzymywanie struktur krystalicznych białek o rozdzielczości atomowej.

Większość z przedstawionych światowych nurtów badań strukturalnych biomolekuł rozwija się także w polskich laboratoriach. Nie ma możliwości odwrotu od dalszego rozwoju krystalografii białek, gdyż jest to dyscyplina naukowa stymulująca rozwój całego szeregu nauk, takich jak: biochemia, biologia molekularna, fizjologia, medycyna, farmakologia, chemia medyczna itd. Nie oznacza to jednak iż w chwili obecnej rozwój ten pozbawiony jest problemów. Do głównych należą: słabe finansowanie tych drogich badań, brak tradycji współpracy, słaby rozwój polskich ośrodków biologii molekularnej oraz odpływ młodych naukowców, którzy wybierają łatwiejszą karierę naukową w ośrodkach zagranicznych. Jestem przekonany, że krystalografia białek w Polsce sprostą oczekiwaniom i najbliższe lata będą dla niej okresem dynamicznego rozwoju.

O-2

ANALIZA STRUKTURALNA – 50 LAT PÓŹNIEJ

Janusz Lipkowski

Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

PERSPEKTYWY ROZWOJU BADAŃ W ZAKRESIE KRYSTALOGRAFII FIZYCZNEJ I DEFECTÓW W KRYSZTALE

Andrzej Szytuła

Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego im. M. Smoluchowskiego

Tematyka badawcza związana z tym zagadnieniem jest realizowana w 11 placówkach w Polsce i obejmuje szeroki wachlarz tematów. Przegląd tematyki badawczej poszczególnych zespołów zawiera raport „Crystallography in Poland” opublikowany w Newsletter IUCr, vol. 15, November 1, 2007. Z raportu wynika, że Polska dysponuje dużym potencjałem naukowym jak również możliwościami badawczymi do jego realizacji. Problematyka jest jednak mocno rozproszona. W tej sytuacji konieczna jest większa integracja środowiska. Takiemu celowi będzie na pewno służył narodowy ośrodek badawczy wykorzystujący do badań promieniowanie synchrotronowe. Utworzenie takiego ośrodka wydaje się ważnym i daleko zasięgowym planem. Powinien on przyciągnąć to tej tematyki badawczej nowych, młodych naukowców. Jest to drugi, w mojej cenie, może nawet ważniejszy czynnik, który pozwoli na rozwinięcie badań. Najbliższe lata to okres dalszego spadku liczby studiujących, a przeprowadzone reformy szkolnictwa średniego powodują, że liczba kandydatów na studia przyrodnicze maleje. W tej sytuacji istotnym jest wypracowanie metod przyciągania młodych osób. Jedną z nich jest np. organizowanie „przedszkoli” (ostatnio nazwę tą zamienia się na „akademię”) przy organizowanych szkołach, konferencjach z zaproszeniem do udziału studentów i uczniów.

Aby utrzymać wysoki poziom badań należy kontynuować starania, aby Polska była członkiem dużych urządzeń badawczych w Grenoble, Hamburgu, jednocześnie zwalczając pomysły o konkurencyjności badań przy zastosowaniu różnych promieniowań. Rozwój ośrodków badawczych w Europie (Grenoble, Berlin, Villigen) wskazują, że istotne wyniki można uzyskać wykorzystując różne rodzaje promieniowania.

Możliwość zrealizowania tych zamierzeń oraz utrzymanie i rozbudowa laboratoriów w macierzystych instytutach, gdzie powstają plany badań, będzie możliwe tylko, gdy środki na naukę osiągną w budżecie właściwy wymiar.

Pragnę zwrócić uwagę, że nowe źródła promieniowania o dużym natężeniu dają unikalne rezultaty niemożliwe do uzyskania metodami konwencjonalnymi w zakresie badania: składu chemicznego, struktury i architektury otoczenia atomów w fazie uporządkowanej i struktury elektronowej.

Podane zostaną przykłady tych możliwości odnoszące się do:

- przemian fazowych indukowanych temperaturą lub ciśnieniem dynamiki tych przemian,
- struktury lokalnej z uwzględnieniem metody EXAFS
- topografii, tomografii i innych metod diagnostycznych
- badanie struktur mezoskopowych oraz obiektów o wymiarach nanometrów metodą nisko- i szeroko-kątowego rozpraszania
- badania powierzchni,
- badanie struktury elektronowej, metoda XPS i UPS i relaksacji dyspersji elektronów przewodnictwa metodą ARUPS.

KRYSTALOGRAFIA W INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I NAUCE O MATERIAŁACH

Eugeniusz Łagiewka

Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, Katowice

Współczesna inżynieria materiałowa i nauka o materiałach (Materials Science and Engineering) staje się coraz bardziej nauką interdyscyplinarną opartą o podstawowe osiągnięcia nauk fizycznych, chemicznych, matematycznych i informatycznych. Jako dyscyplina nauk technicznych zajmuje się analizą wpływu struktury chemicznej i fizycznej materiałów na ich różne właściwości (elektryczne, magnetyczne, optyczne, mechaniczne i inne), a także na rozmaite kombinacje tych właściwości. Wśród metod charakteryzacji struktury na każdym z etapów badań materiałów, zasadnicze znaczenie mają metody krystalografii. Ich rola i znaczenie szczególnie wzrosła w ostatnich latach gdy inżynieria materiałowa weszła w stadium nanotechnologii i nanomateriałów. Zapoczątkowało to nowe wezwania przed krystalografią – opisu struktury i metod jej charakteryzacji nie tylko w ujęciu masowym, ale w objętościach monomolekularnych lub obszarów nanowymiarowych. Wywołało to konieczność powstania nowych metod krystalografii, mogących badać nanoukłady, od których zarówno uzyskiwany sygnał informacji, jak i stan uporządkowania jest niższy niż w materiałach klasycznych.

Krystalografia polska, reprezentowana przez Komisję Krystalografii Stosowanej jako jednostkę Komitetu Krystalografii PAN od początku jej utworzenia w latach 60-tych, gdy pojęcie inżynieria materiałowa, nauka o materiałach nie było używane, związana była z analizą materiałów w zakresie powszechnie znanej wówczas dziedziny materiałoznawstwa. Dzięki prof. Z. Bojarskiemu i jego perspektywicznym spojrzeniu włączono metody krystalografii w opracowywanie i badanie materiałów. Powołana w 1968 roku przy Komitecie Krystalografii PAN Sekcja Rentgenografii Stosowanej z siedzibą w Instytucie Metalurgii Żelaza w Gliwicach a później, od roku 1978 w Uniwersytecie Śląskim, od roku 1984 pod nazwą Komisji Rentgenografii Stosowanej a od roku 1992 pod nazwą Komisji Krystalografii Stosowanej, postawiła sobie za zadanie rozwój metod dyfrakcyjnych w zastosowaniu do charakterystyki materiałów metalicznych i procesów hutniczych. Bardzo szybko powołanie tej Sekcji przyczyniło się do wzrostu zainteresowania potrzebą charakteryzowania materiałów przy użyciu metod dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, a później elektronów.

Sekcja rozpoczęła organizowanie pierwszych konferencji oraz letnich szkół na temat wybranej metody analizy strukturalnej. Konferencje te początkowo pod nazwą „Rentgenowska analiza strukturalna w metalurgii i metaloznawstwie” organizowane przez Instytut Metalurgii Żelaza bardzo szybko przekształciły się z charakteru lokalnego w ogólnokrajowy, a od roku 1978 w charakter międzynarodowy pod nazwą: „Applied Crystallography” organizowane wspólnie przez Instytut Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego i Instytut Metalurgii Żelaza przy poparciu Komitetu Krystalografii PAN i Komitetu Nauki o Materiałach PAN. Obecnie konferencje te stały się już tradycją i na stałe weszły do kalendarza działalności Komisji Krystalografii Stosowanej i są organizowane co 3 lata.

Tradycją obecnie organizowanych konferencji jest każdorazowa organizacja, po ich zakończeniu, kilkudniowej szkoły letniej dla młodych pracowników i doktorantów

w zakresie wybranej metody badawczej. Organizowane dotychczas letnie szkoły poświęcone były takim metodom jak: identyfikacja fazowa, precyzyjny pomiar stałej sieciowej, analiza profilu linii dyfrakcyjnej, ilościowa analiza faz, komputerowa identyfikacja faz, metoda Rietvelda, wyznaczanie naprężeń metodami mikroskopii elektronowej i rentgenografii. Szkoły te przyczyniły się do wyszkolenia kadry badawczej i podniesienia poprawności stosowania metod oraz ułatwiły, w pewnym okresie, dostęp do nowych tomów wzorców dyfrakcyjnych i do programów komputerowych. Równolegle z organizacją tych szkół były prowadzone testy sprawdzające poprawność i stopień opanowania wybranych metod w ośrodkach badawczych.

Patrząc w perspektywie współczesnych zapotrzebowań na badania z zakresu struktury nowoczesnych materiałów, szczególnie w zakresie nanotechnologii, uważam, iż Komisja Krystalografii Stosowanej ma szerokie możliwości w swojej działalności, które powinny być kontynuacją dotychczasowego programu poszerzonego poprzez większą niż dotychczas współpracę z innymi jednostkami o podobnych zainteresowaniach – myślę tu o Komitecie Nauki o Materiałach PAN – Sekcji Metod Badań. Innym wyzwaniem stojącym przez Komisją Krystalografii Stosowanej jest nadal propagowanie i rozpowszechnianie metod krystalografii w badaniu struktury nowoczesnych materiałów, szczególnie nanomateriałów. a w szczególności w tej części technologii, która należy do tzw. technologii „bottom up”. Stąd istnieje nadal i będzie się zwiększać rola badań podstawowych, a zatem i rola krystalografii stosowanej do charakteryzacji struktury coraz mniejszych obiektów. Będzie zatem konieczność konstrukcji nowych urządzeń, opracowań nowych metod charakterystyki takich obiektów.

Trudno przewidzieć wszystkie możliwości tego rozwoju, można jedynie podać niektóre przykłady obecnych tendencji nowych metod krystalografii stosowanej służącej celom inżynierii materiałowej. Zaliczam do nich między innymi:

- łączenie znanych metod dla charakteryzacji materiałów,
- unifikacja dotychczasowych metod
- zastępowanie znanych metod przez jedną procedurę (metoda Rietvelda),
- opracowywanie konstrukcji nowych urządzeń, poprawa ich dokładności i precyzji pomiarów, stąd możliwość opracowania nowych metod krystalografii (metody krystalografii elektronowej, technika SKP, reflektometria),
- włączenie informatyki do opracowań modeli struktur nowych materiałów i ich praktyczna weryfikacji.

Korzystając z Jubileuszu 50-lecia organizacji Konserwatoriów Krystalograficznych chciałbym podziękować długoletnim członkom i organizatorom Sekcji Rentgenografii Stosowanej i Komisji Krystalografii Stosowanej za jej zorganizowanie i wkład wniesiony w jej rozwój i działalność. Pragnę wymienić tu pierwszego przewodniczącego Sekcji i jej Organizatora prof. dr Z. Bojarskiego, prof. dr hab. W. Trzebiatowskiego, sympatyków Komisji prof. dr hab. K. Łukaszewicza, prof. dr. hab. Z. Kosturkiewicz, oraz długoletnich członków prof. dr T. Bołda, prof. dr hab. Szummera, prof. dr hab. J. Leciejewicza, dr Z. Ziółowskiego i prof. dr hab. H. Morawca.

O-5

BADANIA WZROSTU MONOKRYSTAŁÓW W POLSCE

Józef Żmija

Instytut Fizyki Technicznej, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa

KRYSTALOGRAFICZNE MODELE MAKROMOLEKUL: GRANICE INTERPRETACJI

Mariusz Jaskólski

*Zakład Krystalografii, Wydział Chemii UAM
Centrum Badań Biokrystalograficznych, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN
w Poznaniu
mariuszj@amu.edu.pl*

Liczba struktur makromolekularnych zdeponowanych w banku struktur białkowych (Protein Data Bank, PDB) przekroczyła już 50000, przy czym ogromna większość z nich została określona przy pomocy metod krystalografii rentgenowskiej. O wadze tych danych biostrukturalnych świadczą pojawiające się co roku tysiące publikacji naukowych oraz fakt, że aż 14 Nagród Nobla w dziedzinach Chemii oraz Medycyny przyznano krystalografom białek. Informacja zgromadzona w banku PDB jest niezbędna zarówno dla poznania mechanizmów procesów zachodzących w organizmach żywych jak i w bardziej praktycznym kontekście, związanym np. z racjonalnym projektowaniem leków. Użytkownicy banku PDB nie zawsze zdają sobie jednak sprawę z tego, w jaki sposób powstają modele krystalograficzne makromolekuł, jakie mają ograniczenia, oraz jakie czynniki wpłynęły na taki czy inny wynik. Krystalografowie mają więc do spełnienia ważne zadanie polegające na edukacji użytkowników PDB w kwestii interpretacji modeli strukturalnych w granicach wyznaczonych przez takie wskaźniki jak rozdzielczość, R i Rfree, oraz poprawność stereochemiczna. "Konsumenci" informacji zawartej w PDB powinni umieć rozpoznać i krytycznie ocenić modele, których autorzy dopuścili się "nadinterpretacji" danych doświadczalnych, np. umieszczając w strukturze atomy o zerowym obsadzeniu lub budując model naruszający podstawowe zasady stereochemii.

KRYSTALOCHEMICZNA ANALIZA SPRĘŻENIA p- π W 4,4'-DIPODSTAWIONYH ETERACH DIFENYLOWYCH

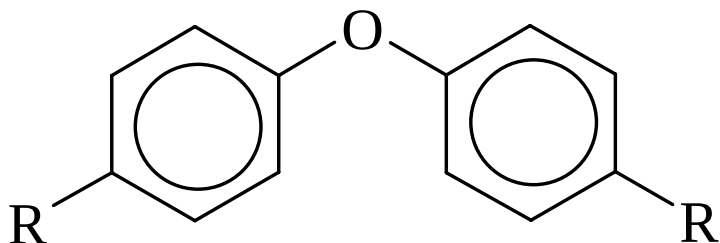
Małgorzata Szczesio, Marek L. Główka

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

Niecentrosymetryczne kryształy wykazują nieliniowość wielu zjawisk optycznych i z tego powodu budzą duże zainteresowanie. Jedną z powszechnie akceptowanych wskazówek pomocnych w otrzymywaniu kryształów molekularnych pozbawionych środka symetrii jest spostrzeżenie, że cząsteczki o dużym momencie dipolowym wykazują w roztworze tendencję do antyrównoległego ustawiania się, co prowadzi do krystalizacji w centrosymetrycznych grupach przestrzennych. Z kolei analiza struktury kryształów znanych związków organicznych (CSD) wykazuje, że związki o zerowym momencie dipolowym krystalizują prawie wyłącznie w centrosymetrycznych grupach przestrzennych. Tak więc powyższa wskazówka jest niepraktyczna i mało selektywna.

Szczególne uwagę projektantów kryształów niecentrosymetrycznych przyciągają 4,4'-dipodstawione etery difenyłowe gdyż:

- ze względu na kątową budowę i silnie elektroujemny atom tlenu na jednym końcu cząsteczki, posiadają praktycznie zawsze niezerowy moment dipolowy;
- są na ogół trwałe, łatwe do syntezy i dobrze krystalizują;
- trudny do kontroli a nawet do przewidzenia, kąt skręcenia pierścieni fenyłowych w stosunku do płaszczyzny ugrupowania eterowego C-O-C nie ma wpływu na moment dipolowy cząsteczki takich eterów;
- można łatwo kontrolować i zmieniać moment dipolowy takich eterów przez zmianę podstawników R i R';
- w związku z powyższym bardzo wiele eterów tego typu zostało zbadanych rentgenograficznie, o wiele więcej niż monopodstawionych pochodnych *meta* i *orto*.



Analiza statystyczna wpływu sprzężenia p- π w tytułowych eterach na ich geometrię, będąca przedmiotem anonowanej prezentacji wykazała m.in. następujące prawidłowości:

O-7

- **Etery asymetryczne** ($R \neq R'$) w kryształach zawsze wykazują zróżnicowanie długości wiązań eterowych O-Ph skorelowane z rodzajem podstawników R i R' oraz ze skręceniem pierścieni w stosunku do płaszczyzny ugrupowania eterowego, odzwierciedlające sprzężenie elektronów π pierścieni z elektronami 2p atomu tlenu. Sprzężenie jest tym lepsze im mniejszy jest kąt dwuścienny między płaszczyzną pierścienia i płaszczyzną grupy eterowej (C-O-C).
- **Etery symetryczne** ($R = R'$) w kryształach, wbrew oczekiwaniom, **najczęściej wykazują asymetrię** konformacyjną (różne skręcenie pierścieni fenylowych) oraz wynikające z tego zróżnicowanie długości wiązań (i sprzężeń).

O-8

DYNAMIKA ZMIAN MORFOLOGII POWIERZCHNI NANOKRYSTAŁÓW METALICZNYCH POD WPŁYWEM CHEMISORPCJI METODAMI DYFRAKCJI NANOPROSZKOWEJ

Zbigniew Kaszkur, Piotr Rzeszotarski

Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa 01-224, ul. Kasprzaka 44/52

Struktura powierzchni nanokryształów metalicznych (3-10 nm) poddanych przemysłowemu procesowi katalitycznemu może istotnie różnić się od struktury powierzchni monokryształów eksponowanych do małego ciśnienia (10^{-8} bar) chemisorbatu- w warunkach odpowiadających badaniom technikami powierzchniowymi. Praktyczny brak technik strukturalnych działających w warunkach procesu znany jest w katalizie jako przerwa ciśnieniowa (pressure gap). Trudno również badać technikami powierzchniowymi nanokryształy- techniki te ograniczają się do dobrze zdefiniowanych ścian monokryształów co ilustruje tzw. przerwę materiałową w katalizie (materials gap). W ubiegłych latach zaproponowaliśmy dyfrakcyjną technikę pomiarów in situ i metody interpretacji struktury nanokryształów metalicznych dostarczającą informacje również o strukturze powierzchni [1,2]. Tą metodą udało się zaobserwować np. relaksację powierzchni nanokryształów palladu pod wpływem chemisorpcji tlenu czy ewolucję profilu stężeniowego w trakcie segregacji powierzchniowej w nanostopach bimetalicznych [3]. Obecnie pokazujemy zmiany struktury powierzchniowej nanokryształów platyny pod wpływem chemisorpcji silnie oddziałujących gazów: H₂, O₂, NO, CO. Wyniki te porównujemy z ewolucją struktury obserwowaną dla palladu. Wyniki pozwalają na wiarygodną interpretację stanu nanokryształów metalu w warunkach prostych reakcji chemicznych. Głęboka rekonstrukcja powierzchni nanokryształu metalu pod wpływem środowiska gazowego jest bardziej normą niż wyjątkiem.

Literatura

- [1] Kaszkur Z., Journal of Applied Crystallography, **33**, 1262-1270(2000).
- [2] Kaszkur Z., Journal of Applied Crystallography, **33**, 87-94(2000).
- [3] Kaszkur Z., Physical Chemistry Chemical Physics, **6**, 193-199(2004).

O-9

HISTORIA KRYSTALOGRAFII W POLSCE

Stanisław Hodorowicz

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków

KRYSTALOGRAFIA BIAŁEK W POLSCE WCZORAJ I DZIŚ

Mariusz Jaskólski

*Zakład Krystalografii, Wydział Chemii UAM
Centrum Badań Biokrystalograficznych, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN
w Poznaniu
mariuszj@amu.edu.pl*

Opinia, że krystalografia białek pojawiła się w Polsce późno i jest nauką bez tradycji mija się z prawdą. Pod koniec lat 30. XX wieku, a więc niemal równolegle z pionierskimi badaniami Dorothy Crowfoot i Maxa Perutza, biochemik lwowski Tadeusz Baranowski uzyskiwał monokryształy enzymów glikolitycznych, charakteryzował je optycznie i planował wspólnie z Ludwikiem Chrobakiem eksperymenty dyfrakcyjne. Wojna przerwała te prace i choć później, m. in. we Wrocławiu, Baranowski nadal badał białka cyklu glikolitycznego, do pomysłu badań rentgenograficznych nie wrócił. Przez kilka dziesięcioleci, kiedy krystalografia makromolekuł na świecie odnotowywała kolejne spektakularne sukcesy w odkrywaniu struktury "cząsteczek życia", w Polsce na tym polu nic się nie działo. Pod koniec lat 70. na Uniwersytecie Łódzkim pojawił się załączek badań biokrystalograficznych ale nie towarzyszyło temu zbudowanie odpowiedniej infrastruktury. Marek Brzozowski i Zygmunt Derewenda po uzyskaniu w Łodzi doktoratów za badania krystalograficzne hemoglobiny osiedli w ośrodkach zagranicznych. W latach 80. i 90. coraz liczniejsze grono młodych krystalografów z Polski zdobywało szlify biokrystalograficzne na Zachodzie. Część z nich próbowała wdrażać te badania po powrocie do kraju. Pierwsza w pełni udana próba tego rodzaju miała miejsce w 1994 r. w Poznaniu, gdzie z inicjatywy Zakładu Krystalografii Wydziału Chemii UAM oraz Instytutu Chemii Bioorganicznej PAN powstało Centrum Badań Biokrystalograficznych (CBB) afiliowane przy IChB PAN, nastawione tak na badania naukowe jak i na kształcenie kadr i integrację środowiska biologii strukturalnej. Dziś CBB ma trzech profesorów krystalografii białek oraz własny zespół biochemii białka. W pracowniach CBB powstało 10 doktoratów, przewinęło się przez nie kilkaset studentów i współpracowników z innych ośrodków i krajów. Centrum uzyskało międzynarodową markę dzięki dokonaniom tu odkryciom. W roku 2001 wykryto np. jakiej przemianie strukturalnej ulega ludzkie białko odpowiedzialne za chorobę degeneracyjną mózgu. Obecnie główny nurt badań CBB dotyczy białek z roślin oraz z ich bakteryjnych partnerów i "wrogów". Badane jest np. wiązania hormonów roślinnych oraz "współpraca" z bakteriami asymilującymi azot z atmosfery. CBB należy też do wiodących ośrodków w badaniu struktury białek z maksymalną rozdzielczością.

Polski krajobraz biokrystalograficzny staje się coraz bogatszy. W 2001 r. w Międzynarodowym Instytucie Biologii Molekularnej i Komórkowej w Warszawie powstało dynamiczne laboratorium krystalografii białek kierowane przez Matthiasa Bochtlera. Obecnie w tym samym Instytucie drugą grupę stworzył Marcin Nowotny. Grzegorz Bujacz, choć ciągle związany z CBB, ma również prężny zespół na Politechnice Łódzkiej. Krzysztofowi Lewińskiemu udało się stworzyć grupę krystalografii białek na Uniwersytecie Jagiellońskim, a Andrzej Wojtczak próbuje uruchomić badania biokrystalograficzne na UMK w Toruniu.

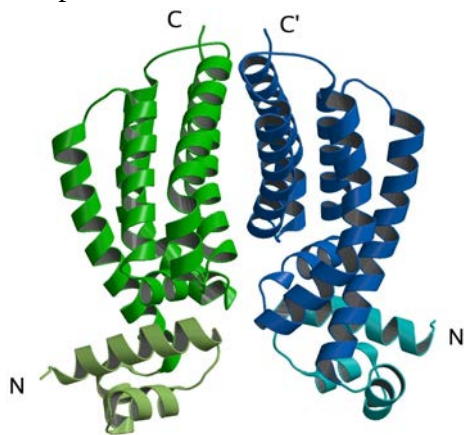
STRUCTURAL AND BIOINFORMATIC ANALYSIS OF THE TRANSCRIPTIONAL REGULATOR TM1030

K. D. Koclega^{1,2}, M. Chruszcz², W. Minor² and G. Bujacz¹

¹*Technical University of Lodz, Faculty of Biotechnology and Food Sciences,
Institute of Technical Biochemistry, Lodz, Poland*

²*University of Virginia, Charlottesville, VA 22908, USA*

The crystal structure of TM1030 from *Thermotoga maritima*, a hyperthermophilic bacterium, was determined by an unusual multi-wavelength anomalous dispersion method at 2.0Å [1]. The data from two different crystals and two different beamlines were used for the structure solution. The protein crystallized in the orthorhombic space group P21212 with a single protein chain in the asymmetric unit, although the biological unit is a dimer located on crystallographic twofold axes. Structural and bioinformatic analyses of TM1030 suggest that the protein belongs to the transcriptional regulator TetR family. Proteins from this family are responsible for control of genes, which products are involved in multidrug resistance, osmotic stress, catabolic pathways and pathogenicity of Gram-negative and Gram-positive bacteria. The protein has an α -helical architecture and is composed of two domains: a DNA-binding domain with HTH motif and a regulatory domain. The HTH motif binds to the major groove of a particular palindromic DNA sequence. The regulatory domain is involved in dimerization and ligand binding. Structural comparison of the TM1030 domains with the equivalent domains of other TetR-like transcriptional regulator proteins reveals that the DNA-binding domain displays a higher level of conservation than the regulatory domain. Although several complexes of TM1030 with “hypothetical” ligands and DNA fragments were crystallized, and their structures were solved.



The biological function of the protein is still unknown. Interestingly, the three-dimensional structure of TM1030 is similar to that observed for proteins that function as multidrug-binding transcriptional regulators. Comparisons of the different TM1030 structures suggest that the *apo*-form of the protein is able to bind DNA, while the ligand-bound form probably cannot bind DNA. Structural analysis reveals that ligand binding causes significant conformational changes in the structure of TM1030. Structures of the protein with DNA fragments, as well as the changes in TM1030 conformation upon ligand binding will be presented.

This work was supported by NIH grants GM62414 and GM74942.

References

- [1] Koclega K.D., Chruszcz M., Zimmerman M.D., Cymborowski M., Evdokimova E., Minor W., *J Struct Biol.*, 159 (2007) 424-432

TOWARDS UNDERSTANDING PLANT-MICROBE SYMBIOSIS: THE CRYSTAL STRUCTURE OF NodS N-METHYLTRANSFERASE

**Ozgur Cakici¹, Michal M. Sikorski¹, Tomasz Stepkowski¹, Grzegorz Bujacz^{1,2},
Mariusz Jaskolski^{1,3}**

¹*Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish
Academy of Sciences, Poznan, Poland*

²*Institute of Technical Biochemistry, Faculty of Biotechnology and Food Sciences,
Technical University of Lodz, Lodz, Poland*

³*Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University
Poznan, Poland*

In order to establish symbiosis with nitrogen-fixing bacteria, legume plants secrete to the soil phenolic compounds that initiate biosynthesis of Nod Factors (NF) in rhizobia. NF is a lipo-chito-oligosaccharide that is synthesized by the rhizobium cell and secreted to initiate the infection and colonization of the roots of the plant host. There are many proteins involved in NF biosynthesis. One of them is NodS, an N-methyltransferase that methylates the de-acetylated chitooligosaccharide. For the methylation reaction, NodS uses S-adenosyl-L-methionine (SAM) as methyl donor. So far, there is no structural information about NodS from any organism. We have undertaken X-ray crystallographic studies of the NodS protein from *Bradyrhizobium sp.* WM9, which infects yellow lupine. The protein was cloned and expressed recombinantly in *E. coli* cells, both with native sequence and as a Se-Met derivative. The protein was purified to homogeneity using FPLC chromatography. First diffracting crystals of NodS without ligand were obtained by the hanging-drop vapor-diffusion method using PEG3350 and MgCl₂ as precipitant. The protein was also crystallized in complex with S-adenosyl-L-homocysteine (SAH) using PEG8000 and MgCl₂ as precipitant. SAH is a byproduct of the methylation reaction, produced from SAM. Apo NodS crystallizes in the *P*4₂22 space group and the crystals diffract X-rays to 2.5 Å resolution. NodS in complex with SAH crystallizes in the *P*2₁2₁2 space group and the crystals diffract to 1.85 Å. The structure was solved using Se MAD (Multiwavelength Anomalous Diffraction) data collected at three wavelengths determined by a fluorescence scan at the selenium *K*α absorption edge. The positions of the Se atoms were determined using Phenix. The phase information obtained for the Se-Met derivative was used to build the native structure in ARP/wARP. The model consists of seven α-helices and seven β-strands. The structure was refined by automatic runs of Refmac, which alternated with manual rebuilding sessions in Coot. The current model of the holo enzyme is characterized by an R factor of 0.19 and R_{free} of 0.24. The SAH ligand is anchored in the protein molecule by the side chains of Arg38, Asp80, and Asp105.

MOLECULAR ASSOCIATION IN DMSO

Roman Gajda, Andrzej Katrusiak

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

Dimethyl sulfoxide (DMSO), $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, is the aprotic solvate of the highest molecule dipole moment often used in chemical practice. DMSO also belongs to the most frequent solvates in inclusion compounds - in the Cambridge Crystallographic Database there are 1265 entries of crystals containing DMSO. The common application of DMSO for dissolving compounds and frequent occurrence of co-crystals with DMSO sparked interest in microscopic properties of the DMSO molecule, and in particular in its interaction with the surrounding molecules. Whereas the molecular structure of DMSO was predictable [1], the intermolecular interactions and association properties required an experimental verification. Low-temperature studies of DMSO [2,3] and $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ [4] by X-ray and neutron diffraction revealed surprising structures with short $\text{H/D}\cdots\text{O}$ contacts of 2.303 Å, and that the shortest $\text{H}\cdots\text{O}$ contacts are formed by one methyl group only, while those of the other methyl group are considerably longer.

We have complemented the low-temperature results with the study by single-crystal X-ray diffraction of DMSO at high pressure. We have found that the DMSO crystal undergoes a pressure induces phase transition at 0.54 GPa, and we have determined the structure of this new phase β . The crystals of phase β are triclinic, space group $\text{P}\bar{1}$, but there is a close relation between the lattices of phase α and β . The $\text{C-H}\cdots\text{O}$ contacts are a common feature of both phases α and β , although they appear to be considerably longer than indicated by the powder neutron-diffraction measurements.

References

- [1] Onthog, U., Megyes, T., Bakó, I., Radnai, T., Grósz, T., Hermansson, K. & Probst, M. (2004) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2136-2144.
- [2] Viswamitara, M. A. & Kannan, K. K. (1966) *Nature* (London) **209**, 1016-1017.
- [3] Thomas, R., Shoemaker, C. B. & Eriks, K. (1966) *Acta Cryst.* **21**, 12-20.
- [4] Ibberson, R. M. (2005) *Acta Cryst.* **C61**, o571-o573.

POLIMERY KOORDYNACYJNE Cu(II) Z POLIAZOLAMI

Agata Białońska, Robert Bronisz, Zbigniew Ciunik, Krzysztof Drabent

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

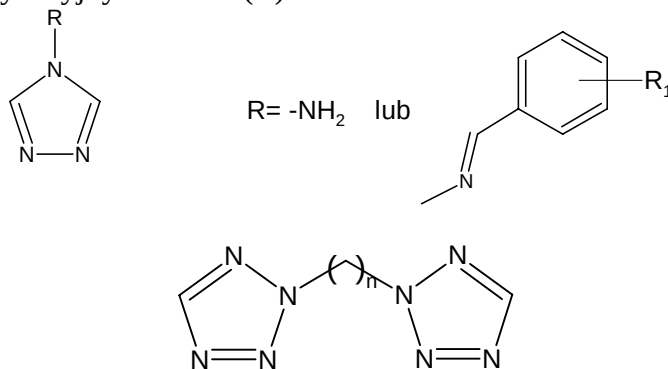
N-podstawione azole mogą występować w związkach kompleksowych jako monodentnie koordynujące grupy donorowe lub tworzyć mostki pomiędzy jonami metali. Oba typy donorów znajdują zastosowanie do syntezy ligandów wykorzystywanych do konstrukcji sieci koordynacyjnych.

N4-podstawione 1,2,4-triazole mogą mostkować przez atomy azotu N^1, N^2 tworząc z jonami miedzi(II) związki polijądrowe, często o ciekawych właściwościach magnetycznych [1]. Topologia tworzonych układów zależy w dużym stopniu od warunków syntezy, podstawników pierścienia triazolowego i rodzaju użytego anionu. Zostaną pokazane układy polijądrowe zawierające pojedyncze, podwójne i potrójne mostki triazolowe.

Zostanie także przedyskutowany wpływ podstawnika pierścienia fenyłowego liganda triazolowego zawierającego zasadę Schiffa na budowę polimerów koordynacyjnych miedzi(II). Szczególną uwagę poświęcimy układom polimerycznym zawierającym pomiędzy jonami metalu jednocześnie pojedynczy mostek triazolowy oraz mostek hydroksylowy [2]. Obecność dwóch różnych mostków może zarówno wzmacniać jak i osłabiać oddziaływania wymienne pomiędzy centrami magnetycznymi.

W odróżnieniu od N4-podstawionych 1,2,4-triazoli N-podstawione tetrazole w przeważającej liczbie koordynują monodentnie [3]. W takim przypadku konstrukcja sieci koordynacyjnych wymaga zastosowania niechelatujących ligandów złożonych z dwóch pierścieni tetrazolowych spiętych ze sobą.

W referacie zostaną przedstawione wyniki naszych badań dotyczące zastosowania 4-R-1,2,4-triazoli oraz di(tetrazol-2-yl)alkanów do otrzymywania polimerów koordynacyjnych miedzi(II).



Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2011 jako projekt badawczy **Nr 2493/B/H03/2008/34**

Literatura

- [1] J. G. Haasnoot, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200, 131-185..
- [2] K. Drabent, Z. Ciunik, A. Ożarowski, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 3358
- [3] P. N. Gaponik, S. V. Voitekhovich, O. A. Ivashkevich, *Russ. Chem. Rev.*, **2006**, 75, 507.

KOMPLEKSY KADMU O RDZENIU BOGATYM W SIARKE POCHODZĄCĄ Z RÓŻNYCH LIGANDÓW S-DONOROWYCH - ROLA WIĄZAŃ WODOROWYCH[‡]

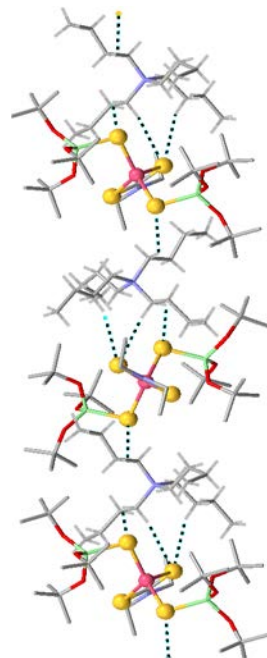
Anna Kropidłowska, Jarosław Chojnacki i Barbara Becker

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

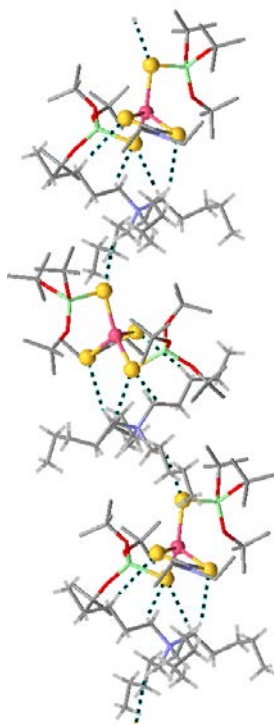
Poszukiwanie nowych materiałów dla elektroniki molekularnej, nanotechnologii oraz fotoniki znajduje się obecnie w centrum zainteresowań interdyscyplinarnych badań naukowych. W nurt ten wpisują się prowadzone przez ostatnie dekady XX wieku prace nad zastosowaniem półprzewodników. Jedną z najbardziej dogodnych metod syntezy nanocząstek takich materiałów jest technika opierająca się na wykorzystaniu prekursorów typu *single molecular precursor* (SMP), które mogą być z powodzeniem wykorzystywane do uzyskiwania warstw siarczaków metodami osadzania z par związków chemicznych (CVD).

W ostatnim czasie opisaliśmy nową metodę syntezy heteroleptycznych kompleksów, w których do centralnego atomu metalu (m.in. Cd) koordynują równocześnie ligandy ditiokarbaminianowy oraz silanotiolanowy [1-3]. Układy takie – w odróżnieniu np. od rutynowo stosowanych do osadzania warstw CdS homoleptycznych ditiokarbaminianów – odznaczają się korzystniejszym schematem dekompozycji [2]. Budowę poszczególnych związków scharakteryzowano przy użyciu rentgenowskiej analizy strukturalnej. Wyróżnić wśród nich można dwie zasadnicze grupy: **(a)** elektrycznie obojętne kompleksy dimeryczne o wzorze ogólnym $[M\{SSi(OBu^t)_3\}_2(S_2CNR_2)]_2$ oraz **(b)** układy zawierające kompleksowy anion o budowie typu $[M\{SSi(OBu^t)_3\}_2(S_2CNR_2)]^-$. Badania strukturalne dostarczyły równocześnie przesłanek przemawiających za tym, że budowa krystaliczna tych układów jest w znacznej mierze wynikiem występujących międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Oddziaływania te są możliwe dzięki obecności w cząsteczkach wspomnianych związków dwóch typów siarki – pochodzącej z reszt (1) silanotiolanowych i (2) ditiokarbaminianowych (*dtc*) – mogących spełniać rolę akceptora wiązania wodorowego. Sieć oddziaływań C–H...S można postulować m.in. w kryształach jonowych związków o rdzeniu bogatym w siarkę typu **b** (Rys. 1 i 2).

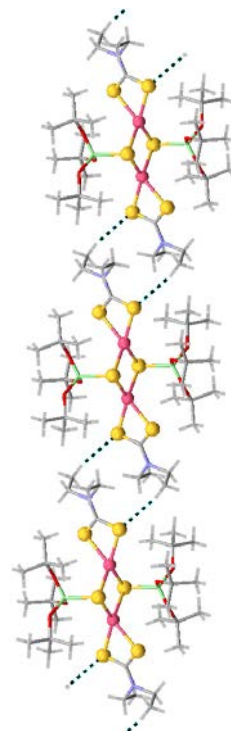
W przypadku kompleksu $[(C_4H_9)_4N][Cd\{SSi(OBu^t)_3\}_2(S_2CNEt_2)]$ w tworzenie tego typu interakcji zaangażowane są grupy metylenowe z kationu tetra-*n*-butyloamoniowego, jeden z atomów siarki pochodzącej z *dtc*, jak również dwa kolejne z reszt silanotiolanowych (Rys. 1). Z kolei, w przypadku $[(C_5H_{11})_4N][Cd\{SSi(OBu^t)_3\}_2(S_2CNEt_2)]$, wszystkie cztery atomy siarki znajdujące się w sferze koordynacyjnej zaangażowane są w oddziaływania z grupami C–H z sąsiadujących kationów tetra-*n*-pentyloamoniowych (Rys. 2).



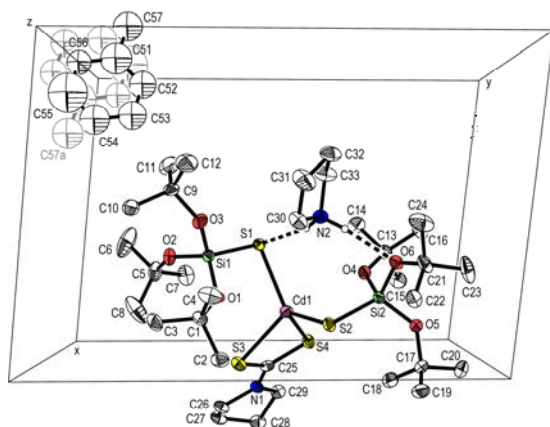
Rys. 1. Sieć oddziaływań C–H...S w sieci krystalicznej $[(C_4H_9)_4N][Cd\{SSi(OBu^t)_3\}_2(S_2CNEt_2)]$ [1].



Rys. 2. Sieć oddziaływań C-H...S w sieci krystalicznej $[(C_5H_{11})_4N][Cd\{SSi(OBu)_3\}_2(S_2CNEt_2)]$ [1].



Rys. 3. Sieć oddziaływań C-H...S w sieci krystalicznej $[Cd\{SSi(OBu)_3\}_2(S_2CNEt_2)]_2$ [1].



Rys. 4. Budowa cząsteczki kompleksu $[(C_4H_{10}N)[Cd\{SSi(OBu)_3\}_2(S_2CNEt_2)]_2$.

W przypadku układu dimerycznego, w którym zamiast reszty dietyloditiokarbaminianowej obecne są grupy piriolditiokarbaminianowe brak takich dodatkowych oddziaływań, zarówno między- jak i wewnątrzcząsteczkowych.

Możliwe jest również uzyskanie układów, w których obecne są oddziaływania typu N-H...S, N-H...O (Rys. 4), C-H...O, czy C-H...I [3] i zależy to od zastosowanych reagentów.

Literatura

- [1] Kropidłowska, A., Chojnacki, J., Fahmi, A., Becker, B. *Dalton Trans.*, wysłane do druku.
- [2] Kropidłowska A., Rotaru A., Strankowski M., Becker B., Segal E., *JTAC*, **91** (2008) 903-909.
- [3] Kropidłowska A., Chojnacki J., Becker B., *Acta Cryst. E* **64** (2008) m832.

[‡]Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego 1 T09A 11730. Praca powstała przy wsparciu finansowym Fundacji na rzecz Nauki Polskiej.

NIETYPOWE ZASTOSOWANIE DYFRAKCJI RENTGENOWSKIEJ W KONTROLI LEKÓW

Jan K. Maurin^{a,b}, Zbigniew E. Fijałek^b

^aInstytut Energii Atomowej, 05-400 Otwock-Świerk, ^bNarodowy Instytut Leków,
Chelmska 30/34, 00-725 Warszawa

Rentgenowska dyfraktometria proszkowa w aspekcie badania leków kojarzy się zazwyczaj z badaniem polimorfizmu stałych substancji aktywnych. To niezwykle ważne zastosowanie, będące metodą z wyboru w analizie fazowej, nie jest jedynym zastosowaniem, w szczególności, gdy uwzględnimy nowoczesne rozwiązania w zakresie formowania wiązki rentgenowskiej i współczesne szybkie metody detekcji promieniowania.

Jednym z bardzo ważnych zastosowań rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej jest wykorzystanie jej jako szybkiej metody skryningowej w wykrywaniu leków substandardowych i leków sfałszowanych. Problem fałszowania, nielegalnego wytwarzania i wprowadzania do obrotu staje się w ostatnich latach coraz bardziej palący, a często nie znajduje należytego zrozumienia czynników rządowych w poszczególnych krajach. Nasze rezultaty dla sfałszowanej Viagry® [1] i chińskich leków ziołowych potwierdzają użyteczność metod rentgenowskich w tym zakresie. Przykład badań ziołowych leków odchudzających pokazany został poniżej.

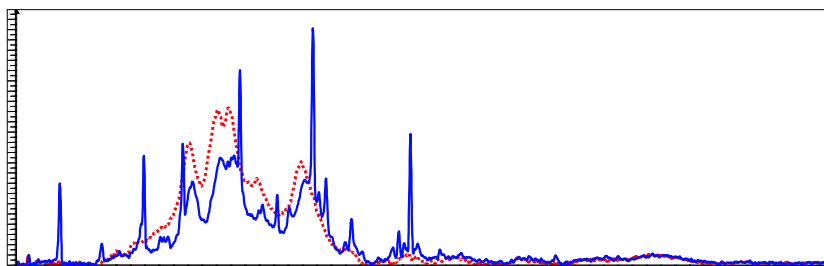


Fig. 1. Porównanie dyfraktogramu dla „ziołowego” (czerwony kropkowany) i „nieziołowego” (niebieski) odchudzającego suplementu diety. Widoczne ostre maksima są charakterystyczne dla chlorowodoru sibutraminy.

Warto jednocześnie podkreślić, że różnice w otrzymanych dyfraktogramach są widoczne na pierwszy rzut oka i nie wymagają skomplikowanej obróbki statystycznej, tworzenia baz danych oraz korzystania ze specjalistycznego oprogramowania, jak to ma miejsce w przypadku stosowania np. spektroskopii bliskiej podczerwieni NIR.

Dość nieoczekiwane na pierwszy rzut oka zastosowanie stanowi badanie zanieczyszczeń w różnych preparatach, w tym w preparatach iniekcyjnych. Zastosowanie dyfraktometrii proszkowej umożliwia często identyfikację zanieczyszczeń, których analiza chemiczna, z racji ich niewielkiej masy, nie jest w ogóle możliwa [2].

Literatura

- [1] J.K. Maurin, F. Pluciński, A.P. Mazurek, Z. Fijałek, *Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **43** (2007), 1514-1518.
- [2] Z. Fijałek, J. Maurin (2007), *Terapia i Leki*, (2007-3), 11-14.

THE STRUCTURAL ORIGIN OF X-RAY DIFFUSE SCATTERING IN TMCC

Marek Paściak, Marek Wolcyrz, Adam Pietraszko

Institute of Low Temperature and Structure Research PAS, Okólna 2, 50-422 Wrocław

The crystal structure of $(\text{CH}_3)_4\text{NCdCl}_3$ (TMCC) and related compounds (Fig. 1) is composed of isolated, infinite linear chains of face-shared MX_6 octahedra, which are widely separated by tetramethylammonium (TMA) molecules, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$. A complex network of hydrogen bonds is spanned between the TMA molecules and octahedral chains. All of the compounds in this group undergo several structural phase transitions as a function of temperature.

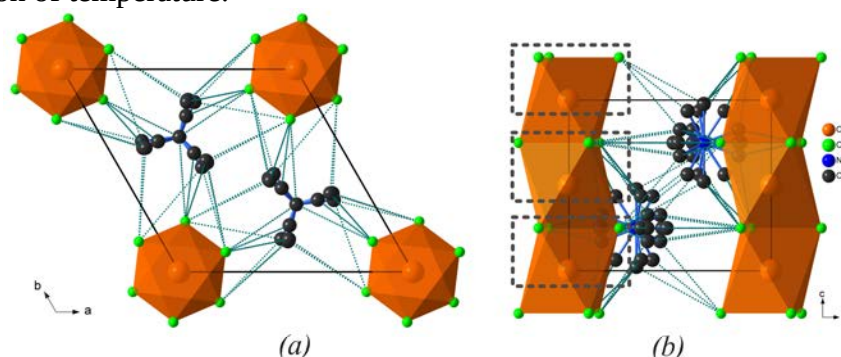


Fig. 1. The average structure of TMCC viewed along (a) c -axis, (b) b -axis. Note the disorder within TMA molecules and complex structure of hydrogen bonds.

Two successive structural phase transitions have been observed for TMCC, at temperatures of 118 K and 104 K. Phase I (using the phase numbering scheme of Braud *et al.* [1]) is hexagonal ($P6_3/m$ space group, $Z = 2$) at room temperature. Below 118 K, this structure transforms into a ferroelastic monoclinic phase III ($P2_1/m$ space group, $Z = 2$), and at 104 K it transforms to another monoclinic phase IV ($P2_1/b$ space group, $Z = 12$). It was shown that the observed phase sequence is characterized by an orientational ordering process of the TMA molecules. However, strong X-ray diffuse scattering (XDS) observed in the high temperature phase (Fig. 2) was attributed to the disorder of CdCl chains which are coupled to the TMA molecules via hydrogen bonds. As seen in Fig. 2(b) XDS occurs for $hk2n$ reciprocal planes, and has the modulation of the honeycomb shape [Fig 2(a)]. Streaking along a^* and b^* can be also observed.

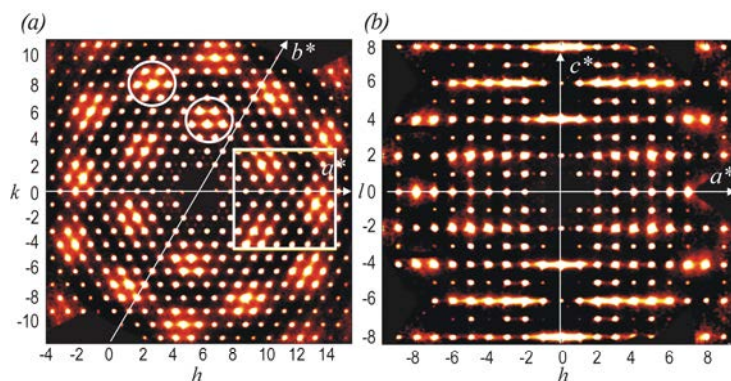


Fig. 2. Diffuse scattering for: (a) $hk0$ plane, (b) $h0l$ plane.

Detailed analysis [4] of our experimental results indicate that the disorder of the octahedral chains is of static nature; however, a certain contribution of thermal diffuse scattering to XDS, mainly under Bragg reflections, could not be excluded.

Monte Carlo methods are presently widely used as a tool of the interpretation analysis of diffuse scattering [2]. Among them reverse Monte Carlo (RMC) is the only one that allows for the quantitative treatment (refinement) of diffuse scattering data [3]. However, the calculation is usually neither straightforward nor unambiguous. One can overcome the latter problem either by applying the model with physically meaningful constraints (which is to some extent the matter of intuition) or by incorporating into the calculation as large amount of data as possible (which makes the calculation extremely slow).

In our work [4] we propose the compromise between two strategies and formulate the novel approach to RMC. We take into account over $2.1 \cdot 10^6$ experimental points/intensities (two orders of magnitude more than in the standard refinement) and apply relatively simple model wherein the CdCl_6 octahedral chains are divided into elementary blocks [cf. Fig. 1(b)] that are displaced during the RMC refinement. Although each block can be shifted in any direction, to enhance the efficiency of calculation configurational-bias is introduced at the stage of choosing the trials for the RMC steps.

The resulting structures contain subchains of CdCl_6 octahedra that are shifted longitudinally away from their average positions, and the subchain lengths can be described by a Poisson-like distribution with an average length of roughly six unit cells [Fig. 3(c)]. We have found excellent agreement between the observed and the calculated patterns [Fig. 3(a) and 3(b)], and all characteristic features of XDS were reproduced in the latter. XDS effects observed on the $hk0$ plane require the existence of transverse subchain displacements, and an additional correlation between the transverse and longitudinal shifts of the subchains was needed in order to explain the weak modulation effects and diffuse streaks observed on the planes perpendicular to c^*

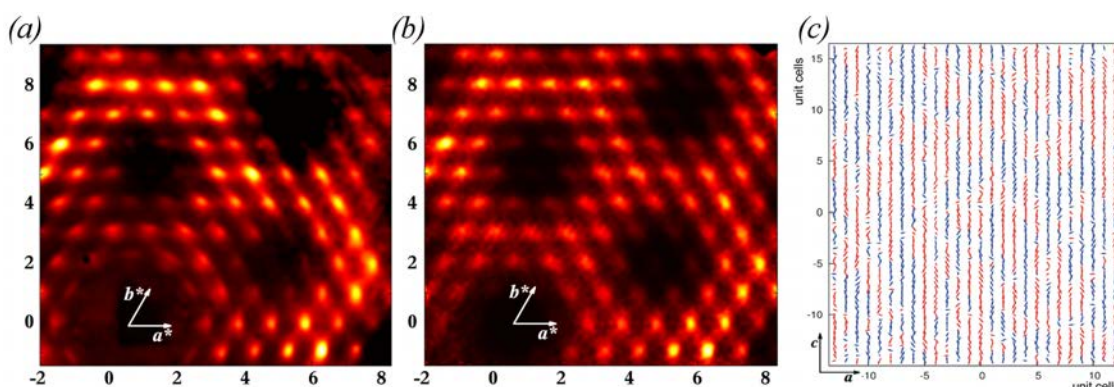


Fig. 3. The results of configurational-bias reverse Monte Carlo simulations: (a) experimental XDS for $hk1.8$ plane, (b) refined XDS, (c) structure of shifts of octahedral chains.

This work was supported by the Polish Ministry of Education and Science from the budget funds for science 2005-2008 as a grant no. 3 T09A 164 28.

References

- [1] M. N. Braud *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2** (1990) 8209.
- [2] T. R. Welberry, B. D. Butler, *J. Appl. Crystallogr.*, **27** (1994) 205.
- [3] T. Proffen, R. B. Neder, *J. Appl. Crystallogr.*, **30** (1997) 171.
- [4] M. Paściak, M. Wołczyr, A. Pietraszko, *Phys. Rev. B.*, *in press*.

DIFFRACTION ANALYSIS OF THE TWO-DIMENSIONAL MODEL STRUCTURES WITH THE SINUSOIDAL MODULATION

G. Urban, J. Warczewski, P. Gusin, Tamara Śliwińska, J. Krok-Kowalski

University of Silesia, Institute of Physics, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice

In this paper the results of the diffraction analysis for the two-dimensional modulated structure are presented with the use of the statistical approach based both on the reference lattice method and on the average elementary lattice cell. With the use of these methods the probability distributions of the atomic positions with respect of the corresponding reference lattices have been obtained. With the use of these distributions in turn the diffraction patterns of the two-dimensional structure have been described in turn in different directions (k_x, k_y) both for the commensurate and incommensurate modulation vectors $\mathbf{q}_x = \mathbf{q}_y$.

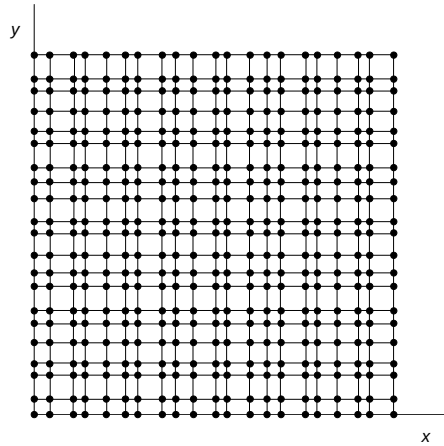
The reference lattice method was created in order to perform the diffraction pattern analysis, particularly for the aperiodic structures [1]. To these structures belong incommensurately modulated structures, two-dimensional quasi-crystal Penrose structures and the Fibonacci chain, the latter representing a one-dimensional quasi-crystal. The reference lattice mentioned above is represented by the infinite lattice of the periodically placed points, whose mutual distance is precisely connected with the wave vector(s) appearing in the diffraction pattern under study. For instance, for the arbitrarily chosen wave vector $\mathbf{k}$ the corresponding wave lattice is characterized by the constant period $\lambda = 2\pi/k$. The Fourier transform of the probability distribution of the atomic positions with respect to the reference lattice gives the envelopes of all the diffraction peaks. For a given modulated structure one can write down for the concrete values of the wave vectors $\mathbf{k}_0$ and $\mathbf{q}_0$ the structure amplitude F in the following way:

$$F(k_0 + q_0) = \sum_{i=1}^N f_n \exp[i(k_0 + q_0) \cdot r_n] = \sum_{i=1}^N f_n \exp(ik_0 u_n + iq_0 v_n)$$

where r_n - position of the real atom in the structure and the set of parameters u_n, v_n presents the shortest distances between the atoms and the corresponding points of the two reference lattices. For the systems with the continuous distribution of the parameters (u, v) the series can be replaced by the corresponding integral. The analyzed two-dimensional structure with the sinusoidal was constructed by the superposition of the two mutually perpendicular one-dimensional modulated structures. The position of an atom in such a structure one can describe by the following formula:

$$\mathbf{r}_{(n,m)} = [na + A_1 \sin(qn)]x + [ma + A_2 \sin(qm)]y$$

Fig. 1 presents a two-dimensional structure with the sinusoidal modulation. Although the diffraction pattern of this structure exhibits the fourfold symmetry axis, the structure itself reveals to be aperiodic. Moreover, one can prove, that the intensity of the diffraction peak in an arbitrary point $I(k_x, k_y)$ presents a product of the intensities taken for every direction (k_x, k_y) separately. Thus $I(k_x, k_y) = I_x(k_x) \cdot I_y(k_y)$.



In order to get the full description of the diffraction pattern of the two-dimensional modulated structure the intensities of the diffraction peaks in the arbitrarily chosen direction (k_x, k_y) have been analyzed. Two approaches were applied. The first one consisted in that the intensities of the diffraction peaks of a two-dimensional modulated structure present the products of the intensities coming from the two one-dimensional modulated structures. The second approach consisted in the calculating the probability distributions for the one-dimensional structures obtained by the projection of the two-dimensional modulated structure onto the direction (k_x, k_y) in which the diffraction patterns are analyzed. As concerns the first approach, the one-dimensional modulated structure has been already earlier analyzed and the corresponding structure amplitude F has been determined [2, 3]. Therefore one can determine the structure factor F^2 for a given direction (k_x, k_y) . The way of the derivation of this structure factor is general and serves both for the commensurately and incommensurately modulated structures.

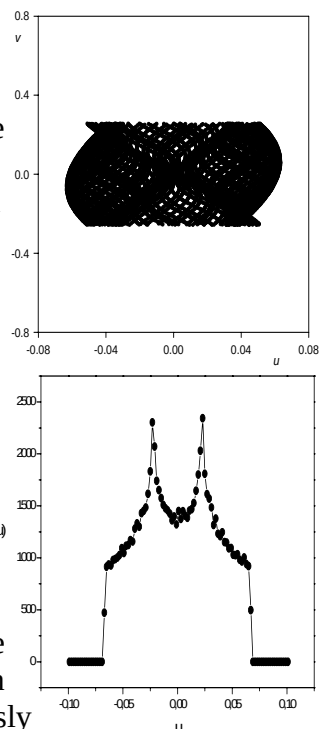
The form of this structure factor is the following:

$$I(k_x, k_y) = I_x(k_x) \cdot I_y(k_y) \rightarrow F^2_{n,m} = \iint P_{k,q}(u, v) \exp[i(nk_x u + m_l q_l v)] du dv$$

The corresponding relations between the coefficients m_l , where $l=\{x,y\}$, correspond to the peak intensities for a chosen direction. Thus for the direction (1,1) one has the following relation between the modulation coefficients $m_x=m_y$. Taking into account the formula for the structure amplitude F , the main peaks appearing in the diffraction pattern correspond to the relation $m_x=m_y=0$, first satellites to $m_x=m_y=1$, second satellites to $m_x=m_y=2$, respectively, etc. On the other hand for the direction one obtains the relation $2m_x=m_y$ and in this case the main peaks correspond to the relation $m_x=m_y=0$, the first satellites to $m_x=1, m_y=2$, the second ones to $m_x=2, m_y=4$, etc.

The second way of analysis consisted in projection of the two-dimensional structure onto the direction, in which one wants to analyze the diffraction pattern, e.g. $\mathbf{k}=(1, 2)$.

The non-periodic one-dimensional structure obtained in this way can also be analyzed with the aid of the statistical methods. The basic vector and the modulation vector for the structure projected onto the selected direction α are in the close relation with the corresponding vectors of the one-dimensional modulated structure. These relationships make it possible to create the reference lattices connected with the new wave vectors $\mathbf{k}_\alpha$ and $\mathbf{q}_\alpha$ and then the calculation of the probability distributions for the projected one-dimensional structure. The probability distributions $P_\alpha(u)$ and $P_\alpha(u, v)$ of the incommensurate structure for the direction of the scattering vector are presented in figure nearby. The Fourier transform of the calculated probability distributions allows us to calculate the structure factor F^2 and then the intensities of all the diffraction peaks from the projected structure, the latter being simultaneously the diffraction peaks of the two-dimensional structure in the direction analyzed by us.



References

1. J. Wolny – *Philosophical Magazine* A 77, No 2 (1998) 395-412
2. J. Wolny – *Acta Cryst.* A 55, (1998) 1014-1018
3. G. Urban, J. Wolny – *Philosophical Magazine*, vol. 84, p. 2905-2917 (2004)

NOWE TECHNIKI RENTGENOWSKIE W BADANIACH STRUKTURY NANOUKŁADÓW WĘGLOWYCH

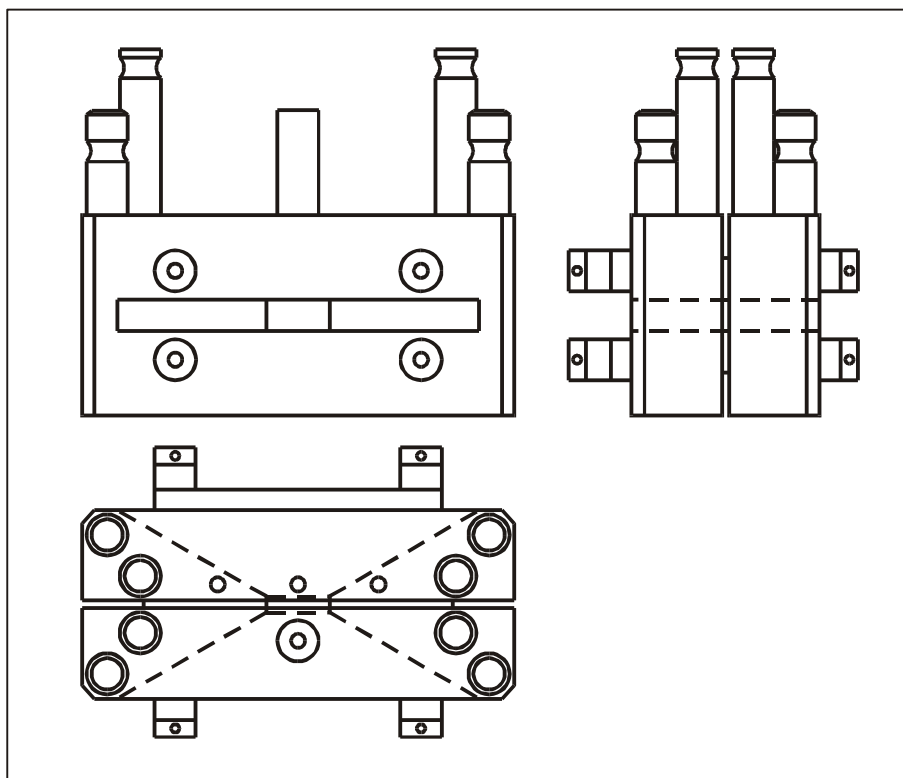
Henryk Drozdowski

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

Do rentgenowskich badań strukturalnych nanoukładów węglowych: $ACF + H_2O$, $ACF + C_6H_5NO_2$, $ACF + CCl_4$ (gdzie ACF – aktywowane włókna węglowe) zaprojektowano oraz skonstruowano w naszym Instytucie szereg specjalnych termostatowanych kuwet [1-3]. Dla takich układów możliwe było badanie procesów topnienia i krzepnięcia z uwzględnieniem przejść faza krystaliczna–faza heksatyczna oraz faza heksatyczna–ciecz. W celu uzyskania ściśle monochromatycznego promieniowania – do badań wyżej wymienionych nanoukładów węglowych – opracowano i zbudowano uniwersalne rentgenowskie monochromatory odbiciowe z płaskim kryształem grafitowym (002).

Na rysunku 1 pokazano schematycznie przekroje takiej kuwety zastosowanej do rentgenowskiej analizy nanoukładów węglowych. Ta podwójnie termostatowana kuweta składa się z dwóch prostokątnych mosiężnych bloków z wyciętymi prostokątnymi okienkami. W blokach znajdowały się podwójne kanały umożliwiające wydajny przepływ termostatującej cieczy. W jednym bloku znajdował się kanał służący do napełniania komory badanym układem amorficznym (lub badaną cieczą) i kanał odpowietrzający. W drugim bloku wywiercony był kanał do termopary. Między tymi blokami umieszczono wkładkę dystansową z wyciętym okienkiem i rowkami do napełniania i odpowietrzania. Taka konstrukcja kuwety umożliwiała jej łatwe napełnianie, justowanie w uchwycie goniometrycznym i termostatowanie. Badany układ molekularny umieszczono w mosiężnej termostatowanej kuwecie, zamkniętej obustronnie dwiema cienkimi ($0,01 \div 0,025$ mm) foliami lub okienkami sporządzonymi z cienkiej warstwy miki ($0,01 \div 0,005$ mm). Kuwetę połączono z ultratermostatem przepływowym $U-10$. Pomiary temperatury kontrolowano termoparą różnicową miedz-konstantan i czułym galwanometrem zwierciadłowym $GL-1$. Temperaturę układu amorficznego (cieczy) w kuwecie kontrolowano również w trakcie pomiarów czujnikiem firmy Testoterm GmbH & Co Lenzkirch z dokładnością $\Delta T = \pm 0,1$ K.

Stosując analizę Fouriera do rozkładu natężenia rentgenowskiego promieniowania rozproszonego w analizowanych nanoukładach, można dla każdego z nich znaleźć przybliżony model jego struktury [4].



Rys. 1. Termostatowana (295–395 K) podwójnie kuweta użyta do pomiarów rozkładów kątowych rentgenowskiego natężenia promieniowania rozproszonego [3]

Literatura

- [1] H. Drozdowski, *Modele cieczy a rentgenowska analiza strukturalna*, Wyd. Nauk. UAM, Poznań 2004.
- [2] Z. Bochyński, L. Dejneka, H. Drozdowski, *J. Mol. Struct.*, **524**, 227–232 (2000).
- [3] H. Drozdowski, *J. Mol. Liq.*, **122** (2), 32–37 (2005).
- [4] M. Kempański, M. Śliwińska-Bartkowiak, W. Kempański, H. Drozdowski, *Interactions in the system of molecules adsorbed in activated carbon fibers*, Carbon for Energy Storage and Environment Protection CESEP'07, 2–6 September 2007, Kraków, Poland.

PRZEMIANA *bcc-fcc* W POWŁOKACH FeCrNi**Barbara Kucharska***Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska,
Armii Krajowej 19, Częstochowa 42-200*

Powłoki ze stali odpornych na korozję cechuje większa odporność na utlenianie, korozję i erozję w stosunku do stali o tym samym składzie chemicznym. Na powłoki stosuje się najnowsze gatunki stali austenitycznych, do których należy stal AISI 310S. W warunkach normalnych stale te posiadają strukturę austenityczną wynikającą ze stabilizującego wpływu zawartego w nich Ni. Jednakże w trakcie osadzania powłok z tych stali metodami PVD, takimi jak magnetronowe rozpylanie, w powłokach mogą się tworzyć metastabilne fazy o strukturze bcc mimo, że ilość niklu jest stosunkowo duża i wynosi nawet 25% [1-4].

W pracy przedstawiono badania powłoki osadzonych metodą magnetronowego rozpylania z austenitycznej stali chromowo-niklowej AISI 310S (25%Cr/20%Ni), również z dodatkami Al (4%) i Ir (0,3%). Powłoki po osadzeniu posiadają strukturę typu bcc. W badaniach własnych stwierdzono, że struktura ta jest niestabilna i ulega przemianie w fazę fcc [5,6].

Wykonano rentgenowskie pomiary dyfraktometryczne: in situ w zakresie temperatur $t_{\text{otocz.}} \pm 250^{\circ}\text{C}$ oraz po 15min wygrzaniu w temperaturach wyższych. Stwierdzono, że w niższym zakresie temperatur przemiana bcc-fcc ma charakter odwracalny, a na stopień przemiany wpływ wywiera zarówno czas wygrzewania i temperatura. Trwałe efekty przemiany pojawiają się przy temperaturze $\sim 600^{\circ}\text{C}$.

Literatura

- [1] P.J.Grundy, J.M.Marsh, *J.Mater. Science–Letters*, **13** (1978) 677
- [2] Z.Liu, G.Wang, W.Gao, *Mater. Characterization*, **54** (2005) 466
- [3] M.J.Godbole, A.J.Pedraza, L.F.Allard, G.Geese, *J. Mater. Science*, **27** (1992) 5585
- [4] X.Zhang, A.Misra, R.K.Schulze, C.J.Wetteland, H.Wang, M.Nastasi, *J.Mater.Res.*, **19**, No.6, Jun (2004) 1696
- [5] B.Kucharska, B.Wendler, M.Danielewski, *Inż. Materiałowa*, **3**(151) (2006) 463
- [6] B.Kucharska, *Mater. Science–Poland*, **26**, No.1 (2008) 181

SESJA NAUKOWA
POLSKIEGO TOWARZYSTWA
KRYSTALOGRAFICZNEGO

S-1

NAUCZANIE KRYSTALOGRAFII NA CHEMICZNYCH STUDIACH DWUSTOPNIOWYCH

Tadeusz Lis, Katarzyna Ślepokura

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

Pytania poddane dyskusji:

1. Czy konieczne (pożądane, możliwe) jest nauczanie krystalochemii na studiach licencjackich?
2. Jakie minima programowe powinny obowiązywać na studiach II stopnia?
3. Jaki powinien być rodzaj zajęć i wymiar godzinowy (wykład, seminarium, laboratorium)?

NAUCZANIE KRYSTALOGRAFII NA UNIWERSYTECIE MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ W LUBLINIE

Anna Kozioł

Zakład Krystalografii, Wydział Chemii UMCS

Zakład Krystalografii wywodzi się z jednej z pierwszych czterech katedr chemicznych powstałych na UMCS – Katedry Mineralogii i Petrografii; Katedra istniała w latach 1945 – 1957. Następnie, w wyniku zmian programu studiów chemicznych, nazwa jednostki została zmieniona na Katedrę Mineralogii i Krystalografii (1957–1970). Z kolei w roku 1970 ta Katedra przekształciła się w Pracownię Krystalografii, a potem w Zakład Krystalografii.

Zajęcia dydaktyczne w tych jednostkach podporządkowane były aktualnym programom studiów, ustalonym centralnie przez ministerstwa. W latach 1946 – 1951 prowadzono wykłady i ćwiczenia z mineralogii i krystalografii dla studentów chemii, petrografii – dla studentów geografii oraz krystalografii i optyki kryształów – dla studentów fizyki. Od roku 1951 prowadzony był też kurs krystalografii i krystalochemii dla chemików. W latach 1957 – 1970 kierownikiem Katedry był prof. Tadeusz Penkala (dojeżdżający na zajęcia z Warszawy), autor podręczników, których rozdziały dotyczące podstaw krystalochemii i krystalofizyki są nadal godne polecenia.

Po zmianie struktury uczelni, od kiedy krystalografowie weszli w skład Wydziału Mat-Fiz-Chem, program nauczania był przeznaczony tylko dla studentów chemii. W wymiarze po 45 godzin wykładu i ćwiczeń studiowano krystalografię geometryczną, krystalochemię i podstawy rentgenowskich metod badania struktury ciała stałego (proszków). Dzięki wyczuciu potrzeby uwspółcześnienia tego programu przez doc. Annę Barciką (ówczesną kierownik Pracowni Krystalografii) i jej pomocy, od roku 1980 rozpoczęłam modyfikację merytoryczną treści oraz przygotowanie niezbędnych pomocy do nauki krystalografii. Wzorcem był realizowany w Zakładzie Krystalografii UAM przez prof. Zofię Kosturkiewicz program, spełniający zalecenia komisji dydaktycznej International Union of Crystallography i Komitetu Krystalografii PAN. Wtedy też została wprowadzona międzynarodowa symbolika grup punktowych, przestrzennych i granicznych, konstrukcja i wykorzystanie pojęcia sieci odwrotnej oraz interpretacja chemiczna danych strukturalnych. W ten sposób absolwenci Wydziału Chemii UMCS dopiero od końca lat 80-tych nie powinni kojarzyć krystalografii jako nauki o ‘klockach’ morfologicznych.

Aktualnie w Zakładzie od prawie dziesięciu lat prowadzone są następujące zajęcia:

	<i>specjalność</i>	<i>przedmiot</i>	<i>wykl. (h)</i>	<i>ćwicz. (h)</i>
1.	chemia mgr. (II rok)	krystalografia	30	45
		<i>przedm. specjal. /fakultet</i>		
2.	–”– (IV rok)	(rentg. strukturalna i stosowana)	30	150
3.	–”– (IV rok)	(chemia strukturalna)	30	30
4.	ch. środków bioakt. mgr. (II rok)	krystalografia	15	15
5.	–”– (IV rok)	krystalochemia org.	30	30
6.	chemia informatyczna lic. (III r)	krystalografia	15	30
7.	–”– (III r)	zast. oprogram. chem.	15	30 +8

S-2

Niestety ustalony przez wydział program nauczania w specjalności ochrona środowiska nie przewiduje ani zajęć z rentgenografii stosowanej, ani tym bardziej – krystalografii białek.

Spośród przedstawionej wcześniej oferty przedmiotów, pełne informacje o podstawach krystalografii, metodyce badań rentgenowskich oraz zastosowaniach danych strukturalnych do badań stereochemii cząsteczek i oddziaływań międzycząsteczkowych, może uzyskać tylko taki student, który zaliczy przedmioty **1 + 2 + 3**. W praktyce oznacza to, że jest on magistrantem w Zakładzie Krystalografii.

Planowany wymiar zajęć na wprowadzanych studiach chemicznych dwustopniowych jest następujący:

1a.	chemia I st. (5 sem)	wstęp do krystalografii	15 w	15 ćw
2a.	chemia II st. (1 sem)	krystalografia	15 w	30 ćw
		<i>przedm. specjal. /fakultet</i>		
3a.	–”– (2 sem)	(rentg. strukturalna i stosowana)	150	
4a.	–”– (2 sem)	(chemia strukturalna)	30 w	30 w

W porównaniu z poprzednim programem studiów, obowiązkowy wymiar zajęć z krystalografii (**1a + 2a**) nie ulega zmianie, jednak nie jest to unowocześnienie edukacji. Niewiele osób będzie miało możliwość zapoznania się z metodyką badań (rentgeno-grafią – **3a**), a sama interpretacja wyników badań strukturalnych w ramach przedmiotu fakultatywnego **4a**, może stwarzać pozory korzystania z wiedzy ‘objawionej’.

S-3

PRZEDMIOTY O TEMATYCE KRYSTALOGRAFICZNEJ DLA STUDENTÓW KIERUNKÓW CHEMICZNYCH NA UNIWERSYTECIE IM. ADAMA MICKIEWICZA

Maria Gdaniec

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań

S-4

NAUCZANIE KRYSTALOGRAFII NA UNIWERSYTECIE JAGIELLOŃSKIM: W CZORAJ, DZIŚ I JUTRO

Katarzyna Stadnicka

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków

TYPY SIECI BRAVAIS'GO W DYDAKTYCE KRYSTALOGRAFII

Andrzej Olech

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

Studiując podstawy krystalografii geometrycznej, już na wstępie dochodzimy m. in. do zagadnienia klasyfikacji sieci przestrzennych, tej, której istotę stanowi podział na 14 typów sieci Bravais'go. To matematyczne twierdzenie jest ważnym lematem na drodze do zrozumienia pojęcia grup przestrzennych.

Z dydaktycznego punktu widzenia pojawia się tu pewna trudność, a mianowicie brakuje, bez wyjątku, w podręcznikach krystalografii przejrzystej, a przy tym w miarę prostej i zarazem ścisłej, definicji pojęcia klas Bravais'go. Zamiast tego spotykamy powszechnie sławną metodę rodem ze staropolskiej encyklopedii („Koń – jaki jest – każdy widzi”) [1]. Typowo znajdujemy bowiem w podręcznikach krystalografii (zarówno rodzimych jak i obcych) rozdział pod nieścisłym tytułem „Sieci Bravais'go”, w którym obowiązkowo pojawia się rysunek 14 komórek elementarnych, stanowiących przykłady reprezentujące sieci przestrzenne, będące przedstawicielami każdej z 14 możliwych klas Bravais'go. A przecież tabela tego typu, to nic innego, jak tylko zapis przyjętej tu konwencji (czyli arbitralnej umowy) co do sposobu ujednoznacznienia wyboru komórki elementarnej w każdej z 14 omawianych klas sieci. Oczywiście konwencja ta ma mocne podstawy: z jednej strony symetrię sieci, a z drugiej wygodę krystalograficznego opisu. Ale to nie ułatwia początkującym adeptom krystalografii zrozumienia samego pojęcia klasy Bravais'go.

Typy sieci Bravais'go można wyprowadzić na drodze czysto geometrycznej (tak jak zrobił to A. Bravais), albo alternatywnie, definiując tzw. procedurę centrowania, czy wreszcie na sposób czysto algebraiczny (patrz opis i odsyłacze do literatury np. w [2]). Niestety, żaden z tych sposobów nie nadaje się do wstępnego (i zazwyczaj szczupłego godzinowo) kursu krystalografii. Ścisłą definicję typów sieci Bravais'go i powiązanych z nimi *gromad* Bravais'go (Bravais flocks) znajdujemy w [2], w wydaniach począwszy od lat 80-tych. Typy sieci Bravais'go, jak i inne taksomy stosowane we współczesnej terminologii krystalograficznej, są konsekwentnie wyprowadzane tam 'od dołu', tzn. od pojęcia struktur kryształów i 230 (typów) grup przestrzennych. Sposób ten nie rozwiązuje więc przedstawionego powyżej dydaktycznego problemu, gdyż zazwyczaj wprowadzenie takich pojęć, jak sieć przestrzenna (crystal lattice), symetria punktowa i klasy krystalograficzne oraz (typy) sieci Bravais'go poprzedza wykład (typów) grup przestrzennych.

W referacie proponuję dydaktyczne rozwiązanie zastępcze, które moim zdaniem ma pewne zalety i już od wielu lat jest przez nas z powodzeniem wykorzystywane w ramach wstępnego kursu tego przedmiotu.

Literatura

- [1] Ks. Benedykt Chmielowski, „*Nowe Ateny Albo Akademia Wszelkiej Sciencyi Pełna...*”, wyd. I, 1745-46, wyd. II uzup. 1754-1764.
- [2] Th. Hahn (ed.), *International Tables for Crystallography*, Vol. A, Dordrecht / Boston, 1983 i wyd. następne.

PLAKATY – SESJA A
POSTERS – SESSION A

SUBATOMIC RESOLUTION STRUCTURE OF A CYANOBACTERIAL CYTOCHROME C_6

**Wojciech Bialek¹, Szymon Krzywda^{2,3}, Mariusz Jaskólski^{2,3}
and Andrzej Szczepaniak¹**

¹*Department of Biophysics, Faculty of Biotechnology, University of Wrocław, Poland*

²*Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish
Academy of Sciences, Poznań, Poland*

³*Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University,
Poznań, Poland*

During oxygenic photosynthesis cytochrome c_6 (PetJ1) functions as a mobile electron carriers between two large membrane complexes – cytochrome b_6f and photosystem I. Here we present subatomic structure of cytochrome c_6 from the mesophilic cyanobacterium *Synechococcus* sp. PCC 7002. The protein was reduced during crystallization by addition of sodium dithionite. The crystal, containing one molecule per asymmetric unit, belongs to the monoclinic $P2_1$ space group with unit-cell dimensions $a = 31.880 \text{ \AA}$, $b = 27.699 \text{ \AA}$, $c = 44.095 \text{ \AA}$, $\beta = 101.07^\circ$. The structure determined at $0.87 \text{ \AA}$ was solved by the molecular-replacement and the overall fold was found to be similar to that of other class I c -type cytochromes. However, unlike other cytochromes c_6 , sequence analysis showed a unique insertion of 7 amino acid residues (K44DGSKSL50) in this cytochrome c_6 . The questions of whether the insertion plays any biological functions are under investigation. The structure of cytochrome presented here is not only the most precise of currently known cytochrome c_6 structures but also of a heme protein available to date.

ELECTROSTATIC INTERACTIONS OF SELECTED WATERS IN THE ACTIVE SITE OF INFLUENZA NEURAMINIDASE – INHIBITOR COMPLEXES

Katarzyna N. Jarzemska,¹ Paulina M. Dominiak,¹ Philip Coppens²

¹*Department of Chemistry, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101,
02-089, Warsaw, POLAND*

²*Department of Chemistry, State University of New York at Buffalo,
Buffalo, NY 14260-3000, USA*

Although electrostatic interactions contribute only to a portion of interaction energies between macromolecules, unlike dispersion forces, they are highly directional and therefore, determine the nature of molecular packing in crystals and in biological complexes, and contribute significantly to differences in inhibition strength among related enzyme inhibitors. In the reported study selected complexes of Influenza-neuraminidases with inhibitor molecules (sialic acid derivatives) have been analysed using charge densities from the UBDB transferable aspherical-atom databank[1]. Special attention has been paid to the role of water molecules.

In interaction energy calculations it is difficult to take into account water molecules. However, water molecules existing in the crystallographic structure, particularly the crucial ones, which are situated in the active site of enzyme, may significantly affect interaction energy in the complex. Calculations for complexes of type N9 neuraminidase with ZMR, SIA, DAN and 4AM were carried out. Three types of water molecules (W3, W4, W5) most frequently mentioned in literature have been chosen. The water energetic effect was found to be significant, and therefore, these interactions cannot be neglected. The total energetic effect, when displacing water molecules from the complexes, was also calculated. On transforming complex SIA:N9 into ZMR:N9 the gain was found to be 158 kJ/mol. The similar situation occurs when changing DAN:N9 to a zanamivir (ZMR) equivalent. This results in a gain of about 269 kJ/mol for the ZMR:N9 complex. This suggests that the zanamivir not only interacts stronger with the protein than both other inhibitors do, but also, that this interaction is strong enough to outweigh the energy loss resulting from water dissociation. Therefore, the ZMR:N9 complex is the most stable one, which is confirmed by its outstanding inhibiting properties. These calculations, however, still do not explain the stability of ZMR:N9 versus 4AM:N9. In the latter case other effects may be decisive, e.g. the entropic factor. The interaction image that was obtained is static, and shows the water energetic contribution to the already created/existing complex.

Literature

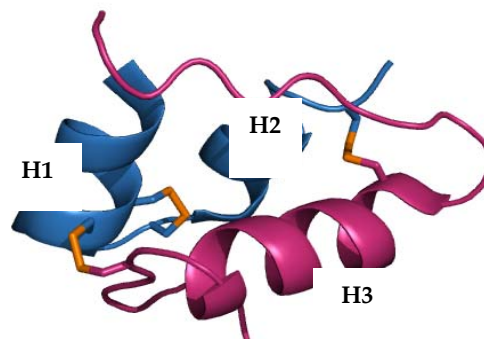
- [1] P. M. Dominiak, A. Volkov, X. Li, M. Messerschmidt, P. Coppens, *J. Chem. Theory Comput.*, **3**, (2007) 232-247.

WPLYW WYSOKIEGO CIŚNIENIA HYDROSTATYCZNEGO NA STRUKTURĘ KRYSTALICZNĄ INSULINY WOŁOWEJ

Joanna Loch, Maria Myśliwy, Krzysztof Lewiński

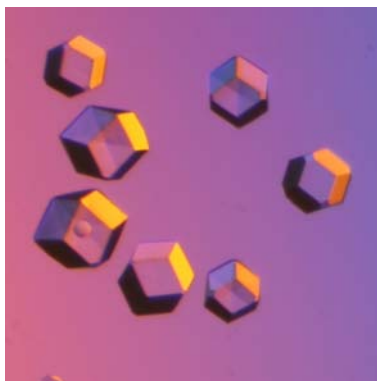
*Zespół Krystalochemii Białek, Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki, Wydział Chemii,
Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków*

Wysokie ciśnienie hydrostatyczne jest jednym z czynników, który obok wysokiej temperatury i wybranych substancji chemicznych, może powodować denaturację białek. Zmiany w przestrzennej budowie cząsteczki wywołane działaniem wysokiego ciśnienia zwykle bada się dla białek w roztworze, jednak obecnie coraz większą popularność zyskują wysokociśnieniowe badania strukturalne prowadzone dla białek w fazie stałej. Wysokie ciśnienie jest czynnikiem, który indukuje proces rozfałdowywania białek, a ponadto może stabilizować pośrednie stany konformacyjne cząsteczek w strukturze krystalicznej [1]. Uzyskanie informacji na temat struktury częściowo rozwiniętych cząsteczek jest szczególnie istotne podczas badania mechanizmów rządzących rozfałdowywaniem białek. Ich poznanie może wyjaśnić przebieg wielu procesów leżących u podstaw chorób molekularnych, w tym mechanizmów prowadzących do formowania włókien amyloidowych. Tworzenie amyloidów, można stosunkowo łatwo badać z użyciem białek modelowych. Takim białkiem jest wołowa insulina.



Rysunek 1. Struktura insuliny wołowej. H1, H2 α -helisy łańcucha A, H3 α -helisa łańcucha B.

Insulina to małe białko, zbudowane z dwóch łańcuchów A i B, zawierających łącznie 51 aminokwasów (Rysunek 1). W określonych warunkach *in vitro*: niskie pH, wysoka temperatura lub wysokie ciśnienie może tworzyć włókna amyloidowe o strukturze przypominającej włókna odkładane w ludzkich tkankach [2 - 4].



Rysunek 2. Kryształy insuliny wołowej (I_{2,3})

Kubiczne kryształy insuliny (grupa przestrzenna I_{2,3}) (Rysunek 2) poddawano działaniu wysokiego ciśnienia wytwarzanego w komorze typu DAC (*Diamond Anvil Cell*). Pomiary dyfraktometryczne wykonano na dyfraktometrze Nonius KappaCCD, z użyciem promieniowania MoK α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, 55 kV, 30 mA). Struktury rozwiązano metodą podstawienia molekularnego.

Analiza strukturalna była oparta na porównaniu struktur insuliny wyznaczonych pod ciśnieniem atmosferycznym i w warunkach wysokiego ciśnienia. Zaobserwowano, że dla struktur wyznaczonych pod ciśnieniem 100 MPa i 200 MPa parametry sieciowe, a także objętość komórki

elementarnej uległy zmniejszeniu w stosunku do struktur wyznaczonych w ciśnieniu atmosferycznym. Dla cząsteczek białek, których strukturę wyznaczono w 100 MPa i 200 MPa zlokalizowano w procesie udokładniania mniejszą liczbę cząsteczek wody niż dla struktur wyznaczonych w ciśnieniu atmosferycznym. W cząsteczkach insuliny poddanych działaniu wysokiego ciśnienia zaobserwowano obniżenie wartości parametrów przemieszczenia (B) dla rejonu odpowiadającego α -helisie łańcucha B w stosunku do struktur wyznaczonych w ciśnieniu atmosferycznym. Analiza strukturalna wykazała także, że w wysokociśnieniowych strukturach insuliny parametry takie jak powierzchnia, powierzchnia dostępna dla rozpuszczalnika i objętość cząsteczki nie ulegają znaczącym zmianom w porównaniu do tych samych wielkości obliczonych dla cząsteczek, których strukturę wyznaczono pod ciśnieniem atmosferycznym. Wysokie ciśnienie jest natomiast czynnikiem, który wpływa na upakowanie atomów w cząsteczce białka. Dla struktur insuliny wyznaczonych pod ciśnieniem 100 i 200 MPa zaobserwowano proporcjonalny do ciśnienia wzrost liczby kontaktów w odległości mniejszej niż 4 Å. Nałożenie atomów C α struktur insuliny wyznaczonych pod wysokim i atmosferycznym ciśnieniem wykazało, że przebieg łańcuchów głównych obu białek jest prawie identyczny (dla struktury w 100 MPa RMS = 0,255 Å, dla struktury w 200 MPa RMS = 0,196 Å). Analiza różnicowych macierzy odległości (DDM) wykazała jednak, że pod działaniem wysokiego ciśnienia cząsteczka insuliny dzieli się na fragmenty, które przesuwają się względem siebie. Obszary te obejmują w cząsteczce głównie helisy α . Zaobserwowane zmiany mogą być interpretowane jako pierwsze etapy przemian prowadzących do rozfałdowywania białka.

Praca częściowo finansowana z grantu MNiSW Nr N20412532/3170

Literatura

- [1] E. Girard, R. Kahn, M. Mezouar, A. Dhaussy, T. Lin, J.E. Johnson, R. Fourme, *Biophys J.* **88** (2005) 3562–3571.
- [2] J.L. Whittingham, D.J. Scott, K. Chance, A. Wilson, J. Finch, J. Brange, G.G. Dodson, *J. Mol. Biol.* **318** (2002) 479–490.
- [3] A. Arrora, C. Ha, C. B. Park, *Prot. Sci.* **13** (2004) 2429–2436.
- [4] R. Jansen, S. Grudzielanek, W. Dzwolak, R. Winter, *J. Mol. Biol.* **338** (2004) 203–206.

EXPERIMENTAL CHARGE DENSITY STUDIES AND TOPOLOGICAL ANALYSIS OF BIOLOGICALLY ACTIVE CHROMONE

**Magdalena Malecka^a, Lilianna Chęcińska^a, Wolfgang Morgenroth^b,
Sławomir J. Grabowski^a**

^a *Department of Crystallography and Crystal Chemistry, University of Lodz,
Pomorska 149/153, 90-236 Lodz, Poland,*

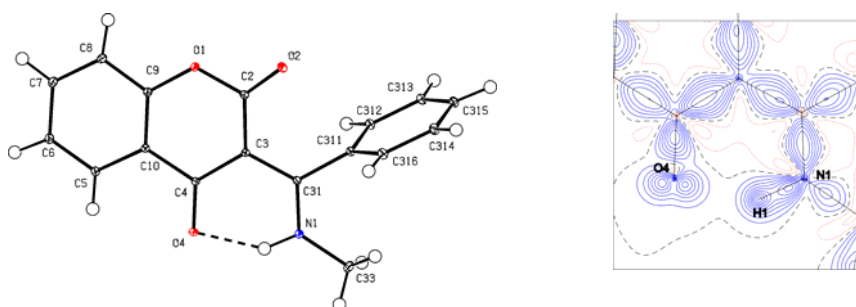
^b *HASYLAB/DESY, Notkestr. 85, 22 603 Hamburg, Germany*

Topological analysis of charge density distribution provides topological parameters of noncovalent intra- and intermolecular interactions and therefore leads to deeper insight into the strength of these interactions. In our work we focus on intramolecular hydrogen bond, classified as resonance assisted hydrogen bond (RAHB) [1] observed in the crystal structure of biologically active chromone derivatives (Fig.).

A high-resolution data set with synchrotron radiation was collected at beamline D3 at Hasylab/DESY using He gas stream cooling device for a measurement at 10K. The data have been collected on MAR165–CCD area detector. The XDS software was applied for integration of the images [2]. Spherical refinement was performed with SHELXL [3] and the obtained model was used as the input for aspherical atom multipole formalism [4] using the XD package program [5]. Results of model densities were analyzed quantitatively in terms of AIM theory [6] (Fig.).

The single point density functional calculations were done based on the experimental geometry with the basis set B3LYP (6-311++G**).

For intramolecular N-H...O hydrogen bond values of electron density $\rho(r)$ at bond critical point and its Laplacian $\nabla^2(\rho)$ have been compared between the experiment and the theory.



Literatura

- [1] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, J. Am. Chem. Soc. (1994) 116, 909.
- [2] W. Kabsch, J. Appl. Crystallogr. (1993) 26, 795.
- [3] G.M. Sheldrick, SHELXS97 and SHELXL97 (1997) University of Göttingen, Germany.
- [4] N. K. Hansen, P. Coppens, Acta Cryst. (1978) A34, 909.
- [5] T. Koritskansky, R. P. Mallison, A. Volkov, P. Macchi, C. Gatti, T. Richter, L. J. Farrugia, XD2006- (2007) Ver. 5.33.
- [6] R.F.W. Bader, Atoms in Molecules. A Quantum Theory, Oxford University Press, New York, 1990.

MUTAGENESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF A RUBISCO CHAPERONE FROM A THERMOPHILIC CYANOBACTERIUM

Mirosław Tarnawski¹, Szymon Krzywda³, Mariusz Jaskólski^{2,3}
and Andrzej Szczepaniak¹

¹*Department of Biophysics, Faculty of Biotechnology, University of Wrocław,
Przybyszewskiego 63/77, 51-148 Wrocław, Poland*

²*Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish
Academy of Sciences, Noskowskiego 12/14, 60-704 Poznań, Poland*

³*Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University,
Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland*

In some cyanobacteria, the genes for the large and small RuBisCO subunits are separated by an insertion of a gene for RbcX protein. RbcX is a RuBisCO chaperone, it assists RuBisCO folding and assembly by binding to the C-terminus of partially unfolded RbcL subunits before they assembly with RbcS into the native L₈S₈ complex. Here, we report the crystal structure of RbcX from thermophilic cyanobacterium *Thermosynechococcus elongatus* BP-1. To obtain this new RbcX structure it was necessary to mutate unusual Cys103 residue to alanine or arginine, to prevent cysteine oxidation mediated aggregation. Four crystal forms were obtained (A-1, A-2, R-1, R-2). Crystal A-1, containing two molecules per asymmetric unit, belongs to the orthorhombic space group *P*212121, with unit-cell dimensions $a = 45.96$, $b = 67.86$, $c = 94.81$ Å. The structure was determined at 1.96 Å and solved by molecular replacement. The overall fold was found to be similar to that of previously reported RbcX structures.

$N^{(+)}-H\cdots S^{(-)}$ HYDROGEN BONDS AND PROTON TRANSFER IN 2,2',4,4'-TETRAMETHYLPYPERIDINIUM PENTACHLOROBENZENETHIOLATE

Natalia Piwowarska and Katarzyna Baranowska

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Gdańsk University of Technology, 11/12 G. Narutowicza St., 80952 - PL Gdańsk, Poland

Hydrogen bonding of the $N-H\cdots S$ type has recently focused chemists' attention because it is one of the factors determining structures of sulfur-containing molecules. The examples of charge-assisted bonds between anionic sulfur atoms and hydrogens linked to positively charged nitrogen atoms $-(^{+})NH\cdots S^{(-)}$ can be found in [1-2]. This type of intermolecular bonding is of interest for crystal engineers and structural chemists and can also have some biological importance in self-organization of biomolecules.

We report here X-ray structure of secondary ammonium salt of pentachlorobenzenethiol.

The asymmetric unit of (I) consists of one pentachlorobenzenethiolate anion and one 2,2',4,4'-tetramethylpyperidinium cation. The ammonium thiolate comprise a dimer $[C_6Cl_5S^{(-)} H_2N^{(+)}C_5H_6Me_4]_2$ (Fig. 1) in which four charge-assisted $^{(+)}N-H\cdots S^{(-)}$ hydrogen bonds form a stable core. This pattern of eight-membered ring with four donors and two acceptors is known as $R_4^2(8)$ in the graph theory [3]. The dimers of (I) pack in crystal as separate units bound together only by van der Waals forces (Fig. 2). Similar (thiol-amine)₂ ring formation has been observed in other ammonium salts [4]. The $N\cdots S$ distances in (I) lie in the range 3.2262(15)-3.3009(16) Å.

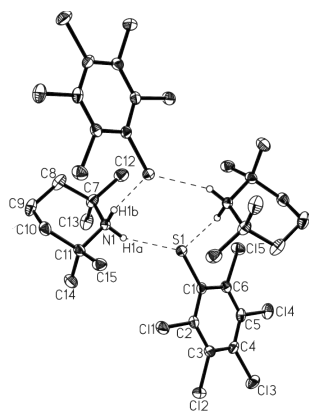


Fig. 1 Molecular structure of $C_6Cl_5S^{(-)} H_2N^{(+)}C_5H_6Me_4$ with the labeling scheme.

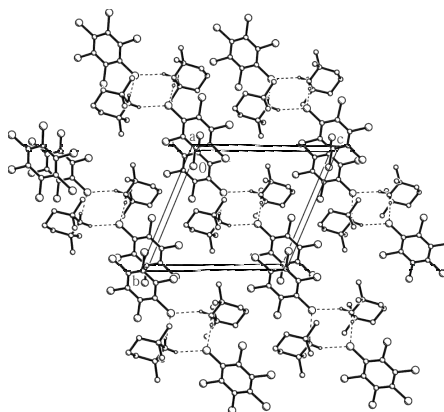


Fig. 2 Packing diagram for (I). View direction is parallel to the crystallographic a axis.

Literatura

- [1] K. Baranowska, J. Chojnacki, M. Gosiewska, W. Wojnowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **632** (2006), 1086
- [2] K. Baranowska, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **63** (2008) 2653.
- [3] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **23** (1990) 120.
- [4] K. Baranowska, J. Chojnacki, A. Konitz, W. Wojnowski, B. Becker, *Polyhedron*, **25** (2006) 1555.

TWO ISOMORPHIC Zn(II)/Co(II) COMPLEXES WITH TRI-*TERT*-BUTOXYSILANETHIOL AND HISTAMINE

Anna Dołęga, Katarzyna Baranowska, Agnieszka Pladzyk, Katarzyna Majcher

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Gdańsk University of
Technology, 11/12 G. Narutowicz St., 80952 - PL Gdańsk, Poland
e-mail: ania@chem.pg.gda.pl

Structural and spectroscopic studies on transition metal tri-*tert*-butoxysilanethio-
lates have been undertaken to provide a source of reference data for cysteine-ligated
metal centers in proteins [1-4]. Unfortunately, ^{113}Cd NMR studies revealed low stability
of these complexes in solution [2]. Histamine, the imidazole ligand with additional,
potentially chelating amine group, has been applied to stabilize the heteroleptic complex
in solution. Crystal structures of Co(II) and Zn(II) complexes with tri-*tert*-
butoxysilanethiol and histamine have been determined.

The compounds (2-(4-imidazolyl)ethylamine- $\kappa^2 N^1, N^3$)bis(tri-*tert*-butoxysilane-
thiolato)M(II), M= Zn, Co (**1**), are isomorphous. Similar to complexes already described
[5,6], histamine acts as a bidentate ligand forming a six-membered ring including the
metal ion. The central $\text{Zn}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{II}}$ atoms are surrounded by two S from tri-*tert*-butoxy-
silanethiolate and two N from chelating histamine ligand in a distorted tetrahedral
geometry with two intramolecular $\text{NH}\cdots\text{O}$ hydrogen-bonding interactions between the
histamine NH_2 groups and *tert*-butoxy O atoms (Fig.1). Centrosymmetrically related
molecules of the complex are joined into dimers via two intermolecular, proton-
bifurcated $\text{NH}\cdots(\text{S},\text{O})$ hydrogen bonds. Planes of imidazole rings are parallel but there
are no stacking interactions, because of the inter-ring distance (Fig. 2)

Both complexes are the first, structurally characterized complexes of histamine
with zinc(II) and cobalt(II).

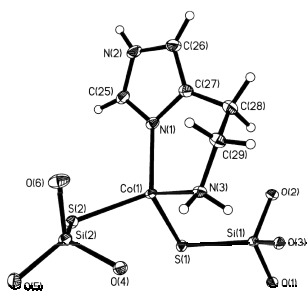


Fig. 1. (2-(4-imidazolyl)ethylamine- $\kappa^2 N^1, N^3$)bis(tri-*tert*-butoxysilane-
thiolato)Co(II) (**1**) with *t*Bu groups omitted.

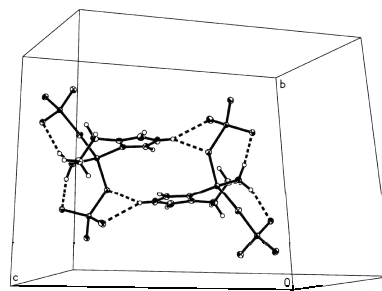


Fig. 2. Crystal packing of (**1**) with
*t*Bu groups omitted.

Literatura

- [1] B.Becker, A.Pladzyk, A.Konitz, W.Wojnowski, *Appl. Organomet. Chem.* **16** (2002) 517
- [2] A.Dołęga, K.Baranowska, J.Gajda, S.Każmierski, M.J.Potrzebowski, *Inorg. Chim. Acta* **360** (2007) 2973
- [3] A.Kropidłowska, J.Chojnacki, B.Becker, *J. Inorg. Biochem.* **101** (2007) 578
- [4] A.Dołęga, A.Pladzyk, K.Baranowska, M.Wieczerek, *Inorg. Chem. Commun.* **11** (2008) 847
- [5] A.Wojtczak, Z.Kosturkiewicz, A.Surdykowski, *Acta Cryst.* **C46** (1990) 578
- [6] P.Garnuszek, J.K.Maurin, J.Witowska-Jarosz, B.Ptasiewicz-Bąk, *Inorg. Chim. Acta* **338** (2002) 119

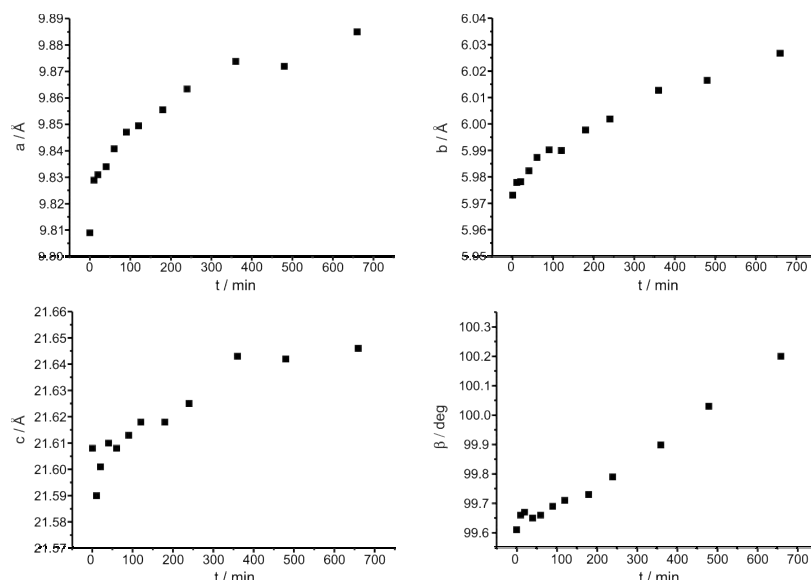
Presented results are a part of a manuscript sent to Acta Crystallographica C

MONITOROWANIE ZMIAN STRUKTURALNYCH ZACHODZĄCYCH W KRYSZTALE KWASU 3-BENZOILOBICYKLO[2.2.1]HEPTANO-2- KARBOKSYLOWEGO

Julia Bąkowicz, Ilona Turowska-Tyrk

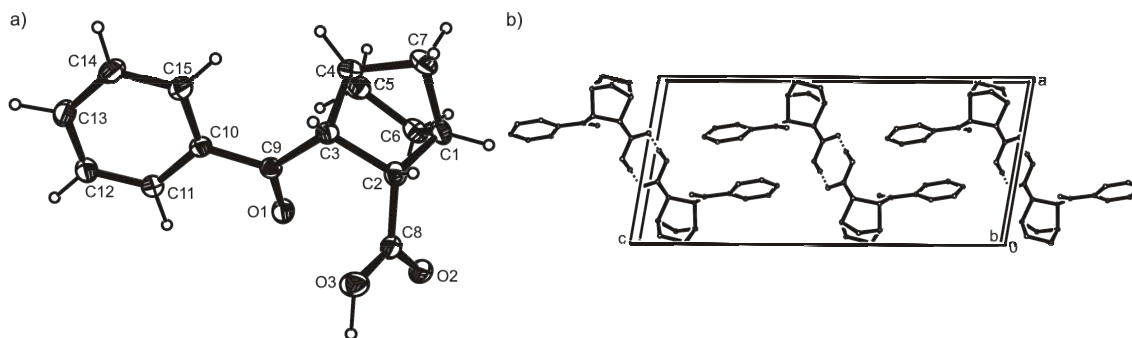
*Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław*

Kryształy tytułowego związku wykazują obniżenie właściwości dyfrakcyjnych pod wpływem promieniowania UV/Vis. Proces ten jest częściowo odwracalny. Powyższemu zjawisku towarzyszy zmiana parametrów komórki elementarnej.



Rys. 1. Zmiana parametrów komórki elementarnej wraz z czasem działania prom. UV/Vis.

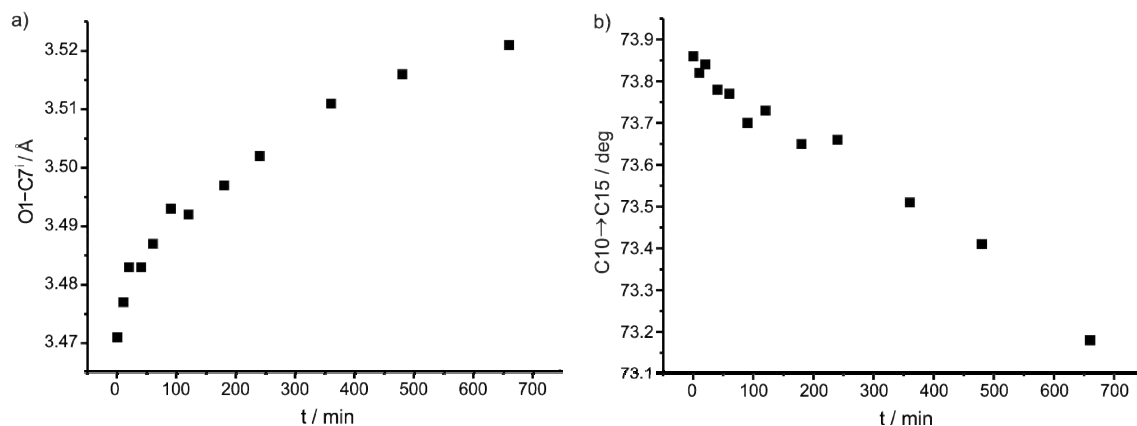
Wyznaczone zostały struktury krystaliczne odpowiadające punktom prezentowanym na w/w wykresach. Struktury te wskazują na brak reakcji fotochemicznej w kryształach. Struktura kryształu nienapromienionego była znana wcześniej [1].



Rys. 2. Cząsteczka kwasu (stopień prawdopodobieństwa 20%) (a) oraz wiązania wodorowe C=O...H dla kryształu wyjściowego (b).

A-8

Wraz z czasem działania promieniowania UV/Vis na kryształ zmieniają się parametry wewnątrz- oraz międzycząsteczkowe, przy czym zakres zmian jest znacznie większy dla parametrów międzycząsteczkowych.



Rys. 3. Zmiana odległości O1-C7ⁱ (i = x, 1+y, z) (a) oraz zmiana położenia pierścienia benzenowego względem płaszczyzny XY (b).

Wartości analizowanych parametrów, w tym także stałych sieciowych, bardzo powoli zmieniają się w kierunku wartości charakterystycznych dla kryształu wyjściowego (po trzech miesiącach proces cofa się o ok. 1/3).

Literatura

- [1] A. P. J. Brunskill, R. A. Lalancette, H. W. Thompson, *Acta Cryst. C.*, **55** (1999) 1905.

POLIMERY KOORDYNACYJNE TRIFLUOROOCETANÓW MIEDZI(II) Z 1,2-DI-4-PIRYDYLOETENEM JAKO ŁĄCZNIKIEM

Julia Bąkowicz¹, Ilona Turowska-Tyrk¹, Anna Kropidłowska² i Barbara Becker²

¹Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław

²Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

Reakcja 1,2-di-4-pirydyloetenu (*bpe*) z tri-*tert*-butoksylanotiolanem kadmu prowadzi do adduktu o budowie molekularnej [1]. Vittal i wsp. [2] pokazali, że wynik reakcji *bpe* z octanem cynku i kwasem trifluorooctowym bardzo zależy od sposobu jej prowadzenia (temperatura, rozpuszczalnik, stosunek reagentów) i wprowadzić można otrzymać kilka produktów o różnej budowie, ale wszystkie są polimerami.

W ramach naszych badań zajęliśmy się reakcjami *bpe* z octanem miedzi i kwasem trifluorooctowym w DMF i DMSO jako rozpuszczalnikami. Struktury otrzymanych trzech nowych polimerów koordynacyjnych (**1**, **2** i **3**) przedstawiamy poniżej.

Fragment sieci kompleksu **1**,



Pccn

$a = 17.784(3) \text{ \AA}$,

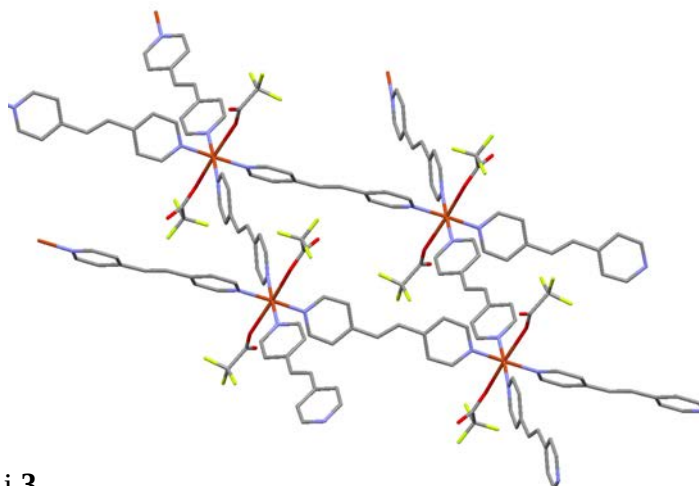
$b = 9.343(2) \text{ \AA}$,

$c = 17.627(3) \text{ \AA}$

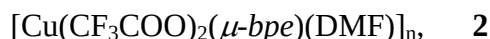
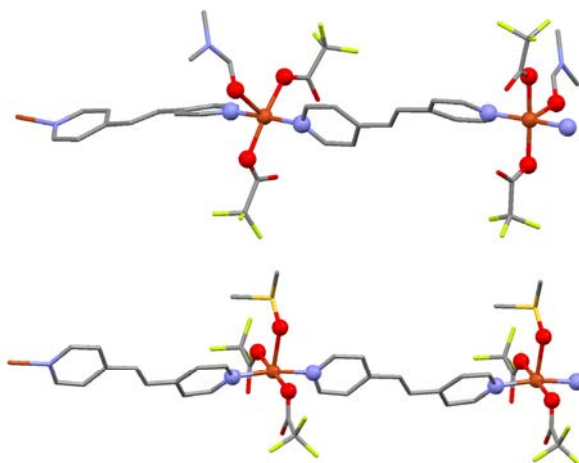
$\text{LK}_{\text{Cu}} = 6$

Synteza i krystalizacja

w DMF (temp. pokojowa).



Fragmenty sieci kompleksów **2** i **3**



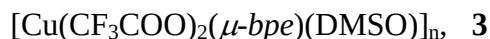
$P2_1/c$

$a = 13.3630(15)$, $b = 10.2190(9)$

$c = 17.355(2) \text{ \AA}$, $\beta = 109.856(13)^\circ$.

$\text{LK}_{\text{Cu}} = 5$ (piramida kwadratowa)

Krystalizacja z DMF na gorąco.



$P2_1/n$

$a = 13.7553(18) \text{ \AA}$, $b = 10.2938(11) \text{ \AA}$,

$c = 17.907(2) \text{ \AA}$, $\beta = 112.257(16)^\circ$.

$\text{LK}_{\text{Cu}} = 5$ (piramida kwadratowa)

Krystalizacja z DMSO na gorąco.

Literatura

- [1] J. Bąkowicz, A. Kropidłowska, I. Turowska-Tyrk, B. Becker, *Acta Cryst. E.*, **63** (2007) m973–m975.
[2] N. L. Toh, M. Nagarathinam, J. J. Vittal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44** (2005) 2237–2241.

SILANETHIOLATES OF Fe(II). SYNTHESIS AND STRUCTURE OF BIS(TRI-*TERT*-BUTOXYSILANETHIOLATO)-TETRA(METHANOL)IRON(II)

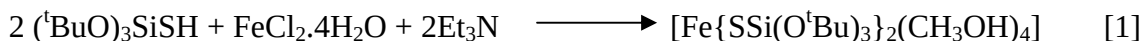
Luis Aparici Plaza, Katarzyna Baranowska and Barbara Becker

Chemical Faculty, Gdańsk University of Technology, G. Narutowicza Str.11/12,
80-952 Gdańsk, Poland

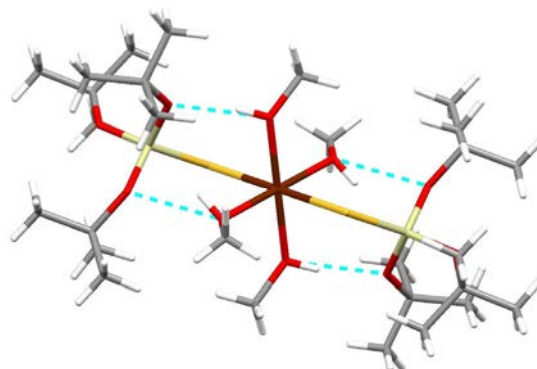
Iron(II) silanethiolates are a relatively new family of compounds, which have attracted our interest as potential models for Fe-S bioinorganic compounds [1], as well as for their possible technological applications (*i.e.* catalysts, new structural materials, *etc.*) [2,3]. We introduce the synthesis and crystalline structure of an iron(II) center with no counterparts found in nature: $[\text{Fe}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4]$ (**1**). This complex presents some unique features: first, the bonding of neutral methanol molecules as heteroligands is not known for any thiolate complex of iron(II); second, it is the first octahedral silanethiolate of iron(II) and therefore, the metal center has the highest CN ever reported for iron(II) silanethiolates.

From the structural point of view, complex (**1**) can be described as a distorted octahedron, with the four methanol moieties placed around the equatorial plane, and the silanethiolate ligands occupying the apical positions. Also remarkable is the presence of four H-bonds linking each of the methanol molecules to the closest oxygen of the *tert*-butoxy groups. (**1**) and previously described $[\text{Mn}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4]$ [4] are isomorphous.

The reaction:



occurs rapidly in methanol at room temperature under inert atmosphere, giving a dark green cloudy solution. After some days at low temperature, (**1**) crystallizes as small yellow triclinic crystals. It was specially difficult to obtain a low error structure determination of (**1**), due to the tendency of these crystals for twinning, which complicated the calculations. This problem was finally overcome by mathematical methods during the crystallography analysis [5]. Crystals of (**1**) are extremely unstable: they rapidly oxidize on contact with air and decompose very fast at room temperature. Therefore, standard Schlenk techniques were used in order to manipulate the crystals.



References

- [1] P. V. Rao and R. H. Holm *Chem. Rev.* **104** (2004) 527
- [2] T. Komuro, T. Matsuo, H. Kawaguchi and K. Tatsumi, *Dalton Trans.* (2004) 1618
- [3] T. Komuro, H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 5083.
- [4] A. Kropidłowska, J. Chojnacki, B. Becker *Inorg. Chem. Comm.* **9** (2006) 383
- [5] M. Gdaniec, wykład w ramach warsztatów „Problemy zbliżniczeń w badaniach struktury kryształów” Sesja Naukowa PTK, Wrocław 30.06.2007.

INTERPRETATION OF A “SMEARED” ELECTRON DENSITY INSIDE THE GRAMICIDIN CHANNEL IN ITS COMPLEX WITH NaI

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

*Institute of General and Ecological Chemistry,
Technical University, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland*

Our previous X-ray studies showed that distributions of cations in the gramicidin channels are very diverse. In case of heavier cations (such as cesium and rubidium) well defined binding sites were identified inside the channel. Surprisingly in case of a lighter cation (potassium) significant asymmetry of the distribution was observed [1, 2]. Searching for the explanation of these observations we performed semiempirical calculations for the gramicidin complexes using LocalSCF – a program designed for fast semi-empirical calculations of large molecules [3]. For the gA:Cs⁺ and gA:K⁺ complexes the results were in agreement with the X-ray findings. Furthermore, we pursued the calculations for the complexes embedded in a bilayer system of 128 POPC (1-palmitoyl-2-oleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine) lipid and 2450 water molecules. The bilayer system showed no significant influence on the distribution of cations inside the channel.

The present work is a continuation of the above studies applied to the gramicidin complex with Na⁺ cation. The crystal structure of the complex of gramicidin D with NaI has been studied with synchrotron radiation at 100K. The achieved resolution was 1.25 Å and R factor 0.16 % for 19,883 observed reflections [4]. Due to difficulties in localization of Na⁺ cations, semi-empirical calculations were performed, which helped to interpret the “smeared” electron density inside the channel.

Moreover, computational analysis provided detailed insight into the basis of gramicidin channel function and underlying ion permeation through ionic channels.

References

- [1] M. Głowska, A. Olczak, J. Bojarska, M. Szczesio, W. Duax, B. Burkhardt, W. Pangborn, D. Langs, Z. Wawrzak, 2005, *Acta Cryst. D* 61, 433-441
- [2] M. Głowska, A. Olczak, M. Szczesio, J. Bojarska, W. Duax, B. Burkhardt, W. Pangborn, D. Langs, Z. Wawrzak, 2007, *Acta Cryst. D* 63, 319-327
- [3] V. Anisimov, V. Bugaenko, V. Bobrikov, *J. Chem. Theory Comput.*, 2006, 2 (6), 1685-1692
- [4] M. Głowska, A. Olczak, M. Szczesio, J. Bojarska, W. Duax, B. Burkhardt, W. Pangborn, D. Langs, Z. Wawrzak, *Acta Cryst. D*, in preparation

THE CRYSTAL STRUCTURE OF PERINDOPRIL SALT WITH TERTIARY BUTYLAMINE

J. Bojarska, W. Maniukiewicz, A. Olczak, M. Szczesio, M. L. Głowska

*Institute of General and Ecological Chemistry,
Technical University, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland*

Perindopril and its derivatives are popular pharmaceutical compounds which are inhibitors of angiotensin converting enzyme (**ACE**). They are used to treat high blood pressure (hypertension) and to prevent heart attack among people with coronary artery disease. In fact the perindopril is an acid-ester pro-drug. It is well absorbed through the oral route and desesterified in the liver by esterases, resulting in pharmacologically active compound called perindoprilat (*vide* Fig. 1) [1].

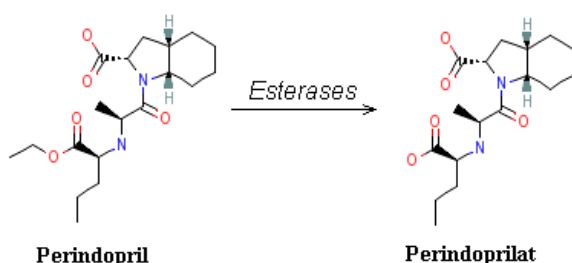


Fig. 1. Structures of perindopril and perindoprilat

Nevertheless, the perindopril plays an important role in drug formulation and its bioavailability. Recently we have studied polymorphism of the perindopril by X-ray powder diffraction. High similarity of all known perindopril polymorphs obscured our analysis. To enlarged structural basis for interpretation of X-ray patterns of perindopril we decided to solve the crystal structure of its salt by monocrystal technique. So far only the crystal structure of perindoprilat has been studied by X-Ray analysis (*vide* CSD, refcode: SIWBUV) [2]. The title compound ($C_{19}H_{32}N_2O_5$) crystallizes in a monoclinic symmetry with space group $P2_1$ ($a = 12,4002$, $b = 6,4313$, $c = 16,6558$, $\beta = 97,013^\circ$). Detailed discussion of the structural features concerning molecular geometry and crystal packing (*vide* Fig. 2) will be presented.

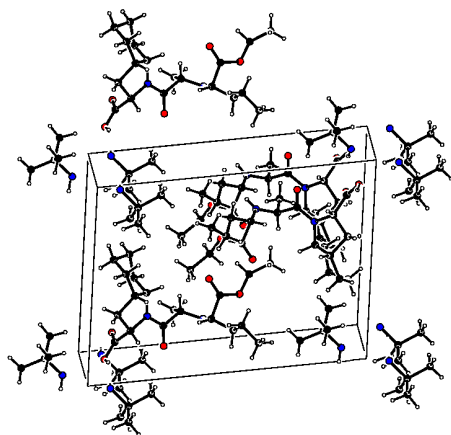


Fig. 2. Crystal packing of the title compound.

References

- [1] Robert, F. et al; *Acta Cryst. C40*, 1219-1220, 1984
- [2] Pascard, C. et al; *J. Med. Chem.*, 34, 663-669, 1991

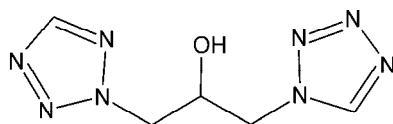
NOWY POLIMERYCZNY UKŁAD SPIN-CROSSOVER O RDZENIU $\text{Fe}(\text{tetrazol-1-yl-}\kappa\text{N}^4)_2(\text{tetrazol-2-yl-}\kappa\text{N}^4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$

Agata Bialońska, Robert Bronisz, Marek Weselski

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

1- i 2-podstawione tetrazole są monodentnie koordynującymi azolami wiążącymi się z jonami metalu poprzez atom azotu N4. Szczególnie interesujące są ich kompleksy z Fe(II), które wykazują zdolność do zmiany stanu spinowego pod wpływem zaburzenia, jakim może być zmiana temperatury, przyłożenie ciśnienia czy też światło [1]. Wszystkie znane dotychczas połączenia Fe(II) z 1- i z 2-podstawionymi tetrazolami wykazujące efekt spin-crossover, posiadają jednorodne heksatetrazolowe otoczenie atomu centralnego. Ta cecha strukturalna jest wykorzystywana przy projektowaniu ligandów odpowiednich do konstruowania sieci koordynacyjnych zawierających wbudowaną funkcję spin-crossover. Warunki takie spełniają 1,ω-di(tetrazol-1-ylo)alkany oraz 1,ω-di(tetrazol-2-ylo)alkany, które w reakcji z jonami Fe(II) tworzą polimeryczne układy SCO.

Kontynuując nasze badania nad zastosowaniem bisazoli do konstruowania polimerycznych układów SCO zsyntezowaliśmy nowy bitopowy ligand 2-hydroksy-1-(tetrazol-1-ylo)-2-(tetrazol-2-ylo)propan (12pbtzOH). Obecność w cząsteczce liganda 1- i 2-podstawionych pierścieni tetrazolowych (które samodzielnie tworzą z Fe(II) związki SCO) powinno umożliwić otrzymanie polimerycznego układu SCO o mieszanym otoczeniu koordynacyjnym jonu Fe(II).



12pbtzOH

W reakcji 12pbtzOH z $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ otrzymaliśmy kompleks $\{[\text{Fe}(\text{12pbtzOH})_2(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeCN}\}_\infty$. W oparciu o badania temperaturowej zależności podatności magnetycznej stwierdzono, że otrzymany związek wykazuje zdolność do termicznie indukowanej przemiany spinowej. Jednocześnie badania X-ray monokryształów tego związku ujawniły istnienie rdzeni $\text{Fe}(\text{tetrazolyl})_4(\text{MeCN})_2$. Jest to więc pierwszy kompleks spin crossover Fe(II) z N-podstawionymi tetrazolami, który nie posiada jednorodnego heksaazolowego otoczenia atomu centralnego. Związek krystalizuje w grupie P-1 i jest 1D polimerem koordynacyjnym [2].

W komunikacie zostaną przedstawione struktury liganda 12pbtzOH, wysoko- i niskospinowej formy kompleksu oraz wyniki pomiarów temperaturowej zależności podatności magnetycznej $\{[\text{Fe}(\text{12pbtzOH})_2(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeCN}\}_\infty$.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2011 jako projekt badawczy Nr 2493/B/H03/2008/34

Literatura

- [1] P. Gütllich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, Chem. Soc. Rev. **29** (2000) 419; P. Gütllich, A. Hauser, H. piering, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **33** (1994) 2024.
- [2] A. Bialońska, R. Bronisz, M. Weselski, Inorg. Chem. **47** (2008) 4436-4438.

ANALIZA KONFORMACJI GRUPY TRI-*TERT*- BUTOKSYSILANOTIOLANOWEJ. NIEUPORZĄDKOWANIE W STRUKTURACH SILANOTIOLANÓW METALI

Jarosław Chojnacki

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

Spośród 91 silanotiolanów metali, zawierających grupę $(\text{Bu}^t\text{O})_3\text{SiS}$, zarejestrowanych w chwili obecnej w bazie CSD (v. 5.29, January 2008) nieuporządkowanie występuje w 34 strukturach. Nieuporządkowanie grupy $(\text{Bu}^t\text{O})_3\text{SiS}$ występuje w 29 przypadkach, co stanowi około 32% ogólnej liczby (w pozostałych strukturach nieporządek występuje w cząsteczkach solwatów lub w dodatkowych ligandach). Zjawisko to ma prawdopodobnie charakter statyczny, bowiem 20 z 29 struktur zostało wyznaczonych w niskich temperaturach w zakresie 100-200K. W celu wyjaśnienia przyczyn tak częstego nieuporządkowania podjąłem analizę konformacji grupy *tert*-butoksylsilanotiolanowej.

Przegląd struktur pokazuje, że najbardziej stabilna konformacja nie zawiera jednakowych kątów torsyjnych S-Si-O-C (z powodu zawady przestrzennej występuje skręcenie). Mamy więc w kryształach albo grupę prawoskrętną (*P*) o kątach torsyjnych w granicach $+42(3)^\circ$, $+78(3)^\circ$ i $+170(3)^\circ$, albo lewoskrętną (*M*) o podobnych kątach, lecz wszystkich o znaku ujemnym[1]. W związku $(\text{Bu}^t\text{O})_3\text{Si}^+\cdots\text{SH}_2$, w którym nie ma stłoczenia grup *t*-butylowych, obserwuje się natomiast trzy prawie identyczne torsje[2].

Analiza chiralności grupy tri-*tert*-butoksylsilanotiolanowej prowadzi do następujących obserwacji:

- W przypadku koordynacji dwóch grup $(\text{Bu}^t\text{O})_3\text{SiS}$ do jednego centrum metalicznego zwykle obie grupy są tej samej skręcalności – obie (*M*) lub obie (*P*). Oczywiście w kryształach centrosymetrycznych cząsteczka równoważna odbita przez środek symetrii ma kąty torsyjne o przeciwnym znaku i w związku z tym przeciwne skręcalności - kryształ jako całość jest rodzajem racematu.
- Grupa $(\text{Bu}^t\text{O})_3\text{SiS}$ często zachowuje się jako ligand chelatujący typu $\kappa^2\text{-O,S}$. We wszystkich znanych strukturach chelatujący atom tlenu należy do grupy butoksylowej, w której kąt torsyjny S-Si-O-C jest największy: około 170° .
- Grupa butylowa przyjmuje dwie pozycje najczęściej wówczas, gdy grupa *tert*-butoksylowa zawiera torsję S-Si-O-C o średniej wartości $78(3)^\circ$.
- W czterech przypadkach nieuporządkowanie polega na występowaniu grupy $(\text{Bu}^t\text{O})_3\text{SiS}$ prawoskrętnej (*P*) lub lewoskrętnej (*M*) w tym samym miejscu w kryształach. Wówczas nieuporządkowanie należy modelować już od atomów tlenu grup $-\text{OBu}^t$.

Dodatkowym źródłem informacji umożliwiającym analizę konformacji grupy $(\text{Bu}^t\text{O})_3\text{SiS}$ są obliczenia kwantowo-chemiczne. W niniejszym komunikacie zaprezentowane zostaną wyniki obliczeń powierzchni energii potencjalnej przy użyciu teorii funkcjonału gęstości elektronowej DFT (np. B3LYP/6-31+G(d)) zaimplementowanej w pakiecie Gaussian 03[3].

Literatura

- [1] J. Chojnacki, A. Ciborska and W. Wojnowski, *Acta Cryst.* (2008). C64 m240-m242.
- [2] J. Chojnacki, *Polyhedron* (2008). 27, 969-976.
- [3] M.J. Frisch *et al.* "Gaussian 03, Revision D.01", Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

KOMPLEKSY MOLEKULARNE ZASAD HETEROCYKLICZNYCH Z DIFENOLAMI, AMINOFENOLAMI I DIAMINAMI - ROLA WIĄZAŃ WODOROWYCH I ODDZIAŁYWAŃ UKŁADÓW AROMATYCZNYCH W ORGANIZACJI CZĄSTECZEK W KRYSZTAŁACH

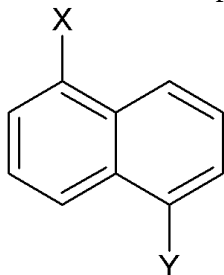
Agnieszka Czapik^a, Arkadiusz Nitka^a, Maria Gdaniec^a i Tadeusz Połoński^b

^aWydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, 60-780 Poznań

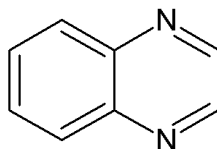
^bWydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, 80-952 Gdańsk

Związki diazaheterocykliczne, takie jak fenazyna (Phz) czy chinoksalina (Qx), chętnie współkryształizują ze związkami polifenolowymi czy też z aminami aromatycznymi. Na budowę tych kryształów ogromny wpływ mają zarówno wiązania wodorowe jak i oddziaływania układów aromatycznych [1,2]. W strukturach większości tych kompleksów wyróżnić można warstwowe podjednostki strukturalne, w których dominują oddziaływania układów aromatycznych oraz takie, w których dominują wiązania wodorowe. Celem naszych badań było stwierdzenie: a) jaki wpływ na organizację cząsteczek w kryształach ma stopniowe zastępowanie grup hydroksylowych polifenolu grupami aminowymi (zmiana właściwości protonodonorowych i protonoakceptorowych jednego ze składników w układzie bimolekularnym) oraz b) jaki wpływ na organizację cząsteczek w kryształach dwuskładnikowych ma wielkość układu aromatycznego zasady heterocyklicznej.

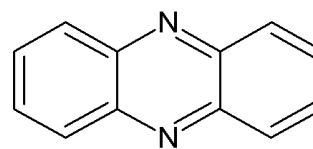
Jako układ modelowy wybrano kryształy dwuskładnikowe, w których rolę diazaheterocyklu pełniły Qx i Phz, natomiast drugim składnikiem były cząsteczki 1,5-dipodstawionego naftalenu (schemat). Otrzymano, w postaci monokryształów, pięć nowych krystalicznych kompleksów dwuskładnikowych i określono ich strukturę metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Z wyjątkiem kompleksu 1,5-NN z Phz, gdzie stosunek molowy składników wynosił 1:3, w pozostałych kompleksach pochodna naftalenowa z zasadą heterocykliczną kryształizowała w stosunku 1:2. Struktura kompleksu Phz z 1,5-OO została wcześniej opublikowana przez Thalladi i wsp. [1]. W przypadku tego ostatniego kompleksu przeprowadziliśmy również próbę jego otrzymania poprzez ucieranie składników w moździerzu bez rozpuszczalnika oraz ze śladową ilością rozpuszczalnika. Wykorzystując rentgenografię proszkową stwierdzono powstawanie kompleksu 1,5-OO-Phz (1/2), jednakże bez dodatku rozpuszczalnika proces tworzenia kompleksu był powolny a jego wydajność niewielka.



X = OH, Y = OH → 1,5-OO
X = OH, Y = NH₂ → 1,5-ON
X = NH₂, Y = NH₂ → 1,5-NN



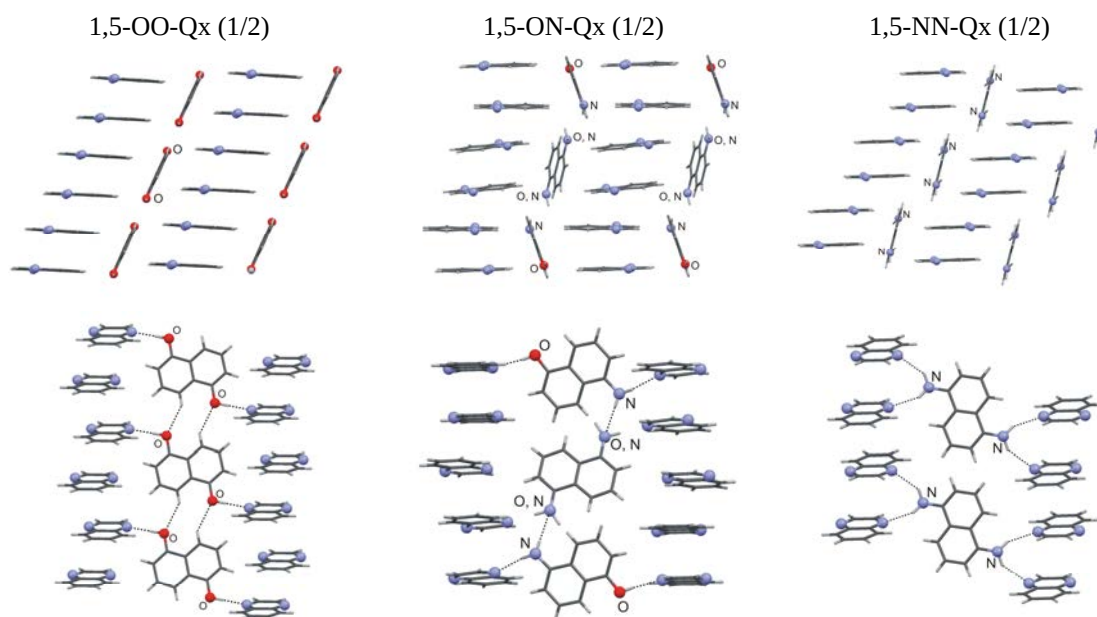
Qx



Phz

We wszystkich badanych kompleksach można wyróżnić warstwowe podjednostki strukturalne, w których dominują oddziaływania układów aromatycznych, natomiast silne wiązania wodorowe między pochodnym naftalenowymi a heterozasadą tworzone są przez cząsteczki należące do sąsiednich warstw.

W przypadku kompleksów z 1,5-OO i 1,5-ON zmiana wielkości układu aromatycznego zasady heterocyklicznej nie ma większego wpływu na budowę kompleksu. We wszystkich kompleksach zasady heterocykliczne ułożone są w stosy o zróżnicowanym stopniu nakładania pierścieni aromatycznych i różnym stopniu deformacji stosu. Między sąsiednie stosy pakują się cząsteczki pochodnych naftalenowych tak by po obu stronach tej cząsteczki atomy wodoru zasady heterocyklicznej mogły generować oddziaływania typu $C-H\cdots\pi$ lub $C-H\cdots O$ (Rys. 1). W przypadku kompleksów z 1,5-OO i 1,5-ON pochodne naftalenowe układają się w kanałach, gdzie obserwuje się między nimi oddziaływania typu $O-H\cdots N$, $N-H\cdots N$ lub $C-H\cdots O$. To właśnie te oddziaływania mają największy wpływ na kształt stosów tworzonych przez zasadę heterocykliczną. W przypadku kompleksu Phz z 1,5-N,N nie może dojść do oddziaływania grup aminowych w kanale i z tych względów obserwuje się spory uskok w stosie, umożliwiając jej oddziaływania $N-H\cdots\pi$ i $C-H\cdots\pi$ z układem aromatycznym heterozasady. Natomiast, w przypadku kompleksu Qx z 1,5-NN pochodna naftalenowa ustawia się w kanale w taki sposób, by każda grupa aminowa tworzyła dwa wiązania wodorowe $N-H\cdots N$ z cząsteczkami Qx w sąsiedniej warstwie (Rys. 1).



Rys. 1. Warstwowe podjednostki strukturalne w kompleksach Qx z pochodnymi naftalenowymi

Literatura

- [1] V. R. Thalladi, T. Smolka, R. Boese & R. Sustmann, *CrystEngComm*, (2000), 96.
- [2] M. Gdaniec, I. Bensemann, T. Połośński, *CrystEngComm*, (2005), 433.

CYCLIC π -ELECTRON DELOCALIZATION IN NON-PLANAR ACENES

Michał A. Dobrowolski,¹ Michał K. Cyrański,¹ Zbigniew Wróbel²

¹ University of Warsaw, Department of Chemistry, Pasteura 1 02-093 Warsaw, Poland

² Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52 01-224 Warsaw, Poland, miked@chem.uw.edu.pl

The nature and the extent of cyclic π -electron delocalization in highly strained π -electron systems has been a topic of recent considerable interest, stimulated appreciably by discovery of fullerenes, nanotubes and related systems. Two important factors which are decisive about stability and physicochemical properties of non-planar cyclic π -electron compounds are: (i) strain and (ii) π -electron delocalization effects. In general both of them are large and operate simultaneously, such that a formal separation of their contributions to the overall stability is rather difficult. In this report we analyze the effect of distortion from planarity on the efficiency of π -electron delocalization in the simplest polyacene model systems: naphthalene and anthracene. Their distortion can be achieved by substitution in *peri* positions.

To quantify the aromatic character of the polycyclic fragment various indices of aromaticity, *i.e.* Aromatic Stabilization Energies (ASE), magnetic susceptibility exaltations (Λ), and the Harmonic Oscillator Model of Aromaticity (HOMA)¹ were used.

We have newly synthesized three *per* substituted naphthalene derivatives (fluoro², chloro³ and bromo⁴) and one *per* substituted anthracene derivative (chloro). Their structures were (re)determined by X-ray diffraction on a single crystal. Both perchloro and perbromo naphthalene molecules are significantly twisted, and the extent of twist depends on the size of the heteroatom. Contrary to this picture perchloroanthracene adopts a boat conformation (see Figure 1).



Fig. 1. The molecular structures of (a) perfluoro-, (b) perchloro-, (c) perbromonaphthalene and (d) perchloroanthracene.

Preliminary analysis based on the geometry-based HOMA index indicates a smooth but regular loss of aromaticity upon bending, what supports an idea that planarity is not a condition *sine qua non* for aromaticity.⁵ The analysis is accomplished by ASE and Λ values estimated for additional model systems (both twisted and having a boat-like shape), which were optimized at B3LYP/6-311G** DFT level.

Literature

- [1] For review: Krygowski, T. M. et al. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1385.
- [2] Bagryanskaya, I. Yu. et al. *J. Fluorine Chem.* **2002**, 116, 149.
- [3] Herbstein, F. H. *Acta Cryst. B* **1979**, 35, 1661.
- [4] Brady, J. H. et al. *J. Chem. Res.* **1982**, 137, 1541.
- [5] Bodwell, G. J. et al. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 2089.

SYNTHESIS, STRUCTURAL STUDY AND PROPERTIES OF METAL CARBOXYLATES STORING ACETIC ACID

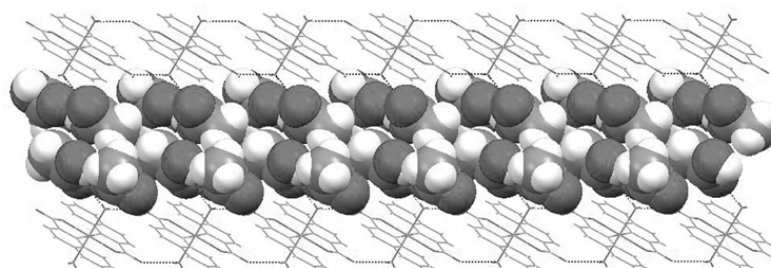
Małgorzata Litwin¹, Lucjan B. Jerzykiewicz², Agnieszka Wojnacka¹,
Aleksandra Matraszek³ i Danuta Dobrzyńska¹

¹Faculty of Chemistry, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław, Poland

²Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland

³Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Engineering and Economics, Wrocław
University of Economics, Komandorska 118/120, 53-345 Wrocław, Poland

We have obtained the series of isostructural complexes with a formula $[M(\text{quin-2-c})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ where M are Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} or Zn^{2+} and quin-2-c is quinoline-2-carboxylate ion and the complex $[\text{Ca}(\text{Hquin-2-c})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$. All complexes were characterized by X-ray study, the thermal analysis was performed for manganese, cobalt, and nickel analogues. The molecular $[M(\text{quin-2-c})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ units are connected by strong hydrogen bonds and form the chains extending along the crystallographic *a* axis. The molecules of the acetic acid are grouped in pairs which are joined with complex molecules by strong hydrogen bonds. The most interesting feature of the crystals are one-dimensional supramolecular structures extending parallel to the crystallographic *a* axis, created by the very closely packed pairs of acetic acid molecules.



We have investigated the de- and resolution processes of acetic acid for the manganese complex. The compounds obtained during desolvation and resolution processes were examined by elemental analysis, IR spectroscopy and X-ray powder diffraction measurements. The process of binding acetic acid is reversible and occurs at mild conditions what suggests that complex $[\text{Mn}(\text{quin-2-c})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ can be used as the efficient, safe and environmentally friendly store of acetic acid.

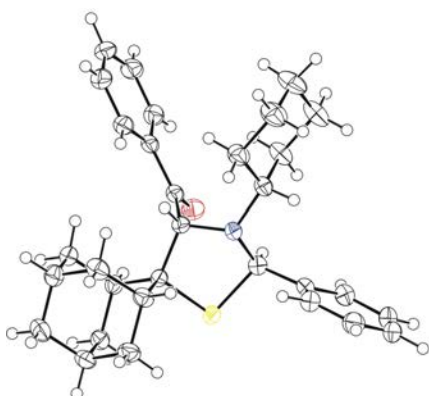
CRYSTAL STRUCTURES OF SOME 1,3-THIAZOLIDINES OBTAINED BY [2+3] CYCLOADDITION OF ADAMANTANTHIONE WITH 3-BENZOYL-2- PHENYLAZIRIDINE DERIVATIVES

M. Domagała¹, S. J. Grabowski¹, K. Urbaniak² and G. Mlostoń²

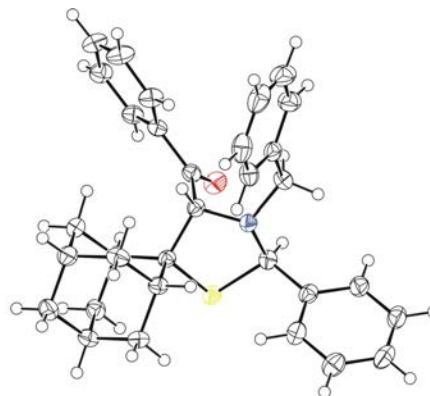
¹*Department of Crystallography and Crystal Chemistry, University of Łódź,
Pomorska 149/153, PL-90236 Łódź, Poland,*

²*Section of Heteroorganic Compounds, University of Łódź, Narutowicza 68,
PL-90136 Łódź, Poland*

Heterocycles presented here were obtained by the [3+2]-dipolar cycloaddition of an azomethine ylide, generated in situ by thermal ring opening of the appropriate aziridine in the presence of adamantanthione according to the general protocol [1].



4-benzoyl-3-cyclohexyl-2-phenyl-
(1,3)-thiazolidine-5-spiro-2'-adamantane



4-benzoyl-3-benzyl-2-phenyl-
(1,3)-thiazolidine-5-spiro-2'-adamantane

The main aim of this study is an analysis of the hydrogen bonds, especially the studies on C-H...S and C-H...N interactions which are not well known because of their rare occurrence in crystals. We have investigated previously such contacts both experimentally as well as theoretically [2,3].

The calculations have been performed using Gaussian 2003 sets of codes within the density functional methods (DFT). The B3LYP functional and 6-311++G** basis set were used. The H-bonding characteristics of the complexes studied have been investigated through the use of the atoms in molecules (AIM) theory of Bader.

Acknowledgement

Use of computational resources of the Cracow Supercomputing Center is acknowledged.

References

- [1] G. Mlostoń, Z. Skrzypek, *Bull. Soc. Chem.*, **99** (1990) 167.
- [2] M. Domagała, S. J. Grabowski, K. Urbaniak, G. Mlostoń, *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 2730.
- [3] M. Domagała, S. J. Grabowski, K. Urbaniak, G. Mlostoń, *J. Mol. Struct.*, **690** (2004) 69.

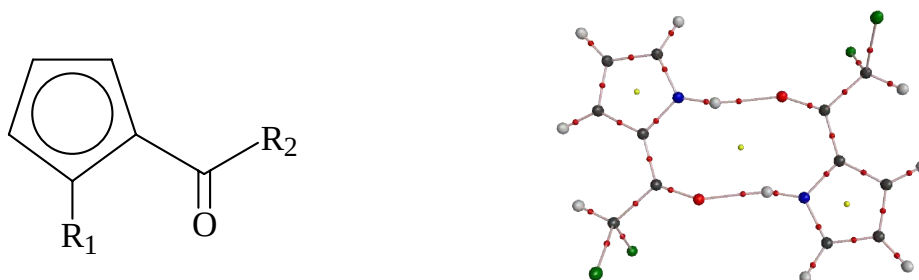
INTERMOLECULAR HYDROGEN BONDS IN THE CRYSTAL STRUCTURES OF PYRROLE-2-YL-DICHLOROMETHYL KETONE DERIVATIVES

M. Domagala¹, S. J. Grabowski¹, A. Dubis²

¹*Department of Crystallography and Crystal Chemistry, University of Łódź,
Pomorska 149/153, PL-90236 Łódź, Poland,*

²*Institute of Chemistry, University of Białystok, Al. J. Piłsudskiego 11/4,
PL-15443 Białystok, Poland*

Pyrroles are both important natural products and crucial starting materials for the synthesis of porphyrins. Nevertheless, a brief survey of the crystallographic literature shows that few crystal structures of aromatic N-unsubstituted monopyrroles have been reported [1,2,3,4]. In an extension of ongoing studies on the hydrogen bonding patterns in porphyrins and dipyrromethanes [5], we were interested in the strengths and types of hydrogen bonding of isolated pyrrole units. For initial studies we choose a series of pyrrole-2-yl-dichloromethyl ketone derivatives (Scheme 1).



Scheme 1. Structure of the 2-substituted pyrroles

I $R_1=H$, $R_2=CHCl_2$

II $R_1=CH_3$, $R_2=CHCl_2$

Molecular graph of the centrosymmetric dimer formed in **I**

The calculations have been performed using Gaussian 2003 sets of codes within the density functional methods (DFT). The B3LYP functional and 6-311++G** basis set were used. The H-bonding characteristics of the complexes studied have been investigated through the use of the atoms in molecules (AIM) theory of Bader.

Acknowledgement

Use of computational resources of the Cracow Supercomputing Center is acknowledged.

References

- [1] R. Goddard, O. Heinemann and C. Krüger, *Acta Cryst.*, **C53** (1997) 1846.
- [2] X. L. M. Despinoy, S. G. Harris, H. McNab, S. Parsons and K. Withell, *Acta Cryst.*, **C54** (1998) 231.
- [3] M. Ramos Silva, A. Matos Beja, J. A. Paixão, A. J. F. N. Sobral, S. H. Lopes and A. M. and A. Rocha Gonsalves, *Acta Cryst.*, **C58** (2002) o572.
- [4] Y.-H. Zhang, Z. Yin, X.-F. Li, J. He and J.-P. Cheng, *Acta Cryst.*, **E59** (2003) 1881.
- [5] M. O. Senge, *Heterocycles*, **65** (2005) 797.

MOLECULAR GEOMETRY OF 2-NITROTOLUENE FROM X-RAY DIFFRACTION STUDY

Henryk Drozdowski and Anna Mansfeld

*Adam Mickiewicz University, Faculty of Physics, Umultowska 85,
61-614 Poznań, Poland, E-mail:riemann@amu.edu.pl ; aniam@amu.edu.pl*

The molecular geometry of 2-nitrotoluene has been determined by gas phase electron diffraction and quantum chemical computations at the MP2/6-31G and Becke3-Lee-Yang-Parr (B3-LYP)6-31G levels of theory [1]. In this study structural X -ray diffraction analysis of 2-nitrotoluene was made. Diffraction patterns of the liquid were obtained on an X -ray diffractometer TUR-M62 with an X -ray lamp of a molybdenum anode [2]. The characteristic radiation of the lamp was monochromatised by a graphite crystal. The samples were placed in thermostated cells and measurements were made at 293 K.

The scattered intensity distribution was measured by a goniometer HZG-3 for the angles $3^\circ \leq \Theta \leq 60^\circ$ at every 0.2° , where 2Θ is the scattering angle. The experimentally obtained function of the angular distribution of the scattered X -ray intensity was corrected to include the polarization and absorption factors and then normalized [3].

The experimental curve $i(S)$ marked in Fig. 1 by the solid line, is the structurally sensitive part of the total experimental coherent intensity $I_{eu}(S)/N$ per molecule, and represents the so-called total function of structure because it involves both intra- and intermolecular scattering effects [4]. In order to separate the intermolecular effects from the $i(S)$ curve, the molecular function of structure was calculated from the Debye [5,6] formula:

$$i_m(S) = \left[\sum_i f_i(S) \right]^{-2} \left[\sum_{uc} \sum_{i \neq j} f_i f_j \times \exp(-\langle A_{ij} \rangle S^2) \right] \frac{\sin(S \bar{r}_{ij})}{S \bar{r}_{ij}}, \quad (1)$$

which describes the scattering by a single molecule.

In Eq. (1) the symbols i and j denote the summation over a stoichiometric unit; $\langle A_{ij} \rangle = \bar{u}_{ij} / 2$, $\bar{u}_{ij} = \langle (\Delta r_{ij})^2 \rangle^{1/2}$ denoting the root-mean-square variation in the distance $\bar{r}_{ij}$ between pairs of atoms. In the Debye equation (1) for the calculation of mean amplitudes of vibrations ($\bar{u}_{ij}$) of different pairs of atoms of a liquid studied, the empirical formula of Mastryukov and Cyvin was applied [7]. In order to choose correct molecular parameters $\bar{r}_{ij}$ and damping factor values, the function $i_m(S)$ was fit to the experimental function $i(S)$ for $S \geq 5 \text{ \AA}^{-1}$. The molecular function of structure $i_m(S)$ was calculated by the Debye formula for the Bragg angle Θ varying from 0° to 60° .

A comparison of the measured diffraction pattern with the model calculations of the interference function gives a full agreement in the range of the wave vector from

$S \geq 5 \text{ \AA}^{-1}$ to the end of the range studied. This agreement proves that the assumed interatomic distances in the molecule are correct. The values of $i_m(S)$ from Fig. 1 have been calculated from the Debye formula for the proposed model of 2-nitrotoluene $C_6H_4-CH_3-NO_2$ [8].

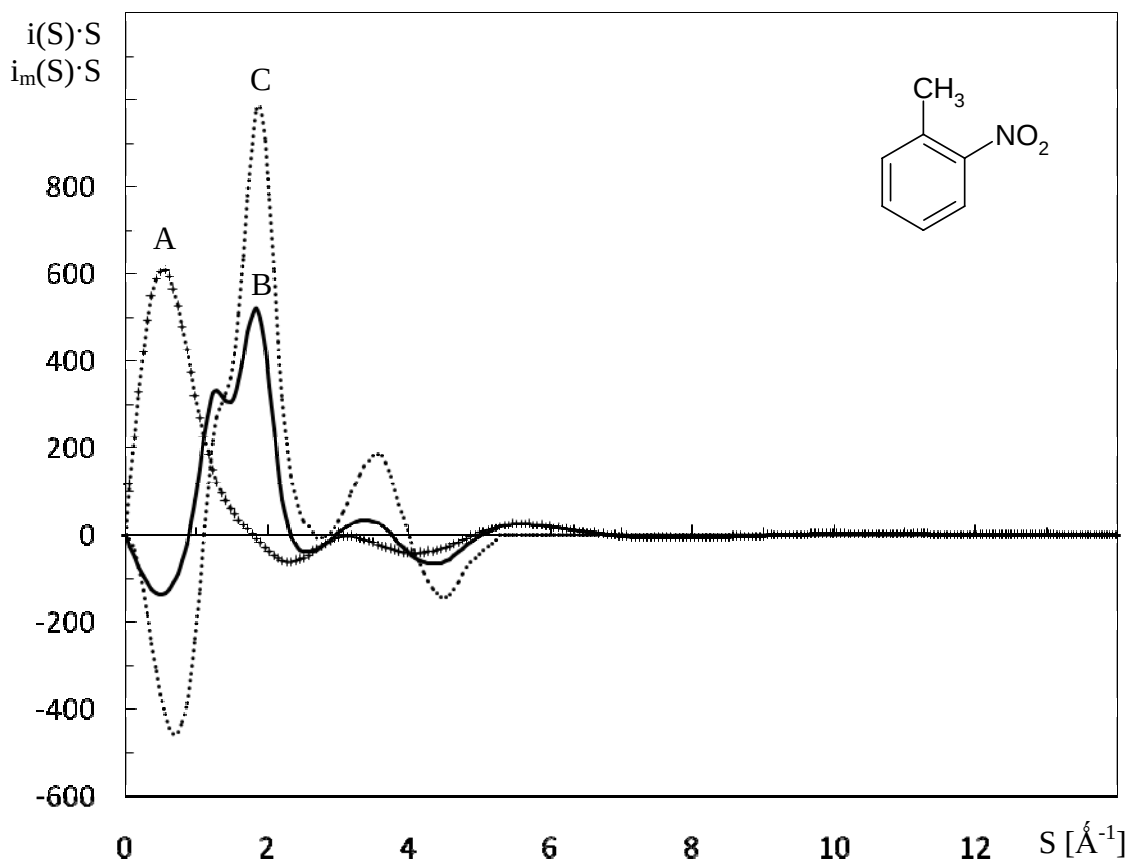


Fig. 1. Curve *A* (broken line), the molecular structure function $S \cdot i_m(S)$ calculated according to Debye (1). Curve *B* (continuous line), the experimental structure function $S \cdot i(S) \exp(-\beta^2 S^2)$. Curve *C* (dotted line), subtraction of the calculated curve *A* from the curve *B*, $S[i(S) \exp(-\beta^2 S^2) - i_m(S)]$.

References

- [1] I. F. Shishkov, L.V. Vilkov, A. Kovács, I. Hargittai, *J. Mol. Struct.*, **445**, 259–268 (1998).
- [2] H. Drozdowski, *J. Mol. Struct.*, **783**, 204–209 (2006).
- [3] H. Ohno, K. Igarashi, N. Umesaki, K. Furukawa, *X-Ray Diffraction Analysis of Ionic Liquids*, Trans Tech Publication, Switzerland-Germany-UK-USA 1994.
- [4] L. Blum, A.H. Narten, *Adv. Chem. Phys.*, **34**, 203 (1976).
- [5] P. Debye, *J. Chem. Phys.*, **9**, 55 (1941).
- [6] H. Drozdowski, *Chem. Phys. Letters*, **351** (1–2), 53–60 (2002).
- [7] V.S. Mastryukov, S.J. Cyvin, *J. Mol. Struct.*, **29**, 15 (1975).
- [8] H. Drozdowski, A. Mansfeld, *J. Mol. Struct.*, In the press (2008).

THE MODELS OF ORTHO– AND META– NITROTOLUENE MOLECULE STRUCTURE

Henryk Drozdowski, Anna Mansfeld, Zdzisław Błaszczak

*Adam Mickiewicz University, Faculty of Physics, Umultowska 85,
61-614 Poznań, Poland, E-mail:riemann@amu.edu.pl ; aniam@amu.edu.pl ;
zetbe@amu.edu.pl*

The diffraction patterns are the basic experimental data both for the formulation of the structural model of the liquid [1,2] and for estimation of the packing coefficient [3].

A structural model of a liquid is found from the analysis of radial functions of electron, atom or molecular density obtained by Fourier inversion of the experimental scattering data. However, as the X – ray patterns obtained for liquid are broadened, they are not as convenient for numerical analysis as the patterns obtained for crystals. Therefore structural information inferred from X – ray diffraction patterns for liquids is based on the model-theoretical interpretations. Assuming the most probable model of intermolecular interactions for which the calculated scattering pattern agrees best with the experimental one, we can estimate the number of molecules N per an elementary pseudocell. The volume of this cell, $\bar{V}$, is found from the radius of the so-called first coordination sphere $\bar{R}$, according to the spherical relation:

$$\bar{V} = \frac{4}{3} \pi \bar{R}^3. \quad (1)$$

The notion of a spherical elementary pseudocell is justified by the spherically-symmetric distribution of molecules in the liquid, which is confirmed by the broadened rings in the diffraction pattern. The mean value of the radius $\bar{R}$ is approximately determined from the position of the main maximum in X – ray scattering pattern:

$$\bar{R} = \frac{7.73}{S_{max}} - 0.3, \quad (2)$$

where $S_{max} = 4\pi \sin \Theta / \lambda$, 2Θ the angle of scattering and λ the X – ray scattering wavelength. The correcting factor 0.3 for molecular liquids has been found empirically [4].

By analogy with the packing coefficient defined for crystals [5] we can define the corresponding packing coefficient of molecules in liquids:

$$\bar{k} = N \frac{V_0}{\bar{V}}, \quad (3)$$

where V_0 is the specific volume of the molecule and $\bar{V} / N$ is the volume available for one molecule in a pseudocell.

A-21

The van der Waals models (Fig. 1) can be constructed on the basis of the bond lengths within the molecule and of the van der Waals radii of C, N and H atoms. The packing coefficient of molecules in liquid nitroanisole is approximately constant in all coordination spheres and equal to 0.61. This value fall within the range of $\bar{k}$ values acceptable for the liquid phase substances [6].

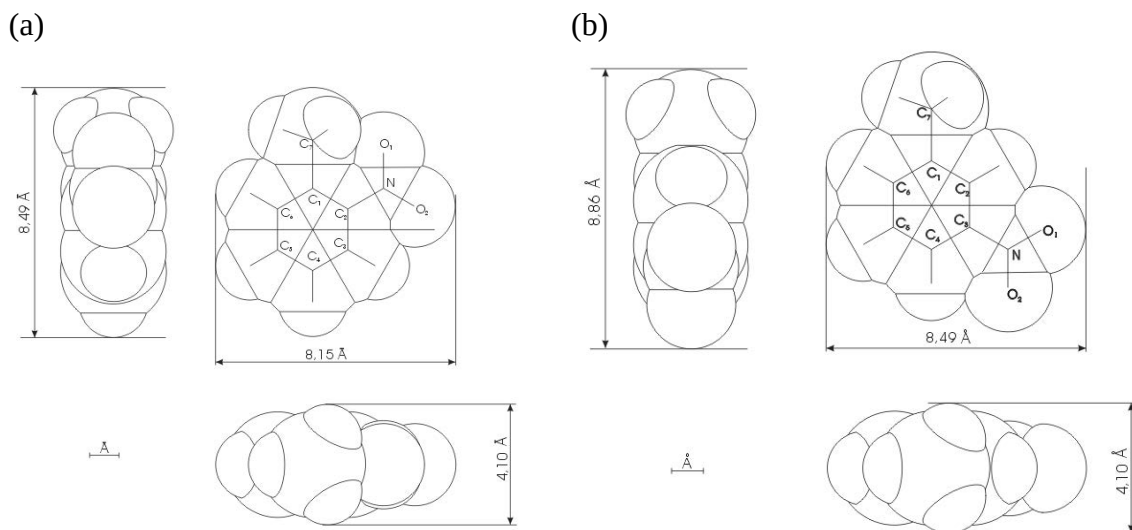


Fig. 1. (a) A model of *ortho*- nitrotoluene molecule structure. (b) A model of *meta*- nitrotoluene.

References

- [1] H. Drozdowski, *Acta Phys. Pol. A*, **104** (5), 441–458 (2003).
- [2] H. Drozdowski, *Acta Phys. Slovaca*, **54** (5), 447–458 (2004).
- [3] H. Drozdowski, Z. Błaszczak, *Phys. Chem. Liq.*, **45** (2), 197–206 (2007).
- [4] G. Voigtlaender-Tetzner, *Z. Phys.*, **150**, 215 (1958).
- [5] M. van Meerssche and J. Féneau-Dupont, *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*, Leuven: OYEZ 1976.
- [6] A.I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York-London 1973.

THE WAXS STUDIES OF CYCLOHEXANE DERIVATIVES AT 293 K

Henryk Drozdowski, Krzysztof Nowakowski, Zdzisław Błaszczak

*Adam Mickiewicz University, Faculty of Physics, Umultowska 85,
61-614 Poznań, Poland, E-mail:riemann@amu.edu.pl*

This paper reports results of X – ray diffraction study (MoK_{α} radiation) of the two cyclohexane derivatives: methylcyclohexane $C_6H_{11}-CH_3$ and 2-Methylcyclohexanone $C_7H_{12}O$ at 293 K. The aim of the study was to establish the role of the cyclohexane ring and the functional groups ($-CH_3, -O$) attached to it of the molecules of the liquids studied. The method of X – ray scattering and Fourier analysis [1] enabled determination of the mean structural parameters (inter- and intramolecular distances, radii of coordination spheres and molecule packing coefficients) of the liquids studied. The aim of the study was to establish a relation between the *cis* and *trans* isomers and the conformation of the cyclohexane derivatives in the liquid phase.

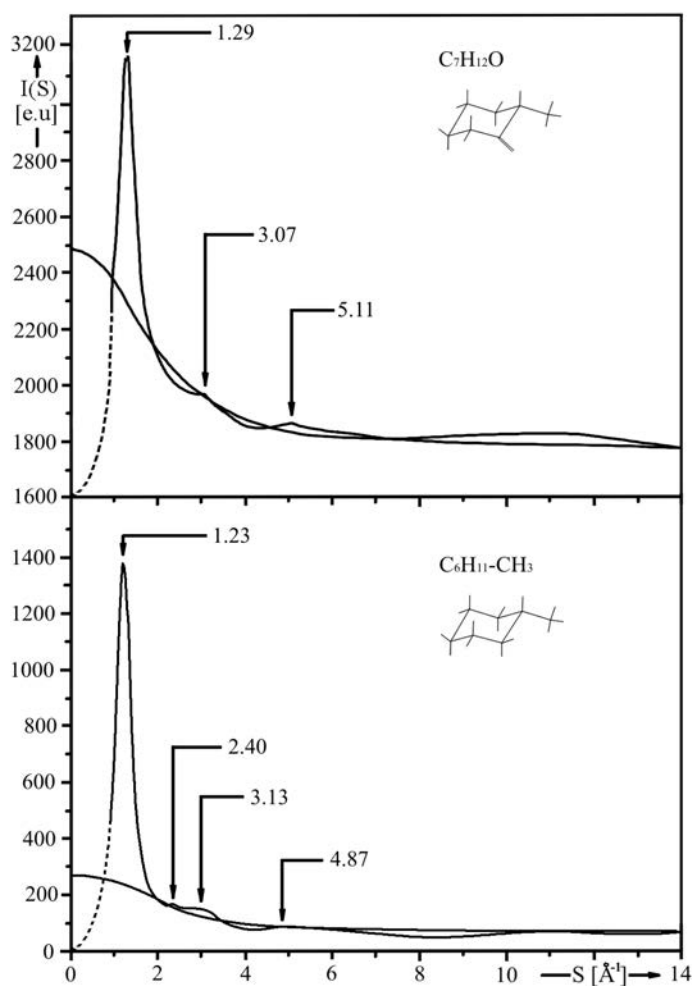


Fig. 1. The normalized angular-distribution function $I(S)$, in electron units (where $S = 4\pi \sin \Theta / \lambda$) of 2-Methylcyclohexanone $C_7H_{12}O$ and methylcyclohexane $C_6H_{11}-CH_3$ [2]

These results can be interpreted in terms of a simple model of local arrangement of molecules, which probably can be valid for a larger class of molecular liquids, *i.e.*, weakly polar monosubstituted derivatives of cyclohexane.

The normalized functions $I(S)$ of scattered radiation intensity obtained for the liquids studied are presented in Figure 1. The positions of the maxima on these functions were found using the Lagrange polynomials method. Small-angle scattering results ($0^\circ < \Theta < 3^\circ$) were extrapolated to the origin of the coordinate system using a second-order function.

In the liquid methylcyclohexane the neighbouring molecules assume the arrangement in which their dipole moments are antiparallel. The methyl group $-CH_3$ can occur only in the equatorial plane. The methyl group $-CH_3$ influences the orientation and packing of the molecules but does not deform the cyclohexyl ring. The cyclohexyl ring occurs mainly in the chair conformation and affects the positions of neighbouring molecules [3]. These results are also consistent with the values presumed in the conformational structure investigation of methylcyclohexane performed by empirical and semi-empirical MO-LCAO calculations [4]. Because of the supposed role of the cyclohexyl ring and the functional group $-CH_3$ attached to it at the *equatorial* position, for mutual configurations of molecules in liquid methylcyclohexane, it seems very probable that the proposed model of local arrangement can also hold for other derivatives of cyclohexane in the liquid phase.

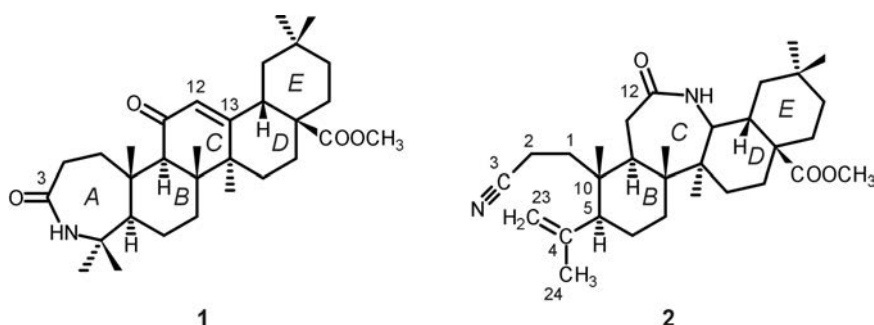
References

- [1] M.J. Lightill, *Introduction to Fourier Analysis and Generalized Functions*, University Press, Cambridge 1989.
- [2] H. Drozdowski, K. Nowakowski, *Acta Phys. Pol. A*, **114** (2), 1111–1117 (2008).
- [3] H. Drozdowski, K. Nowakowski, *Synchr. Rad. Nat. Science*, **6** (1–2), 34–36 (2007).
- [4] J.M. Haile, *Molecular Dynamics Simulations. Elementary Methods*, New York, John Wiley & Sons 1992.

BADANIE STRUKTURY ESTRU METYLOWEGO KWASU 3,11-DIOKSO-3a-AZA-A-HOMOOLEAN-12-EN-28-OWEGO I ESTRU METYLOWEGO KWASU 3-NITRYLO-3,4-SEKO-12-OKSO-12a-AZA-C-HOMOOLEAN-4(23)-EN-28-OWEGO

Anna Froelich, Andrzej Gzella, Barbara Bednarczyk-Cwynar i Lucjusz Zaprutko

Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań



Celem pracy było pełne wyjaśnienie struktury estru metylowego kwasu 3,11-dioekso-3a-aza-A-homoolean-12-en-28-owego (**1**) i estru metylowego kwasu 3-nitrylo-3,4-seko-12-okso-12a-aza-C-homoolean-4(23)-en-28-owego (**2**).

Obydwa badane związki są produktami reakcji przegrupowania Beckmanna, której celem było otrzymanie laktamowych azapochodnych kwasu oleanolowego. Uważa się, iż obecność siedmioczłonowego układu laktamowego w cząsteczce triterpenoidu w korzystny sposób wpływa na zdolność przenikania przezskórnego różnorodnych substancji aktywnych, co sprawia, iż badane związki można zaliczyć do potencjalnych aktywatorów wchłaniania preparatów leczniczych aplikowanych na skórę.

Analiza rentgenograficzna związku **1** potwierdziła lokalizację i strukturę siedmioczłonowego układu laktamowego (pierścień A, Schemat), określonych wcześniej w oparciu o badania spektroskopowe (IR, MS, ^1H - i ^{13}C -NMR).

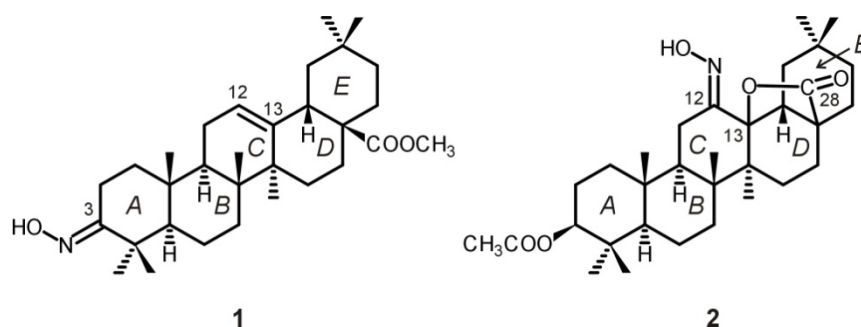
W asymetrycznej części komórki elementarnej związku **1** znajdują się dwie krystalograficznie niezależne cząsteczki A i B, które różnią się pomiędzy sobą głównie konformacją siedmioczłonowego heterocyklicznego pierścienia A. W cząsteczce A ten ostatni posiada konformację krzesłową, zaś w cząsteczce B formę skręconej łodzi. W obydwu cząsteczkach A i B pierścień C z grupą ketonową sprzężoną z wiązaniem C12=C13, posiada konformację półłodzi. Pozostałe pierścienie, to jest B, D i E, w obydwu krystalograficznie niezależnych cząsteczkach związku **1** wykazują formę krzesła w różnym stopniu zniekształconego.

W przypadku związku **2**, produktu reakcji przegrupowania Beckmanna, analiza rentgenograficzna nie potwierdziła struktury sugerowanej wcześniej na podstawie wyników badań spektroskopowych (IR, MS ^1H - i ^{13}C -NMR). Uzyskano natomiast obraz cząsteczki przedstawiony na schemacie.

**BADANIE STRUKTURY ESTRU METYLOWEGO KWASU
3-HYDROKSYIMINO-OLEAN-12-EN-28-OWEGO I 3 β -
ACETOKSY-12-HYDROKSYIMINOOLEAN-28,13 β -LAKTONU**

Anna Froelich, Andrzej Gzella, Barbara Bednarczyk-Cwynar i Lucjusz Zaprutko

*Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny im. Karola
Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*



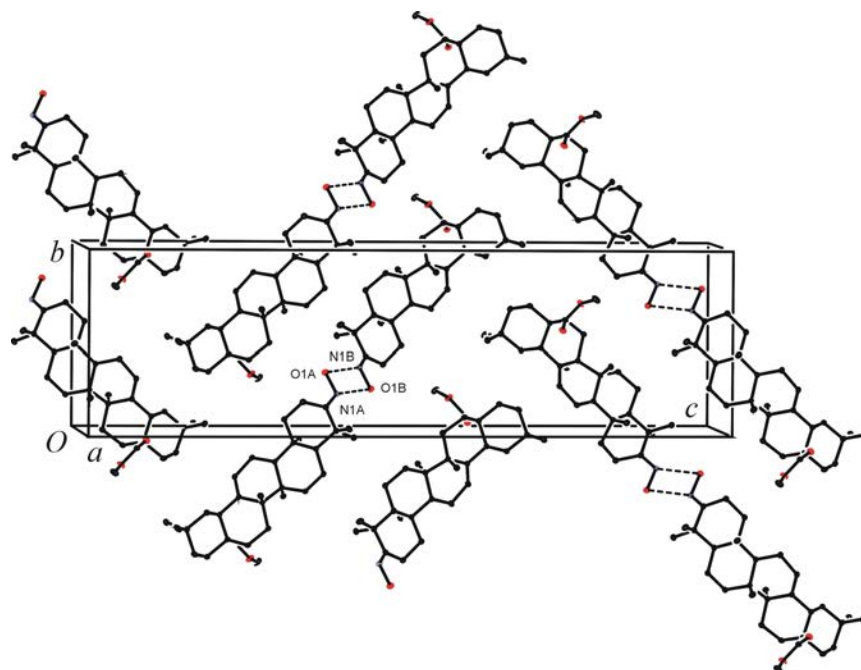
Celem pracy było pełne wyjaśnienie struktury estru metylowego kwasu 3-hydroksyimino-olean-12-en-28-owego (**1**) i 3 β -acetoksy-12-hydroksyiminoolean-28,13 β -laktonu (**2**). Obydwa badane związki posłużyły jako substraty w reakcji przegrupowania Beckmanna, celem otrzymania azapochodnych kwasu oleanaolowego, zawierających siedmioczłonowy układ laktamowy. Warto w tym miejscu wspomnieć, iż obecność tego ostatniego układu w cząsteczce triterpenoidu w korzystny sposób wpływa na zdolność przenikania przezskórnego preparatów leczniczych aplikowanych na skórę.

Analiza rentgenograficzna wykazała, iż występująca w obydwu wymienionych w tytule związkach grupa oksymowa wykazuje konfigurację *trans*.

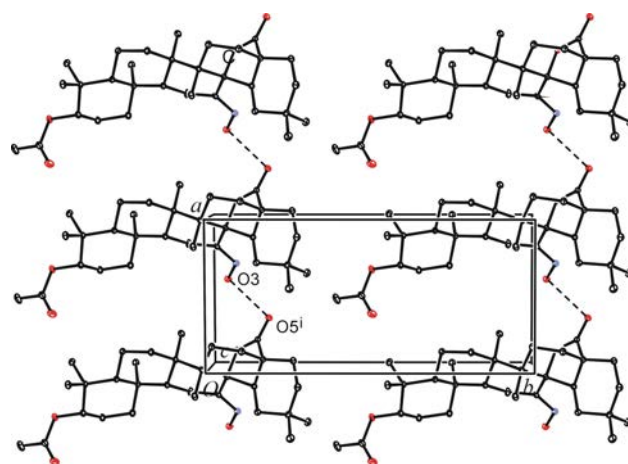
W asymetrycznej części komórki elementarnej związku **1** znajdują się dwie krystalograficznie niezależne cząsteczki A i B, różniące się pomiędzy sobą głównie konformacją pierścienia A. W cząsteczce A pierścień ten posiada konformację skręconej łodzi, zaś w cząsteczce B formę krzesła. W obydwu cząsteczkach A i B pierścień C z wiązaniem podwójnym C12=C13 wykazuje konformację półłodzi o różnym stopniu zniekształcenia. Pozostałe pierścienie w krystalograficznie niezależnych cząsteczkach związku **1** oraz wszystkie sześcioczłonowe pierścienie A–E w związku **2** posiadają formę krzesła w różnym stopniu zniekształconego. Pięcioczłonowy układ laktonowy w cząsteczce związku **2** wykazuje konformację koperty.

W sieci kryształu związku **1** krystalograficznie niezależne cząsteczki A i B łączą się wiązaniami wodorowymi O1A–H1A...N1B i O1B–H1B...N1A w dimery. W kryształcie związku **2** cząsteczki uczestniczą w tworzeniu wiązań wodorowych O3–H3A...O5ⁱ [(i) 1+x, y, z], łącząc się w ten sposób w łańcuchy, narastające wzdłuż osi krystalograficznej *a*.

a)



b)



Rycina 1 (a) i (b). Wiązania wodorowe odpowiednio w kryształach związku **1** i **2**; dla związku **2** kod symetrii (*i*) 1+*x*, *y*, *z*.

BADANIE STRUKTURY ESTRU METYLOWEGO KWASU 3-TIOKSO-3a-AZA-A-HOMOOLEAN-12-EN-28-OWEGO I ESTRU METYLOWEGO KWASU 3 β -ACETOKSY-12-TIOKSO-12a-AZA-C-HOMOOLEAN-28-OWEGO

Anna Froelich, Andrzej Gzella, Barbara Bednarczyk-Cwynar i Lucjusz Zaprutko

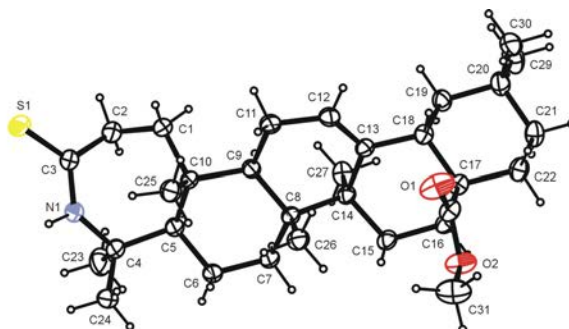
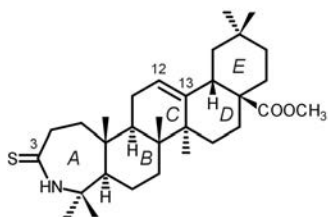
Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Celem pracy było pełne wyjaśnienie struktury estru metylowego kwasu 3-tiokso-3a-aza-A-homoolean-12-en-28-owego (**1**) i estru metylowego kwasu 3 β -acetoksy-12-tiokso-12a-aza-C-homoolean-28-owego (**2**).

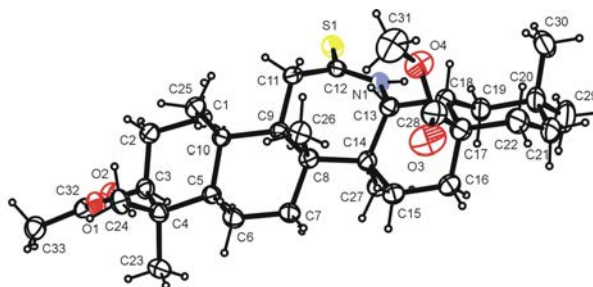
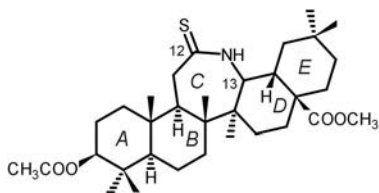
Obydwa badane związki są siarkowymi analogami laktamowych azapochodnych kwasu oleanolowego.

Spektroskopowe badania (IR, MS, ^1H - i ^{13}C -NMR) struktury związków **1** i **2** potwierdzono i uzupełniono za pomocą analizy rentgenograficznej, uzyskując niżej przedstawiony obraz ich cząsteczek.

a)



b)



Rycina 1 (a) i (b). Obraz cząsteczki odpowiednio związku **1** i **2**.

FROM 6- TO 5- COORDINATED Sb^{III} IN $[(\text{CH}_3)_3\text{PH}]_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$: TRANSITION PATHWAYS FROM SINGLE-CRYSTAL X-RAY DIFFRACTION

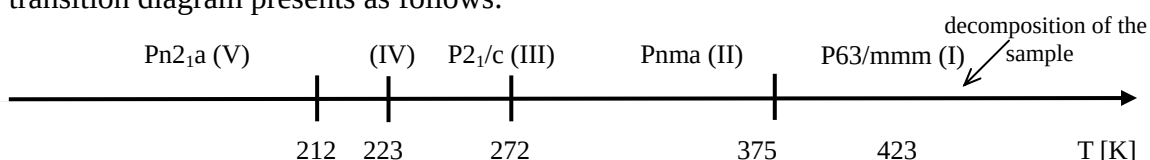
A. Gagor^a, M. Wojtaś^b, R. Jakubas^b, A. Pietraszko^a

^a*Institute of Low Temperature and Structure Research Polish Academy of Sciences,
Okólna 2, 50-950 Wrocław, Poland,*

^b*Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Joliot-Curie 14, 50-383
Wrocław, Poland,*

a.gagor@int.pan.wroc.pl

In search of a new ferroelectric materials the inorganic-organic salt $[(\text{CH}_3)_3\text{PH}]_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$ was synthesized and structurally characterized. A non-standard phase transition, resulting in the increase of symmetry at 212 K, was established by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and dilatometry. The determined phase transition diagram presents as follows:



The polar nature of phase (V) was confirmed by piezoelectric measurements.

Single-crystal X-ray diffraction shows that the parent hexagonal high temperature phase (I) consists of highly disordered $[(\text{CH}_3)_3\text{PH}]^+$ cations and $[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]^-$ anions with octahedral environment of Sb^{III} ions. The successive transitions from phase (I) to (V) are related to the change of chlorine arrangement in $[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]^-$ anions. Additionally, the transition from phase (I) to (II) is connected with ordering of $[(\text{CH}_3)_3\text{PH}]^+$ cations. The arrangement of the anions evolves with temperature from face sharing octahedra in phase (I) to corner sharing square pyramids in low temperature phase (V) via various intermediate states. It is also evidenced that a weak C-H...Cl interactions are responsible for the observed structure arrangement in low temperature phases. Figure 1 presents hydrogen bonds between methyl groups and disordered $[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]^-$ ions in orthorhombic phase (II).

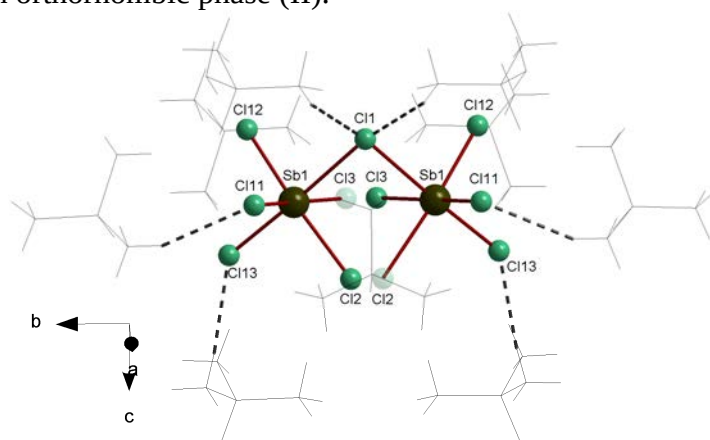


Fig. 1. Hydrogen bonds C-H...Cl in orthorhombic phase (II)

STRUKTURA KRystaliczna MERBITALU I JEGO TIOPOCHODNYCH

Marlena Gryl¹, Anna Gębska¹, Anna Stasiewicz-Urban², Katarzyna Stadnicka¹

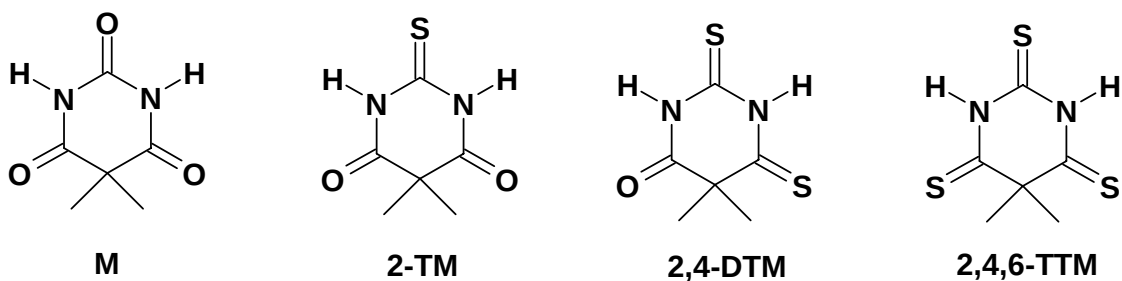
¹ Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Ingardena 3, 30 – 060 Kraków

² Uniwersytet Jagielloński, Wydział Farmaceutyczny, ul. Medyczna 9, 30 – 688 Kraków

Pochodne kwasu barbiturowego, ze względu na obecność komplementarnych donorów i akceptorów wiązań wodorowych, stanowią cenne komponenty w projektowaniu faz krystalicznych o zadanych własnościach [1]. Podczas gdy barbiturany są związkami szeroko badanymi, własności i struktura tiobarbituranów są wciąż słabo poznane [2]. Dotychczas tiopochodne barbituranów wykorzystywane były w farmakologii, jako preparaty działające uspokajająco, w leczeniu bezsenności, padaczki oraz w anestezjologii.

Ostatnio dokonano syntezy tiopochodnych merbitalu: 2-tiomerbital (2-TM), 4-tiomerbital (4-TM), 2,4-ditiomerbital (2,4-DTM), 4,6-ditiomerbital (4,6-DTM) oraz 2,4,6-tritiomerbital (TTM) [3].

Celem obecnie przeprowadzonych badań było poznanie struktury krystalicznej merbitalu (M) oraz tiopochodnych przedstawionych na Schemacie, i wpływu obecności atomów siarki na geometrię cząsteczki i architekturę upakowania.



Schemat

Dane krystalograficzne dla zbadanych struktur krystalicznych związków wymienionych w Schemacie przedstawiono w Tabeli poniżej.

Dokonano analizy długości wiązań, wartości kątów walencyjnych, geometrii wiązań wodorowych oraz opisano sieci wiązań wodorowych w ujęciu teorii grafów [4]. Z przeprowadzonej analizy wynika, że występowanie odmiennych systemów wiązań wodorowych w badanych strukturach jest wynikiem odmiennych tiopodstawień (elektroujemności atomu siarki i tlenu wynoszą odpowiednio 2.58 i 3.44) i może być powiązane z realizacją określonej formy rezonansowej cząsteczki (mezomeria).

Oceniono przydatność tiopochodnych merbitalu jako bloków budulcowych w inżynierii krystalicznej materiałów NLO.

Tabela. Dane krystalograficzne dla merbitalu i jego tiopochodnych:

Symbol	M	2-TM	2,4-TM	2,4,6-TTM
Grupa przestrzenna	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
a [Å]	5.7139(6)	5.5396(6)	5.7530(1)	6.0268(3)
b [Å]	6.4861(6)	7.2224(7)	7.5960(1)	7.6601(4)
c [Å]	10.6680(12)	10.0420(1)	9.9690(2)	10.1773(6)
α [°]	83.729(4)	89.613(4)	85.606(8)	81.218(3)
β [°]	81.010(4)	79.718(5)	76.807(9)	75.054(2)
γ [°]	64.348(5)	78.987(5)	79.111(7)	77.365(2)
V [Å ³]	351.64(6)	387.88(7)	416.25(12)	440.64(4)
Z, Dx [g/cm ³]	2, 1.475	2, 1.474	2, 1.502	2, 1.540

Literatura

- [1] M. Gryl, A. Krawczuk, K. Stadnicka, *Acta Cryst. B* (2008), submitted.
- [2] H. Takechi, K. Kubo, H. Takahashi, T. Matsumoto, *Acta Cryst. E* **63** (2007) o701.
- [3] A. Stasiewicz-Urban, Praca doktorska, Collegium Medicum UJ, Kraków 2007.
- [4] J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimon, N.-L. Chang., *Angew. Chem. - Int. Edition in English*, **34** (1995) 1555.

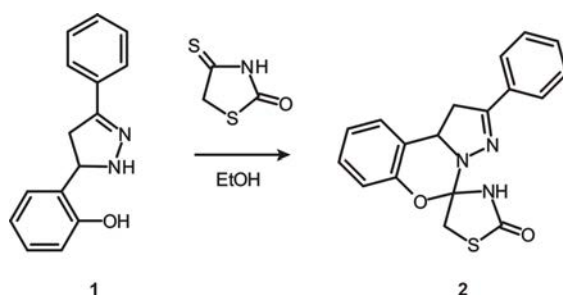
STRUKTURA PRODUKTU REAKCJI 3-FENYLO-5-(2-HYDROKSYFENYLO)-4,5-DIHYDROPIRAZOLU Z 4-TIOKSO-2-TIAZOLIDYNONEM

A. Gzella,^a R. B. Lesyk,^b D. Ya. Havrylyuk^b

^a *Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*

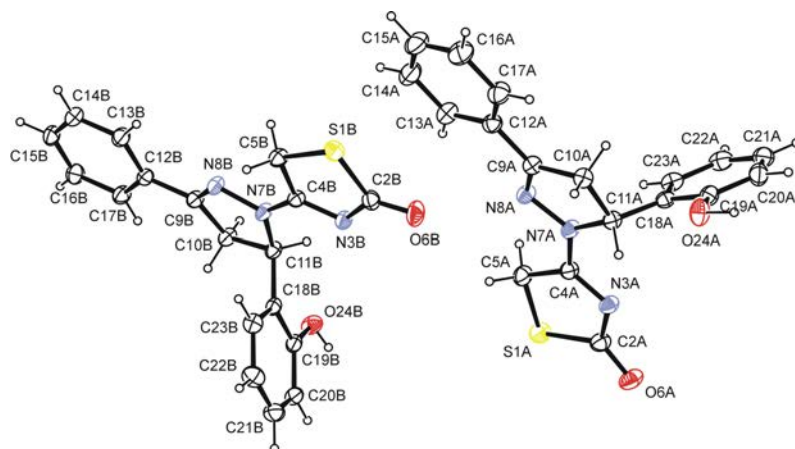
^b *Katedra Chemii Farmaceutycznej, Organicznej i Bioorganicznej, Lwowski Narodowy Uniwersytet Medyczny im. Danyła Halickiego, ul. Pekarska 69, Lviv 79010, Ukraina*

Schemat 1



W poszukiwaniu nowych leków z grupy pochodnych tiazolidyny o działaniu przeciwnowotworowym i przeciwdrobnoustrojowym Lesyk i współpracownicy przeprowadzili reakcje, mające na celu przyłączenie do układu tiazolidyny innych układów heterocyklicznych [1-4]. Metoda ta pozwoliła otrzymać związki charakteryzujące się nowym profilem działania farmakologicznego, wzmocnić ich aktywność i / lub obniżyć toksyczność.

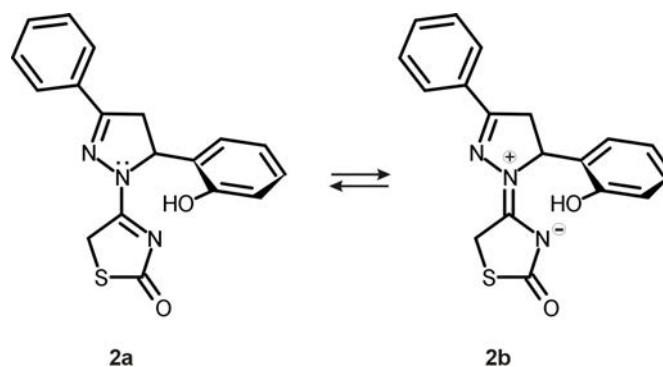
W reakcji 3-fenyl-5-(2-hydroksyfenyl)-4,5-dihydropirazolu z 4-tiokso-2-tiazolidynonem otrzymano związek heterocykliczny **2** posiadający w cząsteczce, jak przypuszczano, układ benzoksazynopirazoliny (Schemat 1). Analiza rentgenograficzna struktury sugerowanej na podstawie wyników badań spektroskopowych ¹H- i ¹³C-NMR nie potwierdziła. Produkt reakcji zidentyfikowano jako 4-[5-(2-hydroksyfenyl)-3-fenyl-4,5-dihydropirazol-1-ilo]-5H-tiazol-2-on (Rycina 1).



Rycina 1. Obraz dwóch krystalograficznie niezależnych cząsteczek związku **2a/2b**

Obserwowane wartości długości wiązań N3–C4 [częst. A i B: 1.3127(19) i 1.304(2) Å] i C4–N7 [częst. A i B: 1.3176(19) i 1.323(2) Å], wydłużone w stosunku do normalnej długości podwójnego wiązania C=N, 1.279(1) Å [5] odpowiednio o około 16 i 11σ oraz 18 i 20σ, wskazują na wyraźnie zaznaczony częściowo podwójny charakter obydwu wiązań. Pozwala to wnioskować, iż w cieple stałym analizowany związek posiada strukturę pośrednią pomiędzy formami **2a** i **2b**. (Schemat 2, Rycina 1).

Schemat 2



Literatura

- [1] R. Lesyk, B. Zimenkovsky, *Curr. Org. Chem.*, **8**, 1547 (2004).
- [2] R. Lesyk, B. Zimenkovsky, D. Atamanyuk, F. Jensen, K. Kiec-Kononowicz i A. Gzella, *Bioorg. Med. Chem.*, **14**, 5230 (2006).
- [3] R. Lesyk, O. Vladzimirska, S. Holota, L. Zaprutko i A. Gzella, *Eur. J. Med. Chem.*, **2**, 641 (2007).
- [4] D. Havrylyuk, B. Zimenkovsky, O. Vasylenko, L. Zaprutko, A. Gzella, R. Lesyk, *Eur. J. Med. Chem.*, w druku
- [5] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen i R. Taylor (1987). *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, pp. S1–19.

REDUCTION OF RHENATES(VII) WITH HYDROGEN CHLORIDE AND THE STRUCTURE OF ITS RE(VI) PRODUCTS

Małgorzata Holyńska and Tadeusz Lis

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

Recent results of systematic investigation on the reaction of rhenates(VII) with gaseous hydrogen chloride will be presented. Hydrogen chloride is claimed here to play the role of the reducing agent. The resulting product, pentachloridooxidorhenate(VI) anion (Fig. 1), obtained as a series of phosphonium salts, will be discussed. Particularly the salts **A** and **B** (see Fig. 2 for the phosphonium counter-ions structure) will be taken into account as yielding the most plausible X-ray measurement results.

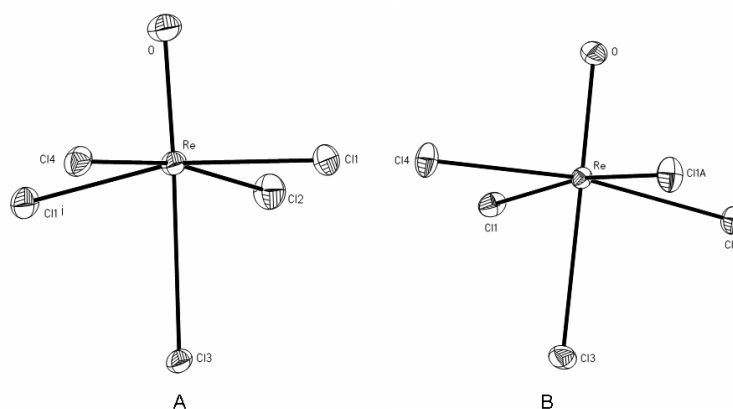


Fig. 1. The pentachloridooxidorhenate(VI) anion in the salts **A** and **B**.

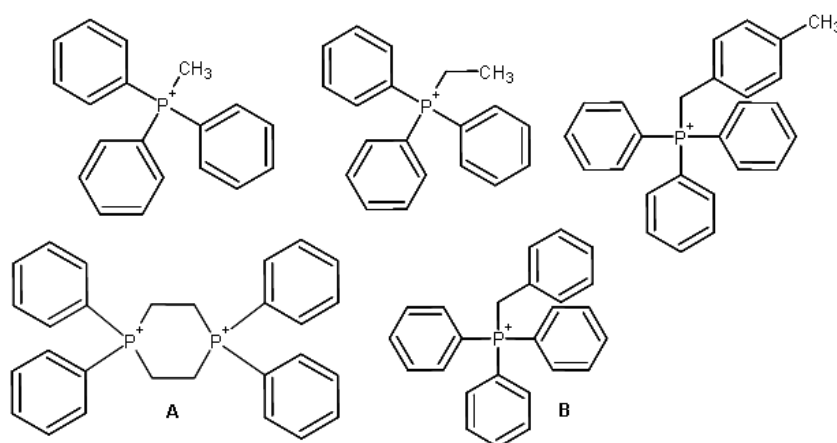


Fig. 2. Phosphonium cations used as counter-ions in the presented series of pentachloridooxidorhenate(VI) salts.

SYNTEZA I STRUKTURA

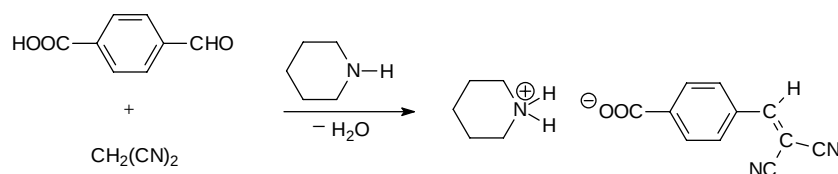
4-(2,2-DICYJANOWINYLO)BENZOESANU PIPERYDINIOWEGO

Rafał Hurlak^{1,*}, Paweł Zawadzki^{1,*} i Piotr Milart²

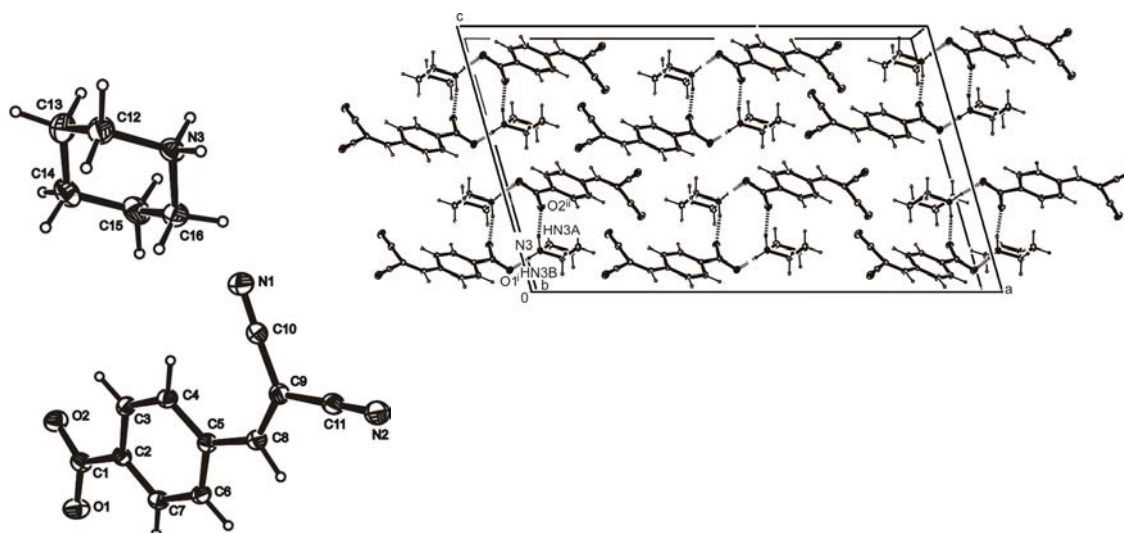
¹ Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław,

² Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Badany związek, 4-(2,2-dicyjanowinylo)benzoesan piperydyniowy, był otrzymany w jednym etapie z *p*-karboksybenzaldehydu, malononitrylu i piperydyny. Osad surowego produktu oczyszczono przez krystalizację z etanolu. Sól piperydyniową otrzymano z wydajnością 80%.



Pochodne 2,2-dicyjanowinylobenzenu badane są pod kątem zastosowania w optyce nieliniowej [1-3], jednakże kryształy analizowanego przez nas związku należą do centrosymetrycznej grupy przestrzennej.



Układ jednoskośny, C2/c, $a = 28.061(6)$ Å, $b = 6.6695(13)$ Å,
 $c = 16,430(4)$ Å, $\beta = 105.74(2)^\circ$

A-30

W kryształach występują silne wiązania wodorowe N-H $\cdots$ O.

wiązanie	D $\cdots$ A	D-H	H $\cdots$ A	<(DHA)
N3-HN3B $\cdots$ O1 ⁱ	2.676(2)	1.02(2)	1.66(2)	175.1(19)
N3-HN3A $\cdots$ O2 ⁱⁱ	2.764(2)	0.89(2)	1.89(2)	167.3(18)

kody symetrii: i = x-1/2, y-1/2, z; ii = -x+1/2, y-1/2, -z+1/2

* Struktura została wyznaczona przez studentów III roku pod kierunkiem Julii Bąkowicz i Ilony Turowskiej-Tyrk z Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

Literatura

- [1] J. C. Li, Z. Q. Xue, K. Z. Wang, Z. M. Wang, C. H. Yan, Y. L. Song, L. Jiang, D. B. Zhu, *J. Phys. Chem.*, **108** (2004) 19348.
- [2] M. Antipin, V. N. Nesterov, S. Jiang, O. Borbulevych, D. M. Sammeth, E. V. Sevostianova, T. V. Timofeeva, *J. Mol. Struct.*, **650** (2003) 1.
- [3] M. Antipin, T. V. Timofeeva, R. D. Clark, V. N. Nesterov, M. Sanghadasa, T. A. Barr, B. Penn, L. Romero, M. Romero, *J. Phys. Chem.*, **102** (1998) 7222.

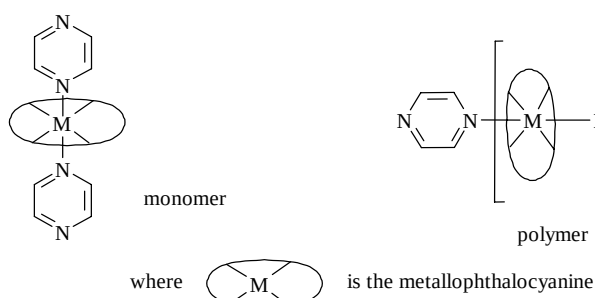
PYRAZINE CONTROL OF THE SOLID-STATE SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY OF Zn(II)Pc

Jan Janczak and Ryszard Kubiak

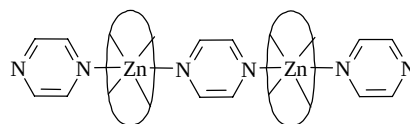
*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
Okólna 2 str. 50-950 Wrocław*

Studies of metallophthalocyaninato complexes (MPc) are still of the interest due to their many technological important features [1]. One of the useful methods of the MPc's functionalization is their transformative or not transformative recrystallization in organic solvents. For many MPc's including the zinc phthalocyanine too, the complexes, formed with solvents composed of monodentate N-donating molecules, are well studied and also their single crystal X-ray structures are known [2]. This is not so good in the case of the potentially N-bidentate additive molecules like pyrazine (pyz).

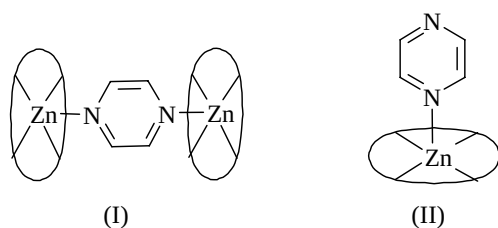
Recrystallization of ZnPc in liquid pyrazine depends on the thermal processing condition and yields to formation of the crystals with the 2(ZnPc):3(pyz) composition or to the well developed great prismatic single crystals of β -ZnPc. Various experimental results for Fe(II), Co(II) and Rh(II) Pc systems with pyrazine shown to possibility of the formation of two kinds of complexes: monomers and polymers.



In both types of complexes the central M(II) exhibits 4+2 coordination. However, in the case of the 2(ZnPc):3(pyz) composition, we supposing that the ZnPc and pyz molecules can not be arranged and connected in such way as



This statement is supported by the literature data and also by our results [3], which indicate that only mono-axially coordination of ZnPc is possible (I and II).



To revise the idea, and in particular to verify how the building blocks of the 2ZnPc:3pyz phase are arranged in the solid state, we decided to obtain and investigate the 2(ZnPc):3pyz crystals and the

results as well as the role of pyrazine for control of the solid-state supramolecular chemistry of ZnPc will be presented.

Literatura

- [1] C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol. 2, VCH Publishers, New York, 1993, Vol. 3, 1993, Vol. 4, 1996.
- [2] J. Janczak, R. Kubiak, *Polyhedron*, **21** (2002) 265; J. Janczak, R. Kubiak, *Inorg. Chim. Acta*, **342** (2003) 64; J. Janczak, R. Kubiak, *Polyhedron*, **26** (2007) 2997.
- [3] R. Kubiak, J. Janczak, M. Śledź, E. Bukowska, *Polyhedron*, **26** (2007) 4179.

FRICITION SURFACE INVESTIGATION WITH FERROCENES

Hieronim Piotr Janecki

TU Radom, WMTiW Computer Aided Chemistry Lab., Chrobrego 27, 26-600 Radom

Experimental data were obtained for the isotopes labelled ferrocene derivatives synthesis and for boundary friction systems with ferrocene derivatives. The use of labelled lubricant in the friction allows the classification of positive action of ferrocene derivatives. It is possible because the addition of labelled derivatives allows the analysis of upper layers after friction experiments. The Deming Cycle proved to be of great help in the experiment discussed in the present article.

Wear is one of the major tribological problems in engineering practice today. According to a survey published by the Japan Machinery Federation [1], information about 25% of tribological problems is connected with high wear. The knowledge and experience in the field of modern analytical methods could be helpful in solving tribological and engineering problems. Currently a lot of research is being done on the reduction of the wear of friction pairs. Figure 1 show the implementation of the Deming Cycle used when planning and performing the experiment discussed in the present article.

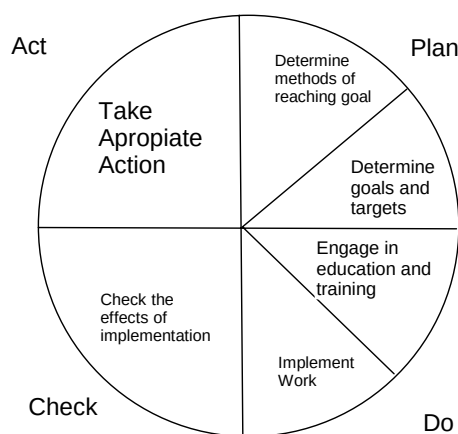


Fig.1 Cycle of "Plan - Do - Check - Act"

The goal of introduction of labelled ferrocene derivatives [2] was the investigation of interaction between Surface and tested sulphur and ferrocene derivative, the investigation of upper layers, simulation of boundary friction, the analysis of reaction layer as well as the first selection of derivatives for further tests. Scheme given in Figure 1 is good starting point for further wear mechanism discussions and surface investigations. Additionally the introduction of surface roughness problems opens the possibility for surface measurements and calculations e.g. using the fractal method [3]. Progress in materials development and application began during World War II as a result of increasing needs. As a result of electronics industry and space technology needs there has been a rapid progress in physical methods of surface analysis. Modern analytic methods could also be used for high technology or investigations of friction pairs in tribology. Ones of many possibilities are isotopic labelling, which answer some questions about formation of real contact point and boundary layer formation.

Special experiments were carried out to determine ferrocene concentration in the upper layers working in ferrocene derivative solution. The tribological examined species from B 1010 brass and £H15 stainless steel were studied using Auger Electron Spectrometer 9812807 VARIAN. The analysis of £H15 steel species (before and after friction) showed the same elements in equal amounts. In both species there was higher carbon or chromium concentration than in the standards (according to PN Polish Standard). Pure ferrocene $C_{10}H_{10}Fe$ as well as more complicated derivate [2] was synthesized and analysed in experimental and modelling conditions. The general structure of searched target compounds has been shown in [4]. All derivatives were synthesized stepwise.

Experimental

The synthesis of used compounds was complicated, the synthetic way describes following five steps: step I - synthesis of ferrocene; step II - synthesis of carbonyl derivatives; step III - synthesis of diols during reduction; step IV -synthesis of ^{35}S sulphur derivatives $H_2^{35}S$ + -diol in proper condition gives proper 1,3-dialkyl-2-thia $^{35}[3]$ ferrocenophanes (abbreviated as 1SJ – 4SJ). step V - synthesis of ^{59}Fe ferrocene. For synthesis of ferrocene with ^{59}Fe "Armco Foil" 0.2*50*100mm was used, "Armco Foil" was used as anode. The labelled elements in specially synthesized compounds could help to analyse iron from the compounds on steel surface. This method together with other analytical methods, e.g. Auger spectroscopy, Moessbauer spectrometry, electron or X-ray microanalysis makes it possible to represent with high approximation some physical and chemical phenomena occurring on friction pair surfaces. Our investigations were carried out on the test machines described in earlier works [4,5]. Wear investigations were carried out by means of the four ball tribometer in order to compare wear results of a steel-steel friction pair with a large contact area and at low pressure. The concentration of labelled sulphur acting together with ferrocene and ferrocene sulphide on brass B 1010 (plate on plate) surface at various temperatures is given in Fig. 2. Sulphur concentration in tested oils was 0.5% ^{35}S .

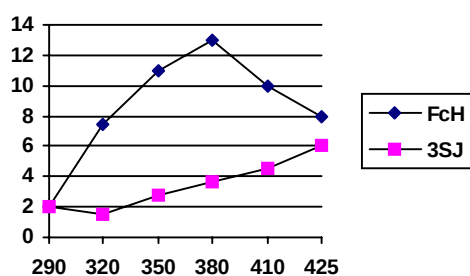


Fig.2 Dependence of labelled ^{35}S sulphur concentration on B1010 surface on temperature for ferrocene (FcH) and 3SJ-ferrocenophane from Temperature [2].

Literature

- [1] Japan Machinery Federation: "Research Rapport of Energy Conservation", 1982.
- [2] H.P. Janecki "Ferrocene derivatives in boundary lubrication modeling", 49 Th. Int. Cryst Con. Poster.
- [3] Jones T.A.: "Surface measurement and fractal characterization of naturally fractured rocks" J. Phys., 425, (1992), 1269 - 1275D.
- [4] Janecki H.P.: "The influence of ferrocene derivative on tribological behaviour of lubricants" Dissertation, Inst. Nucl. Chem. Techn., Warsaw 1988.
- [5] Janecki H.P.: "Ferrocene derivatives in boundary lubrication". Tribology Letters, 24, (2), November (2006), 99-103.

PORÓWNANIE STRUKTUR KRYSTALICZNYCH TIOPOCHODNYCH FENOBARBITALU (LUMINALU)

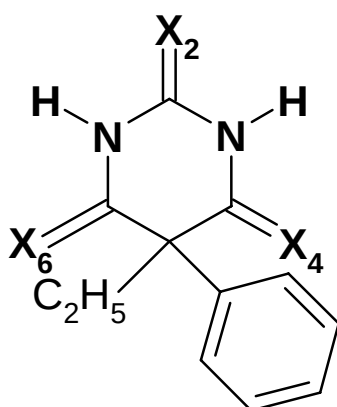
Alicja Janik¹, Katarzyna Madej², Anna Stasiewicz-Urban³, Katarzyna Stadnicka¹

¹ *Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Ingardena 3, 30 – 060 Kraków*

² *Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Tarnowie, ul. Mickiewicza 8, 33-100 Tarnów*

³ *Uniwersytet Jagielloński, Wydział Farmaceutyczny, ul. Medyczna 9, 30 – 688 Kraków*

Wśród licznych pochodnych kwasu barbiturowego luminal stanowi jeden z najciekawszych związków ze względu na właściwości farmakologiczne i tworzenie największej liczby odmian polimorficznych [1]. Dotychczas zbadano struktury odmian polimorficznych: I i II [2], III [3], V oraz pseudopolimorficznej odmiany XIII [4]. Luminal jest stosowany jako lek przeciwpadaczkowy, jednak ze względu na liczne efekty uboczne zostaje stopniowo wycofywany z użytku. Reakcja siarkowania fenobarbitalu odczynnikami Lawesson’a prowadzi do utworzenia szeregu tiopochodnych takich jak: 2-tioluminal (2-TL), 2,4-ditioluminal (2,4-DTL), 4,6-ditioluminal (4,6-DTL), 2,4,6-tritioluminal (2,4,6-TTL) [5,6]. Wymienione tiopochodne przedstawiono na rysunku poniżej.



	X ₂	X ₄	X ₆
2-TL	S	O	O
2,4-DTL	S	S	O
4,6-DTL	O	S	S
2,4,6-TTL	S	S	S

Rysunek 1

Tiopochodne fenobarbitalu stanowią również interesujące bloki budulcowe do celów inżynierii krystalicznej materiałów o określonych własnościach, w tym własnościach polarnych lub chiralnych. Podjęte badania strukturalne miały na celu rozpoznanie wpływu atomów siarki na strukturę cząsteczki luminalu i określenie sposobu upakowania cząsteczek w kryształach, w odniesieniu do zachowania cząsteczki luminalu w jego odmianach polimorficznych. Dane krystalograficzne dla zbadanych struktur przedstawiono w Tabeli 1. Wymienione związki krystalizują w centrosymetrycznych grupach przestrzennych. Badając geometrię cząsteczek i architekturę wiązań wodorowych, stwierdzono istotne różnice we właściwościach grup karbonylowych i tiokarbonylowych znajdujących się w pozycjach 2, 4 i 6 pierścienia heterocyklicznego. Grupy tiokarbonylowe, jako potencjalne akceptory, włączają się do systemu wiązań wodorowych tylko w przypadku obecności atomów siarki w pozycji 4 i 6. Sieci wiązań wodorowych opisano w ujęciu teorii grafów [7].

A-33

Z przeprowadzonej analizy wynika, że występowanie różnych sieci wiązań wodorowych w badanych strukturach może być spowodowane przemieszczeniem elektronów związanym z dążeniem układu do stabilizacji określonej formy mezomerycznej cząsteczki.

Tabela 1. Dane krystalograficzne badanych faz krystalicznych.

Symbol	2-TL	2,4-DTL	4,6-DTL	2,4,6-TTL
Grupa przestrzenna	P-1	P ₂ ₁ /c	P ₂ ₁ /c	P ₂ ₁ /c
a [Å]	7.7440(1)	12.7301(9)	12.5367(3)	9.7387(3)
b [Å]	10.2994(1)	7.6792(6)	7.2168(2)	12.7818(1)
c [Å]	16.0099(2)	12.9900(1)	13.5550(4)	10.9533(4)
α [°]	95.273(1)	90.00	90.00	90.00
β [°]	73.453(1)	108.343(3)	90.528(1)	107.056(1)
γ [°]	82.606(1)	90.00	90.00	90.00
V [Å ³]	1202.75(2)	1205.34(2)	1226.33(6)	1303.48(7)
Z, Dx [g/cm ³]	4, 1.371	4, 1.457	4, 1.432	4, 1.429

Literatura

- [1] G.M. Day, W.D.S. Motherwell, W. Jones, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** (2007) 1693.
- [2] C. Platteau, J. Lefebvre, S. Hemon, C. Baehtz, F. Danede, D. Prevost, *Acta Cryst.* **B61** (2005) 80.
- [3] P.P. Williams *Acta Cryst.* **B30** (1974) 12.
- [4] P.P. Williams *Acta Cryst.* **B29** (1973) 1572.
- [5] A. Stasiewicz-Urban, M. Kubaszek, M. Żylewski, M. Cegła, J. Bojarski, *Polish J. Chem.* **78** (2004) 2105.
- [6] A. Stasiewicz-Urban, Praca doktorska, Collegium Medicum UJ, Kraków 2007.
- [7] J. Bernstein, R.E. Davis, L. Shimon, N.-L. Chang, *Angew. Chem. - Int. Edition in English* **34** (1995) 1555.

WYSOKOCIŚNIENIOWE BADANIA STRUKTURALNE TETRAHYDROFURANU

Damian Jęczmiński, Kamil Dziubek i Andrzej Katrusiak

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

Tetrahydrofuran (C_4H_8O , THF), organiczny związek z grupy eterów cyklicznych będący pochodną furanu, stosowany jest głównie jako uniwersalny rozpuszczalnik aprotyczny w wielu syntezach organicznych (np. hydroborowaniu, reakcji Grignarda). Pierścień tetrahydrofuranowy jest także elementem struktury cukrów i innych cząsteczek mających znaczenie biologiczne, w tym reszt cukrowych RNA i DNA. Z tego względu konformacja pierścienia THF ma szczególne znaczenie.

Luger i Buschmann wykonali monokrystaliczne badania rentgenograficzne zamrożonego THF w 103 K i 148 K [1]. Wynika z nich, że THF krystalizuje w grupie przestrzennej $C2/c$, $Z = 4$, a cząsteczki leżą na osi dwukrotnej i przyjmują symetrię C_2 . Na podstawie spektroskopii EMS (Electron Momentum Spectroscopy) i obliczeń *ab initio* [2] wykazano, że w fazie gazowej najbardziej stabilny jest konformer o symetrii C_s . Trzeba jednak zaznaczyć, że w fazie gazowej cząsteczki THF ulegają zjawisku pseudorotacji pomiędzy konformacjami o symetrii C_1 , C_2 (konformacja półkrzesłowa) i C_s (konformacja kopertowa), nieznacznie różniącymi się energią. Wiele publikacji podaje zresztą różne wartości energii tych konformerów. W celu wyznaczenia właściwości konformacyjnych cząsteczek THF podjęliśmy badania strukturalne kryształów w warunkach wysokiego ciśnienia.

THF został wykrystalizowany w komorze wysokociśnieniowej [3], w ciśnieniu 2,2 GPa i 3,3 GPa. Pomiary dyfraktometryczne przeprowadzono w temperaturze pokojowej. W obu wymienionych wartościach ciśnienia kryształ miał symetrię grupy przestrzennej $C2/c$, $Z = 4$ i był izostrukturalny z fazą niskotemperaturową. Parametr połałdowania pierścienia q_2 Cremera i Pople'a [4] obliczony za pomocą programu PLATON [5] jest niższy dla danych wysokociśnieniowych: 0,310(5) Å w 2,2 GPa i 0,312(5) Å w 3,3 GPa w porównaniu z 0,348(5) Å w 103 K i 0,355(4) Å w 148 K. W planach jest wykonanie badań wysokociśnieniowych THF w wyższym ciśnieniu.

Literatura

- [1] P. Luger, J. Buschmann *Angew. Chem. Int. Ed.* **22** (1983) 410.
- [2] T. Yang, G. Su, C. Ning, J. Deng, F. Wang, S. Zhang, X. Ren, Y. Huang *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 4927-4933.
- [3] L. Merrill, W. A. Bassett *Rev. Sci. Instrum.* **45** (1974) 290-294.
- [4] D. Cremer, J. A. Pople *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1354-1358.
- [5] A. L. Spek *J. Appl. Cryst.* **36** (2003) 7-13.

NEW MACROCYCLIC COMPLEXES OF COPPER AND NICKEL - ON THE NETWORK AND CHARGE DENSITY TOPOLOGIES

**Radosław Kamiński,^{a,b} Paweł Śledź,^b Sławomir Domagała,^b
Bohdan Korybut-Daszkiewicz,^c Krzysztof Woźniak^{b*}**

^a Department of Chemistry, Warsaw University of Technology, Noakowskiego 3, 00-664
Warsaw, Poland

^b Department of Chemistry, Warsaw University, Pasteura 1, 09-093 Warsaw, Poland

^c Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224
Warsaw, Poland

Macrocyclic complexes of copper and nickel are very interesting and vigorously studied building blocks for new molecular machines precursors design and synthesis. So far these moieties have been applied in i.e. preparation of electrochemically controlled molecular shuttle [1], and further studies on them are currently under way.

Here we report the structural (Figure 1) and experimental charge density (Figure 2) analyses of new model macrocyclic and bis-macrocyclic [2] copper and nickel complexes, which may be potentially applied in synthesis of molecular machines and crystal engineering.

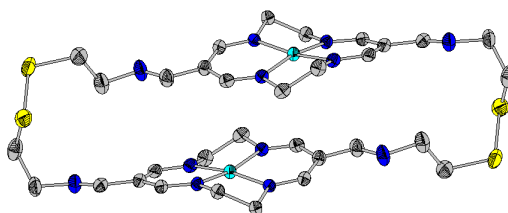


Figure 1

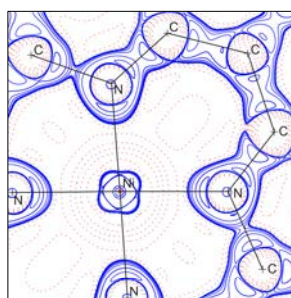


Figure 2

References

- [1] B. Korybut-Daszkiewicz, A. Więckowska, R. Bilewicz, S. Domagała, K. Woźniak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 1668-1672;
- [2] M. Galińska, B. Korybut-Daszkiewicz, U. E. Wawrzyniak, R. Bilewicz, P. Śledź, R. Kamiński, P. Dominiak, K. Woźniak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, DOI: 10.1002/ejic.200701231.

STRUKTURA DIESTRU ETOKSYKARBONYLOMETYLOWEGO KWASU 1-FENYLO-2,5-DIMETYLOPIROLO-3,4- DIKARBOKSYLOWEGO

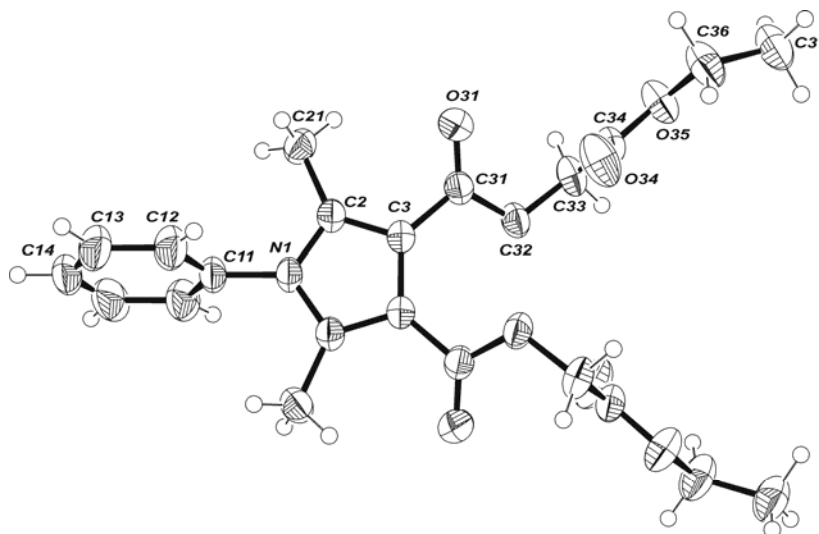
**Zbigniew Karczmarzyk¹, Wiesław Malinka², Aleksandra Redzicka²,
Andrzej Fruziński³**

¹*Instytut Chemii, Akademia Podlaska, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce*

²*Katedra i Zakład Chemii Leków, Akademia Medyczna, ul. Tamka 1, 50-137 Wrocław*

³*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116,
90-924 Łódź*

Tytułowy diester etoksykarbonylometylowy kwasu 1-fenylo-2,5-dimetylopirolo-3,4-dikarboksyowego wyizolowano z mieszaniny produktów reakcji alkilowania 1-fenylo-2,5-dimetylopirolo-3,4-dikarboksyimidu za pomocą bromooctanu etylu jako nieoczekiwany produkt uboczny. Strukturę molekularną nowego związku ustalono metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej. Związek ten krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej C2/c z osią dwukrotną przechodzącą przez atomy C14, C11 i N1 dzielącą cząsteczkę na dwie identyczne części.



Dane krystalograficzne: C₂₂H₂₅NO₈, M_r = 431.43, układ jednoskośny, C2/c, *a* = 13.6409(5), *b* = 12.6503(4), *c* = 12.6946(4) Å, β = 102.410(2)°, V = 2139.42(12) Å³, Z = 4, D_x = 1.339 g cm⁻³, μ = 0.102 mm⁻¹, MoKα, λ = 0.71073 Å, T = 293 K, R = 0.0411 dla 2591 refleksów.

STRUKTURA N,N-BIS(4,6-DIMETYLO-3-OKSO-2,3-DIHYDROIZOTIAZOLO[5,4-*b*]PIRYD-2-YLO)-*o*-METOKSYBENZYLOAMINY

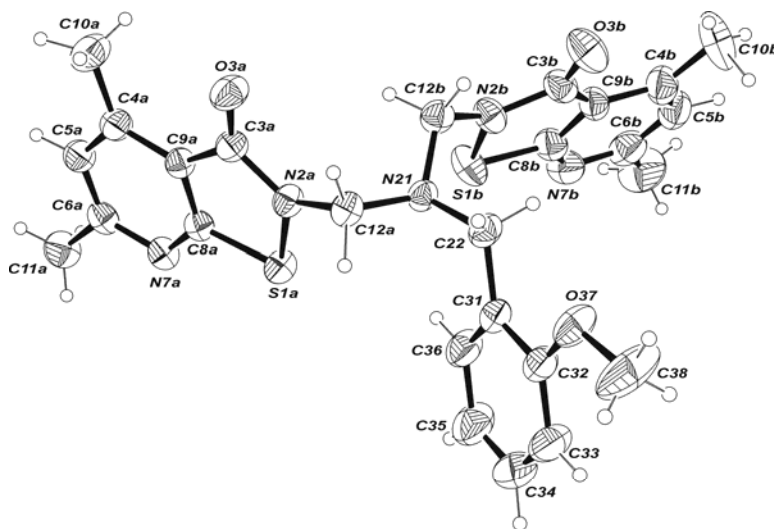
Zbigniew Karczmarczyk¹, Wiesław Malinka², Piotr Świątek² i Andrzej Fruziński³

¹*Instytut Chemii, Akademia Podlaska, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce*

²*Katedra i Zakład Chemii Leków, Akademia Medyczna, ul. Tamka 1, 50-137 Wrocław*

³*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*

Niektóre z syntetyzowanych w naszym zespole prostych 2-podstawionych 4,6-dimetyloizotiazolo[5,4-*b*]pirydyn-3(2H)-onów, testowane w ramach międzynarodowego programu TAACF (Tuberculosis Antimicrobial Acquisition & Coordinating Facility), hamowały w 100% wzrost prątków gruźlicy. Wśród badanych połączeń znalazła się również tytułowa N,N-bis(4,6-dimetylo-3-okso-2,3-dihydroizotiazolo[5,4-*b*]piryd-2-ylo)-*o*-metoksybenzyloamina o budowie specyficznej N-zasady Mannicha.



Analiza rentgenowska badanego związku miała na celu potwierdzenie jego struktury molekularnej oraz wyznaczenie parametrów geometrycznych i konformacyjnych do wykorzystania w badaniach struktura-aktywność w grupie 4,6-dimetyloizotiazolo[5,4-*b*]pirydyn-3(2H)-onów.

Dane krystalograficzne: C₂₆H₂₇N₅O₃S₂, M_r = 521.65, układ jednoskośny, P2₁/n, *a* = 8.2284(3), *b* = 16.8045(6), *c* = 18.8428(6) Å, β = 93.360(1)°, V = 2600.99(16) Å³, Z = 4, D_x = 1.332 gcm⁻³, μ = 0.242 mm⁻¹, MoKα, λ = 0.71073 Å, T = 293 K, R = 0.0288 dla 2282 refleksów.

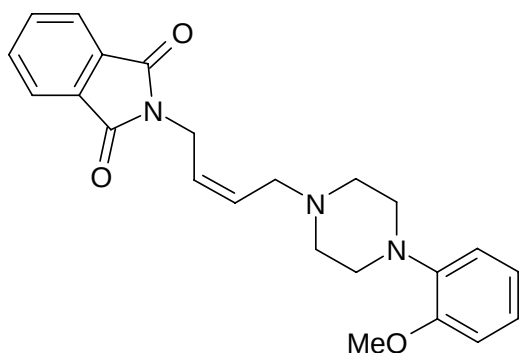
ARYLOPIPERAZYNY - KONFORMACJA I SIEĆ WIĄZAŃ WODOROWYCH IZOMERÓW *CIS* I *TRANS*

**Janina Karolak-Wojciechowska¹, Małgorzata Szczesio¹, Agnieszka Mrozek¹,
Piotr Kowalski²**

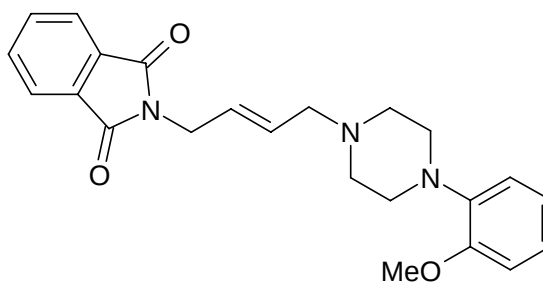
¹*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka*

²*Instytut Chemii Organicznej, Politechnika Krakowska*

Określono struktury dwóch pochodnych arylopiperazyn – izomerów *cis-trans* – w postaci wolnej i jako chlorowodorki. Związki badano jako potencjalne ligandy receptora serotoninowego 5HT-1A. Wyniki badań krystalograficznych posłużyły nie tylko do analizy budowy cząsteczek. Ze względu na istotną rolę wiązań wodorowych w tworzonym kompleksie ligand – receptor, zasadniczym celem badań było opisanie schematu wiązań wodorowych, ich podobieństw i różnic w izomerach *cis* i *trans*. Do opisu wiązań wodorowych wykorzystano grafy.



cis



trans

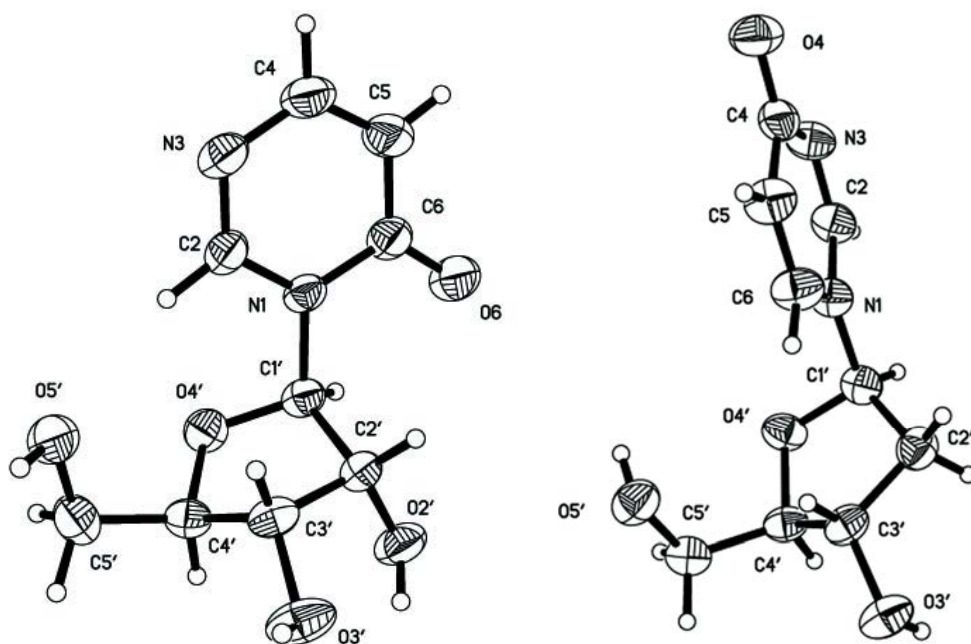
STRUKTURA KRystaliczna „UŁOMNYCH” ANALOGÓW NUKLEOZYDÓW PIRYmidynowych – RYBOFURANOZYDU 6-PIRyMIDYNONU I 2'-DEOKSYRYBOFURANOZYDU 4-PIRyMIDYNONU

**Janina Karolak-Wojciechowska¹, Elżbieta Sochacka², Iwona Kaczyńska²,
Karina Kraszevska²**

¹*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, ²Instytut Chemii Organicznej,
Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka*

„Ułomne” analogi kanonicznych nukleozydów pirymidynowych, pozbawione jednej funkcji karbonylowej, są interesującymi jednostkami monomerycznymi do syntezy modelowych oligonukleotydów stosowanych jako narzędzia molekularne w badaniach zależności pomiędzy strukturą a funkcją cząsteczek DNA i RNA, zgodnie z ogólnym podejściem zwanym chemiczną mutagenizacją.

W niniejszym komunikacie prezentujemy struktury dwóch pochodnych rybofuranozydu 6-pirymidynonu, które są „ułomnym” analogiem urydyny oraz 2'-deoksyrybofuranozydu 4-pirymidynonu - analogu 2'-deoksyurydyny.



Praca częściowo finansowana w ramach projektu promotorskiego N204 072 31/1867

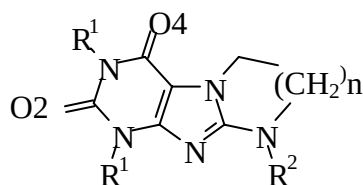
ODDZIAŁYWANIA C=O...H-N - GŁÓWNY MOTYW SIECI W KRYSZTAŁACH DWUCYKLICZNYCH POCHODNYCH TEOFILINY

**Janina Karolak-Wojciechowska¹, Małgorzata Szczesio¹, Andrzej Fruziński¹,
Katarzyna Kieć-Kononowicz², Anna Drabczyńska²**

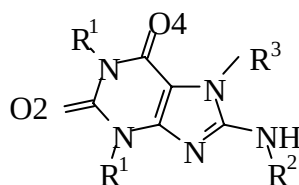
¹ Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka; 90-924 Łódź;

² Collegium Medicum UJ, Katedra Technologii Leków, 30-688 Kraków

W dotychczasowych badaniach pochodnych teofiliny zajmowaliśmy połączeniami trójcyklicznymi, tj. takimi, w których do szkieletu teofiliny dobudowany został trzeci pierścień (I). Celem prac jest poszukiwanie możliwie najlepszych ligandów receptorów adenozynowych [1].



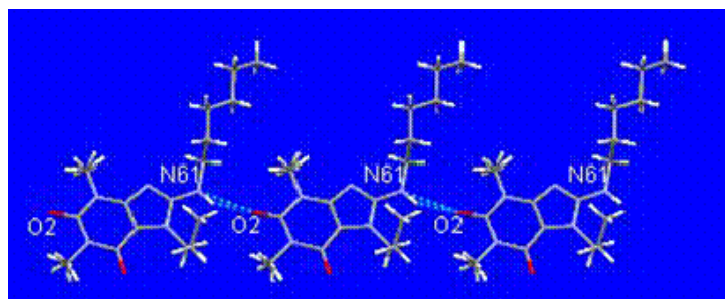
I



II

Najważniejszym zadaniem badań strukturalnych było znalezienie motywu struktury, tj. syntonu supramolekularnego wskazującego na samoorganizacyjne tendencje cząsteczek w każdym otoczeniu. Dotyczy to także środowiska biologicznego i oddziaływań z receptorem. Dotychczas zbadane cząsteczki łączyły się za pośrednictwem słabych wiązań wodorowych C=O...H-C. Dla pochodnych z $R^1 = \text{CH}_3$ akceptorem w tym wiązaniu jest zazwyczaj atom O2. Drugi atom tlenu O4 pełni tę rolę tylko wtedy, gdy $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Duży podstawnik R^1 „blokuje” atom O2. Donorem protonu w zbadanych strukturach jest zawsze jeden z atomów węgla dobudowanego pierścienia heterocyklicznego.

Obecnie zajęliśmy się pochodnymi teofiliny bez trzeciego pierścienia, tzw. struktury „otwarte” (II). Jego miejsce zastąpił podstawnik alifatyczny z grupą NH. Po zbadaniu szeregu struktur, stwierdziliśmy, że główny motyw struktury tworzony jest z udziałem wiązania wodorowego C=O...H-N (rys).



Praca częściowo finansowana w ramach projektu KBN 2 P05F 014 28.

Literatura

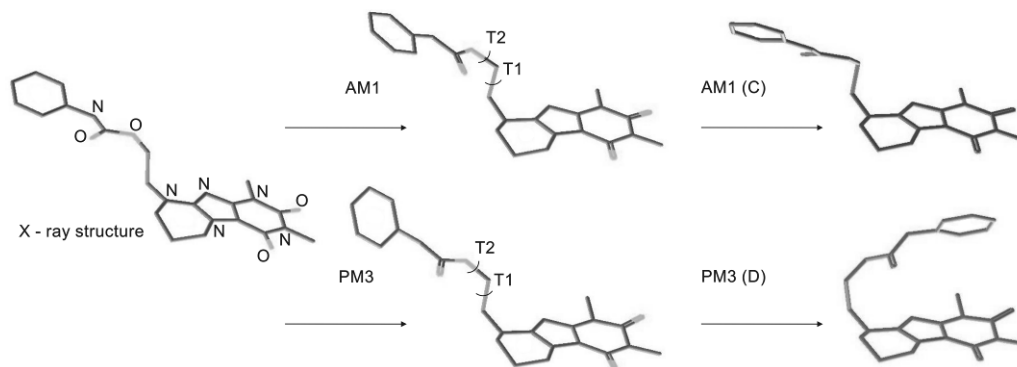
- [1] A. Drabczyńska, C. E. Muller, A. Schiedel, B. Schumacher, J. Karolak-Wojciechowska, A. Fruziński, W. Zobnina, O. Yuzlenko and K. Kieć-Kononowicz, Phenylethyl-substituted pyrimido[2,1-f]purinediones and related compounds: Structure–activity relationships as adenosine A₁ and A_{2A} receptor ligands. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* Volume 15, Issue 22, 15 November 2007, Pages 6956-6974

WYBÓR HAMILTONIANU DLA METODY SYSTEMATYCZNEGO PRZESZUKIWANIA W ANALIZIE KONFORMACYJNEJ

Andrzej Fruziński, Janina Karolak-Wojciechowska

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

Poszukując niskoenergetycznych konformacji cząsteczek związków aktywnych biologicznie, zajęto się analizą konformacyjną [N-phenyl carbamate of 1,3-dimethyl-9-(2-hydroxyethyl)-6,7,8,9-tetrahydropyrimido[2,1-f]purine-2,4(1H,3H)-dione]. Jako punkt wyjściowy do obliczeń posłużyły dane krystalograficzne uzyskane dla tej cząsteczki [1]. W związku z dużą swobodą rotacyjną podstawnika alifatycznego, zastosowano metodę systematycznego przeszukiwania dla dwóch kątów torsyjnych z użyciem hamiltonianu AM1 i PM3 przy pomocy programu Gaussian. Wybrane kąty torsyjne T1 i T2 łańcucha (rysunek) zmieniano co 10° w zakresie od -180° do +180°.



Rysunek. Cząsteczka z badań krystalograficznych wraz z konformacjami po relaksacji i w minimum energii dla metody AM1 i PM3.

Na odpowiednich mapach konformacyjnych znaleziono formy o niskich energiach w czterech umownych kwadrantach (A, B, C i D). Konformacja o minimalnej energii dla AM1 znajdowała się w obszarze C, zaś konformacja o minimalnej energii dla PM3 w obszarze D. Wyliczono populacje konformacji w tych czterech obszarach wokół lokalnych minimów energii na mapach otrzymanych na podstawie metod AM1 i PM3 (w zakresie globalne $E_{\min} + 3$ kcal/mol).

Następnie wyznaczono po dwie konformacje o minimalnej energii dla każdej z metod obliczeniowych z obszarów C i D. Konformacje te użyto jako startowe do minimalizacji energii metodą DTF z b3lyp/6-31G**. Porównanie odpowiednich par konformacji jednoznacznie wskazało obszary C jako zawierające konformacje o minimalnych energiach.

Analizy histogramów, wyników DFT i kątów torsyjnych pierścieni modelowanych cząsteczek wskazują na wybór hamiltonianu AM1 jako właściwy dla metody systematycznego przeszukiwania w przypadku badanego związku.

Literatura

- [1] A. Drabczyńska, C. E. Muller, A. Schiedel, B. Schumacher, J. Karolak-Wojciechowska, A. Fruziński, W. Zobnina, O. Yuzlenko and K. Kieć-Kononowicz, Phenylethyl-substituted pyrimido[2,1-f]purine-2,4-diones and related compounds: Structure-activity relationships as adenosine A₁ and A_{2A} receptor ligands. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* Volume 15, Issue 22, 15 November 2007, pp. 6956-6974

SYNTHESIS, STRUCTURAL INVESTIGATION AND THERMAL STABILITY OF 2-AMINOETHANOL-O-MAGNESIUM(II) PHTHALOCYANINE 2-AMINOETHANOL SOLVATE

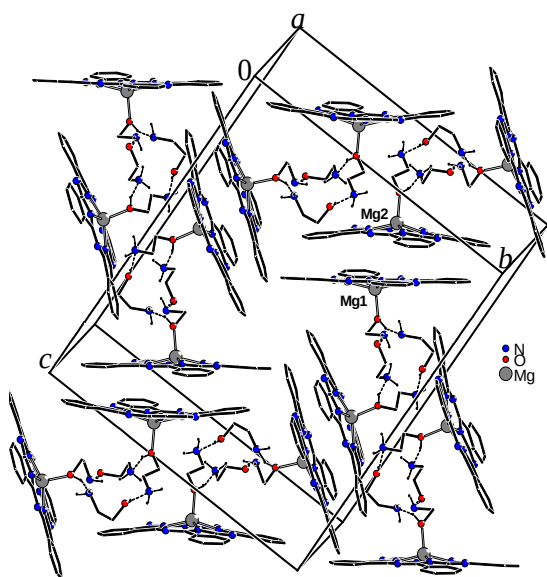
Vasyl Kinzhybalov, Jan Janczak

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

Peculiar interest in the magnesium phthalocyanine (MgPc) is concerned with its resemblance to chlorophyll. The 4+1 coordinated complexes of MgPc with O donor ligands deserve attention as chlorophyll's synthetic models, both possessing analogous environment of central Mg atom of four equatorial isoindole N atoms and apical O atom. Up-to-date quite a number of 4+1 type MgPc coordination complexes are known in comparison with a few of 4+2 type, the first type complexes are O-ligated and the second type are mainly represented by the complexes with N donor ligands.

The aim of the present work is to investigate a competition between the coordination preferences of the O and N donor atoms. For this study the 2-aminoethanol (2AE) as a ligand that possesses both O and N donor atoms was chosen and the synthesis, structural investigation and thermal stability of the $\text{MgPc}(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2) \cdot (\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$ compound has been described.

The title compound was obtained by recrystallization (150 °C, during 12 hours) of MgPc solution in 2AE, sealed under vacuum in glass ampoule. Termogravimetric analysis of the solid state sample shows that the compound is stable up to 150 °C. First mass loss (~9.3%) takes place at *ca.* 165 °C, when one of two 2-aminoethanol molecules release due to the breakage of hydrogen bonds. Subsequently at *ca.* 215 °C takes place a loss of the second ligand moieties (~9.3% mass loss), the ones coordinated to Mg atom. In result the β -modification of MgPc is formed.



The crystals are built of 2 crystallographically independent $\text{MgPc}(2\text{AE}) \cdot (2\text{AE})$ units. Both MgPc moieties possess saucer-shape geometry due to the interactions of the positively charged Mg-center with an axial O atom of 2AE molecules. The Mg-center of both independent molecules possesses a 4+1 type tetragonal pyramidal coordination.

Ab-initio quantum-mechanical calculations were carried out for 2 types of coordination: O- and N-. They showed that the ligation of MgPc by 2AE through O atom is more favourable from energetic point of view.

In conclusion it can be stated that MgPc shows the preference for the 4+1 type coordination by ligand O atom.

SUPRAMOLECULAR STRUCTURES OF PHENYLBORONIC ACIDS WITH BETAINES

**Paulina Klimentowska,¹ Michał K. Cyrański,¹ Grzegorz Stępień,¹
Andrzej Sporzyński² and Zofia Dega-Szafran³**

¹*University of Warsaw, Faculty of Chemistry, Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland,*

²*Warsaw University of Technology, Faculty of Chemistry, Noakowskiego 3, 00-664 Warsaw, Poland,* ³*Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Grunwaldzka 6, 60-780, Poznań, Poland, parog@chem.uw.edu.pl*

Phenylboronic acids attract an increasing scientific interest due to their new applications in organic synthesis, catalysis, analytical chemistry, pharmacology and medicine.¹ Following work on molecular recognition they have also recently been used as promising building blocks in crystal engineering in order to achieve predictably organized crystal materials.² Various types of novel supramolecular assemblies have been generated so far. The solid state structures of *ca.* 80 phenylboronic acids are known up-to-date.³ Most of them form two or three dimensional hydrogen bonded networks, where the most basic structural motif, similarly as in benzoic acids, is a dimer. The B(OH)₂ group acts as a donor of two hydrogens to hydrogen bonds. The variety of observed structures is a consequence of intermolecular interactions involving functional groups at phenylene ring, high rotational flexibility of the B(OH)₂ fragment and the presence of additional species in crystal lattice (*e.g.* molecules of solvent).

The carboxylate group (COO⁻) may be viewed as a good template for interaction with phenylboronic acid. Indeed, strong heterodimeric interactions of this kind were evidenced in the complexes of *p*-ethoxyphenylboronic acid with L-proline or betaine.⁴ Although the estimated interaction energies are rather large (above 20 kcal/mol)⁴ synergistic action of other species may lead to more complicated picture of interactions, what results *e.g.* in tetravalent boron formation.⁵ In this report we present and analyze further molecular complexes of phenylboronic acid derivatives with betaine or N,N'-dimethylpiperazine di-betaine. The latter systems are zwitterionic and may be viewed as good models of aminoacids. In this way we simulate the interactions on the surface of a typical protein (or peptide), where usually complex systems of hydrogen bonds are formed, many of which have partially ionic character. The structures of complexes were determined by X-ray diffraction on a single crystal.

The financial support from the Ministry of Science and Higher Education Republic of Poland (Grant N204 01932/0614) is kindly acknowledged.

References

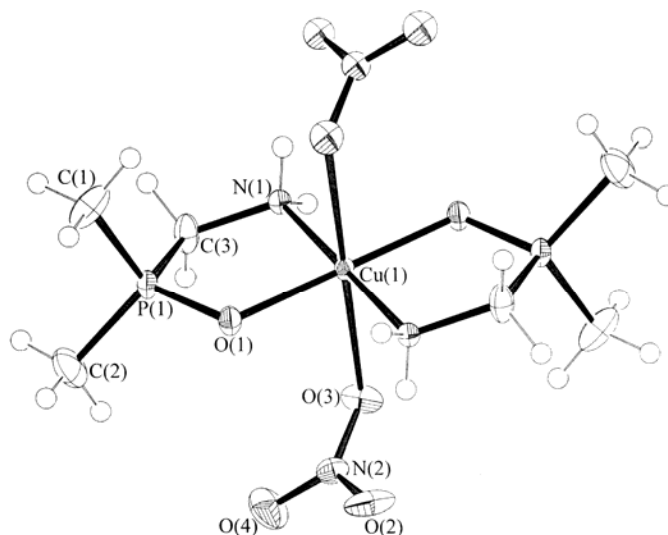
- [1] Hall, D. G., Ed. *Boronic Acids. Preparation, Applications in Organic Synthesis and Medicine*; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- [2] *e.g.* Maly, K. E.; Malek, N.; Fournier, J.-H.; Rodriguez-Cuamatzi, P.; Maris, T.; Wuest, J. D. *Pure Appl. Chem.* **2006**, 7, 1305.
- [3] Allen, F. H.; Davies, J. E.; Galloy, J. J.; Johnson, O.; Kennard, O.; McRae, E. M.; Mitchell, G. F.; Smith, J. M.; Watson, D. G. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1991**, 31, 187.
- [4] Rogowska, P.; Cyrański, M. K.; Sporzyński, A.; Ciesielski, A. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 1389.
- [5] Mohler, L. K.; Czarnik, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7037.

STRUKTURA KRYSTALICZNA [Cu(NO₃)₂(POC₃H₁₀N)₂]

Andrzej Kochel

Uniwersytet Wrocławski Wydział Chemii, F.Joliot-Curie 14
garfild9@gazeta.pl

Związek [Cu(NO₃)₂(POC₃H₁₀N)₂] otrzymano na drodze reakcji Cu(NO₃)₂ z DMAO. Powstały kompleks jest monomerem, w którym atom Cu(II) znajduje się wewnątrz zdeformowanego oktaedru. W pozycjach aksjalnych przyłączone są aniony azotanowe. Długość wiązania Cu(1)-O(3) wynosi 2.451(2) Å. Najkrótsza odległość pomiędzy atomami miedzi w sieci krystalicznej wynosi 6.041(2) Å. Badania magnetyczne pozwoliły stwierdzić, że w związku występują słabe oddziaływania typu antyferromagnetycznego, a wartość stałej zJ' wynosi -0.03 cm^{-1} .



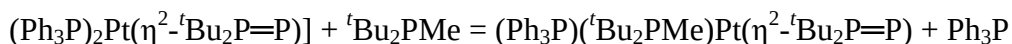
Rys.1. Struktura cząsteczki [Cu(NO₃)₂(POC₃H₁₀N)₂]. Elipsoidy termiczne narysowano z 50% prawdopodobieństwem.

**(DI-*tert*-BUTYLOMETYLOFOSFAN)(TRIFENYLOFOSFAN)
(η^2 -DI-*tert*-BUTYLOFOSFANYLOFOSFINIDEN)PLATYNA(0)**

Antoni Konitz, *Harald Krautscheid i Jerzy Pikies

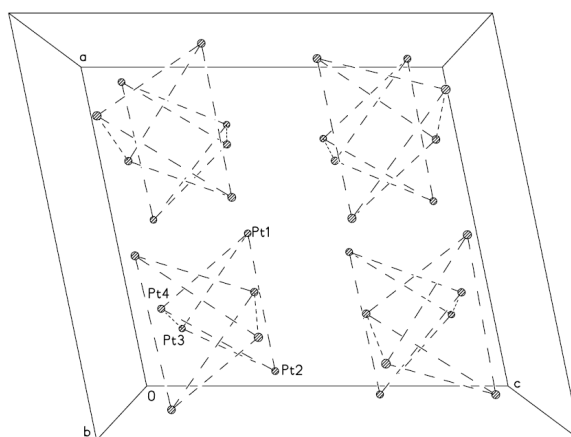
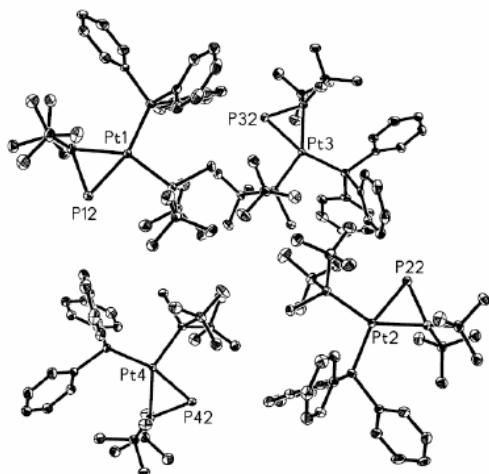
*Katedra Chemii Nieorganicznej, ul. G. Narutowicza 11/12, 80–952 Gdańsk
Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig, D-04103 Leipzig, Germany

Tytułowy związek $(\text{Ph}_3\text{P})(^t\text{Bu}_2\text{PMe})\text{Pt}(\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P})$ otrzymano podczas prac dotyczących reaktywności fosfanylofosfinidenofosforanu $^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}^t\text{Bu}_2(\text{Me})$ [1,2,3] przez wyniku wymianę ligandów pomiędzy $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\eta^2\text{-}^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P})]$ oraz nadmiarem $^t\text{Bu}_2\text{PMe}$ [4].



Związek krystalizuje w jednoskośnej grupie $\text{C}2/\text{c}$ z 4 cząsteczkami w niezależnej części komórki elementarnej tylko nieznacznie różniącymi się konformacją. Długości wiązań i kąty walencyjne we wszystkich cząsteczkach są niemal takie same. Odległości między atomami fosforu fragmentu $^t\text{Bu}_2\text{P}=\text{P}$ wynoszą od 2,0662(13) do 2,0677(13) Å wskazując na wielokrotny charakter wiązania P–P. Koordynacja atomów platyny jest płaska kwadratowa. Średnie płaszczyzny obejmujące Pt i 4 atomy fosforu są w przybliżeniu równoległe do płaszczyzny a - b komórki elementarnej. Wychylenia atomów P ze średnich płaszczyzn PtP_4 nie przekraczają 0,05 Å, a kąty między tymi płaszczyznami nie przekraczają kilkunastu stopni. Z cząsteczek części niezależnej można utworzyć czworościan, który dość dobrze spełnia wymagania symetrii dla disfenoidu rombowego

Dane kryształu i procesu udokładniania ($\text{C}2/\text{c}$, $a = 29,924(2)$, $b = 29,928(2)$, $c = 33,233(3)$ Å, $\beta = 101,646(9)^\circ$, $Z = 32$, $T = 120$ K, 21017 refleksów z $I > 2\sigma(I)$, $R_{\text{int}} = 0,026$, $\mu = 4,05 \text{ mm}^{-1}$, $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,026$, $wR(F^2) = 0,069$).



Literatura

- [1] H. Krautscheid, E. Matern, I. Kovacs, G. Fritz, J. Pikies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623**, (1997) 1917–1924.
- [2] H. Krautscheid, E. Matern, J. Pikies, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624**, (1998). 501–505.
- [3] H. Krautscheid, E. Matern, J. Pikies, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626**, (2000) 2133–2135.
- [4] E. Matern, J. Pikies, G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623** (2000) 2136–2142.

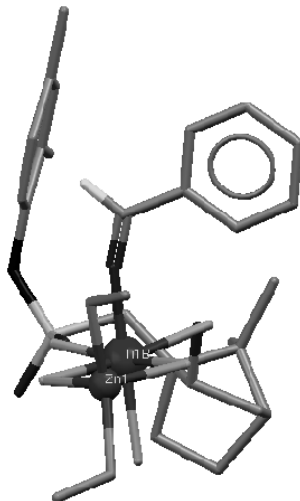
MODELE KATALIZATORÓW TiL_2 ENANCJOSELEKTYWNEJ ADDYCJI Et_2Zn DO ALDEHYDÓW

Anna Kozakiewicz, Andrzej Wojtczak

*Zakład Krystalochemii i Biokrystalografii, Wydział Chemii UMK,
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń.*

Dużą rolę w asymetrycznej syntezie alkoholi odgrywają chiralne ligandy tworzące z jonami tytanu i Et_2Zn kompleks aktywny. Chiralny ligand tworzy środowisko reakcji, które pozycjonując związek karbonylowy wpływa na konfigurację absolutną utworzonego produktu. Tak utworzony kompleksowy katalizator ułatwia przeniesienie grupy alkilowej. Nadmiar enancjomeryczny oraz konfiguracja absolutna produktu uzależniona jest więc od architektury liganda i kompleksu.

W przypadku monosulfonamidów znane są kompleksy typu $Ti(NMe_2)_2(L)_2$ [gdzie L to ligand sulfonamidowy], w których ligand wiąże się do jonu tytanu(IV) dwukleszczowo przez atom azotu grupy sulfonamidowej oraz jeden z atomów tlenu grupy sulfonowej [1]. Aktywność katalityczną w asymetrycznej addycji dietylocynku wykazują także kompleksy typu Ti_2L [2-4].



Przeprowadzono badania strukturalne serii monosulfonamidów, pochodnych bornan-2-onu z różnymi podstawnikami na węglu C2 w pierścieniu kamforowym. Zbadano katalityczną aktywność tej grupy ligandów określając wydajność przyłączenia Et_2Zn do benzaldehydu, konfigurację absolutną na centrum chiralnym otrzymanego 1-fenylopropanolu oraz nadmiar enancjomeryczny. Analizując geometrię cząsteczek ligandów oraz geometrię sfery koordynacyjnej Ti w kompleksach występujących w bazie CSD zaproponowano modele kompleksowych katalizatorów, wykorzystywanych w asymetrycznej addycji Et_2Zn do benzaldehydu. Zaproponowane modele kompleksów są zgodne z wnioskami wynikającymi z analizy danych aktywnościowych.

Literatura

- [1] S. Hamura, T. Oda, Y. Shimizu, K. Matsubara, H. Nagashima (2002) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1521-1527.
- [2] K-H. Wu, H-M. Gau (2004) *Organometallics*, **23**, 580-588.
- [3] L. T. Armistead, P. S. White, M. R. Gagné (1998) *Organometallics*, **17**, 4232-4239.
- [4] K-H. Wu, H-M. Gau (2003) *Organometallics*, **22**, 5193-5200.

STRUKTURA POCHODNYCH KWASU 6-METYLO-7-IZOPROPYLO-BICYKLO[2.2.2]-OKT-5-EN-2,3-DI- KARBOKSYLOWEGO

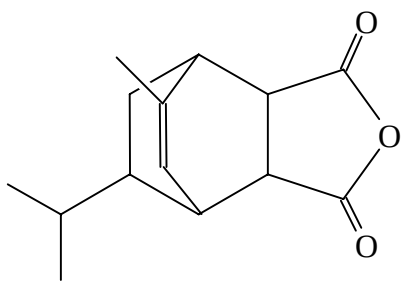
Wojciech Krawczyk¹, Marta Struga², Tadeusz Lis³, Jerzy Kossakowski²,
Anna E. Koziol¹

¹ Zakład Krystalografii, Wydział Chemii UMCS, 20-031 Lublin

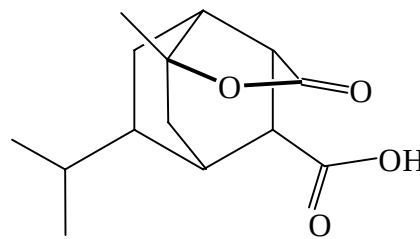
² Zakład Chemii Medycznej, Warszawski Uniwersytet Medyczny, 02-007 Warszawa

³ Zakład Krystalografii, Wydział Chemii UWr, 50-535 Wrocław

Bezwodnik kwasu 6-metylo-7-izopropylbicyklo[2.2.2]-okt-5-en-2,3-dikarboksylowego (**1**) w czasie częściowej hydrolizy ulega reakcji wewnątrzcząsteczkowego sprzężenia do wiązania podwójnego, dając γ -lakton **2**.

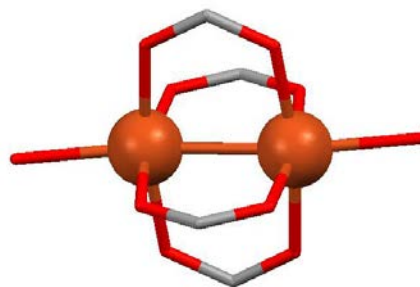


1



2

Związek **2**, użyty jako ligand do kompleksowania jonów Cu(II), tworzy kompleks dwurdzeniowy (**3**), o dość typowej dla ligandów zawierających grupy karboksylanowe budowie sfery koordynacyjnej. Cztery grupy COO⁻ mostkują oba jony Cu(II), a sfery koordynacyjne są uzupełniane do LK = 5 przez dwie cząsteczki wody.



3

Jednak rozbudowany szkielet cyklicznego węglowodoru – α -fellandrenu – stanowiący część hydrofobową cząsteczki **2**, wpływa w znaczący sposób na symetrię całego kompleksu **3** [Cu₂L₄ 2H₂O] oraz strukturę jego kryształu. Kompleks posiada symetrię osi czterokrotnej i krystalizuje jako solwat w grupie przestrzennej F432.

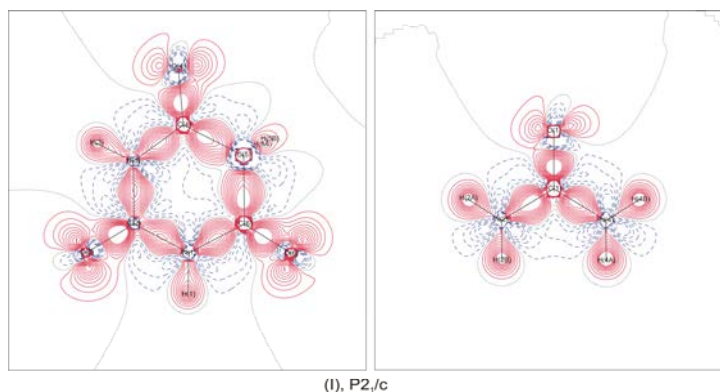
BADANIE ROZKŁADU DEFORMACJI GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ W ODMIANACH POLIMORFICZNYCH ADDUKTU KWASU BARBITUROWEGO I MOCZNIKA

Anna Krawczuk, Marlena Gryl, Katarzyna Stadnicka

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

W poszukiwaniu nowych materiałów NLO, zbadano fazy krystaliczne związku addycyjnego kwasu barbiturowego i mocznika – otrzymane na drodze inżynierii krystalicznej. Są to odmiany polimorficzne krystalizujące w grupach przestrzennych: $P2_1/c$ (I), Cc (II), $P\bar{1}$ (III) [1], wśród których pojawia się faza polarna, (II). Występowanie różnych form polimorficznych wymienionego adduktu można wyjaśnić w odniesieniu do rezonansowych stanów cząsteczki kwasu barbiturowego (zjawisko mezomerii). Aby potwierdzić powyższą hipotezę, podjęto analizę deformacji gęstości elektronowej we wszystkich trzech odmianach polimorficznych.

Niskotemperaturowe pomiary (100K) zostały wykonane za pomocą dyfraktometru monokrystalicznego Nonius KappaCCD wyposażonego w przystawkę Oxford Cryostream 700 Series Cooler. Eksperymentalny rozkład gęstości elektronowej dla badanych struktur krystalicznych zbadano w oparciu o multipolowy formalizm Hansena-Coppensa [2] wykorzystując pakiet programów XD2006 [3]. Analizę topologii rozkładu gęstości elektronowej: wartości $\rho(\mathbf{r})$ oraz Laplasjanu $\rho(\mathbf{r})$ w punktach krytycznych (CP) typu BCP i PCP, przeprowadzono korzystając z teorii AIM Badera [4]. Przykład statycznych map deformacji gęstości elektronowej dla cząsteczek w odmianie polimorficznej (I) został zamieszczony na Rys. 1.



Rys. 1 Statyczne mapy deformacji gęstości elektronowej cząsteczek kwasu barbiturowego i mocznika dla odmiany polimorficznej (I).

Badane odmiany polimorficzne są zbudowane z naprzemiennych warstw cząsteczek kwasu barbiturowego i mocznika. W (I) warstwy te są równoległe do płaszczyzny **ab**, przy czym warstwy mocznika zbudowane są z centrosymetrycznych dimerów połączonych wiązaniami wodorowymi typu N-H...O. Forma (II) zbudowana jest z warstw równoległych do płaszczyzny **bc**, każda cząsteczka kwasu barbiturowego oddziałuje poprzez wiązania wodorowe typu N-H...O z sąsiadującą cząsteczką mocznika. W odmianie polimorficznej (III) struktura zbudowana jest z dimerów cząsteczek kwasu barbiturowego i dimerów cząsteczek mocznika, które poprzez

wiązania wodorowe typu N-H...O tworzą taśmy. W (II) i (III), w odróżnieniu od (I), nie ma wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami tego samego typu.

Zgodnie z przewidywaniami we wszystkich trzech odmianach polimorficznych silne maksima deformacyjnej gęstości elektronowej są widoczne w środku wiązań kowalencyjnych. Istotne różnice w rozkładach $\rho(\mathbf{r})$ pojawiają się dla karbonylowych atomów tlenu, zarówno dla cząsteczek kwasu barbiturowego jak i mocznika. Mapy rozkładu ujemnego Laplasjanu potwierdzają różnice obserwowane na statycznych mapach deformacji gęstości elektronowej.

Ze względu na różne systemy wiązań wodorowych w badanych odmianach polimorficznych szczególną uwagę zwrócono na rozkład deformacji gęstości elektronowej w obszarach wszystkich wiązań wodorowych i potwierdzono odmienny charakter własności akceptorowych tlenów karbonylowych.

We wszystkich odmianach polimorficznych obserwuje się deficyt ładunku w środku pierścienia heterocyklicznego, podobnie jak to zostało zaobserwowane dla odmiany polimorficznej II barbitalu (weronalu) [5].

Przeprowadzone badania potwierdzają wzajemną relację pomiędzy występowaniem prawdopodobnych odmian mezomerycznych kwasu barbiturowego i specyficzną siecią wiązań wodorowych, która decyduje o rozróżnieniu odmian polimorficznych.

Literatura

- [1] M. Gryl, A. Krawczuk, K. Stadnicka *Acta Cryst. B* (2008), submitted.
- [2] N.K. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst. B* **28** (1972) 1646.
- [3] A. Volkov, P. Macchi, L.J. Farrugia, C. Gatti, P.R. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky (2006). XD2006 - a computer program for multipole refinement, topological analysis and evaluation of intermolecular energies from experimental and theoretical structure factors.
- [4] R.F.W. Bader, "Atoms in Molecules A Quantum Theory", Clarendon Press, Oxford, 1995.
- [5] B.M. Craven, R.O. Fox, H.P. Weber, *Acta Cryst. B* **38** (1982) 1942.

CHARAKTERYSTYKA STRUKURALNA, SPEKTROSKOPOWA ORAZ MAGNETYCZNA KOMPLEKSÓW MIEDZI(II) Z METYLOWYMI POCHODNYMI TLENKU 4-NITROPIRYDINY

**Anna Krojcer¹, Aniela Puszko², Maria Kubiak³, Anna Adach⁴
Gabriela Maciejewska¹, Maria Cieślak- Golonka¹**

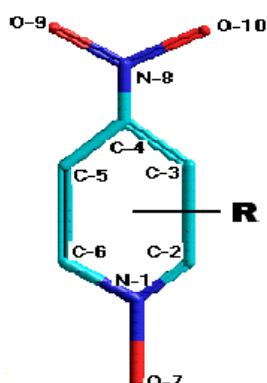
¹Politechnika Wrocławska, Zakład Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej, Wybrzeże
Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

²Uniwersytet Ekonomiczny, Katedra Chemii Bioorganicznej, ul. Komandorska 118/120,
53-345 Wrocław

³Uniwersytet Wrocławski, Zakład Krystalografii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

⁴Akademia Świętokrzyska, Instytut Chemii, ul Chęcińska 5, 25-020

N-tlenek 4-nitropirydyny oraz jego metylowe pochodne (rys.) stanowią ważną grupę związków, które posiadają szereg zastosowań biologicznych m.in jako cytotoksyny, związki przeciwgrzybiczne, antybakteryjne i przeciwzapalne [1]. Ponadto, są one intensywnie badane także ze względu na ich właściwości fizyczne, takie jak np. generowanie drugiej harmonicznej [2]. Dodatkowo znajdują one zastosowanie w produkcji laserów generujących specyficzne długości fali [3].



Rys. Wzór ogólny metylowych pochodnych
N-tlenku 4-nitropirydyny
R-podstawnik metylowy (R= 1-3)

Celem pracy była synteza i analiza stałych produktów układu $[Cu^{2+}$ -metylowe pochodne N-tlenku 4-nitropirydyny], która umożliwiła zbadanie wpływu anionu oraz położenia i liczby grup metylowych na skład i budowę finalnego kompleksu.

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano 5 nowych związków koordynacyjnych miedzi(II) z metylowymi pochodnymi N-tlenku 4-nitropirydyny, z czego dla czterech z nich określono struktury krystalograficzne. Trzy związki krystaliczne otrzymano w syntezie z azotanem miedzi(II), i jedną z octanem miedzi(II). Układ, w którym miedź występowała w połączeniu z anionem siarczanowym dał kompleks w postaci proszku. Związek z syntezy, w której użyto octan miedzi(II) to dimer, pozostałe to układy jednordzeniowe.

Literatura

- [1] A. Puszko, L. Wasylina, M. Pełczyńska, Z. Staszak, A. Adach, M. Cieślak-Golonka, M. Kubiak, J. Inorg. Biochem., 2007, 101, 117-126
- [2] P. Plaza, F. Le Guiner, M. Joyeux, N. Quy Dao, J. Zyss, R. Hierle, J. Molec. Struc., 1991, 247, 363-372
- [3] R. Glaser, G. Shiahuy Chen, Chem. Mater, 1997, 9, 28-35

**[Cd{SSi(OBu^t)₃}₂(SC₄H₈N₂)] - PIERWSZY KOMPLEKS
ZAWIERAJĄCY TION I RESZTĘ SILANOTIOLANOWĄ[‡]**

Anna Kropidłowska, Jarosław Chojnacki i Barbara Becker

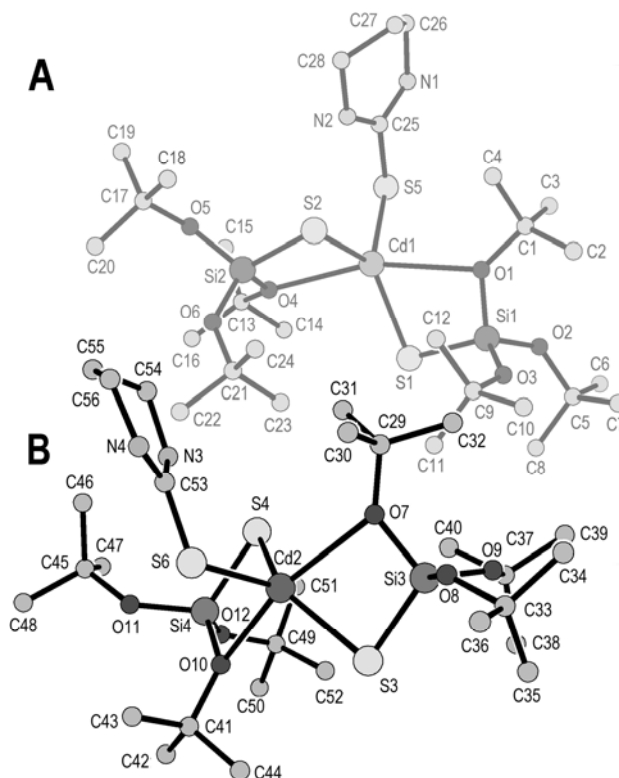
*Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska
ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk*

Kompleksy metali o rdzeniu bogatym w siarkę, będącym wynikiem obecności co najmniej dwóch różnych ligandów S-donorowych należą do rzadkości i wciąż niewiele wiadomo na temat związków zawierających jednocześnie tiolan i tion przykoordynowane do tego samego centrum metalicznego. W dotychczas opublikowanych pracach opisano, co prawda, związki Fe [1], Bi [2] czy Cd [3], jednakże prób syntezy układów zawierających resztę silanotiolanową nie podejmowano.

W ramach naszych prac, mających na celu uzyskanie nowych prekursorów siarczków o znaczeniu przemysłowym [4], skupiliśmy się nad syntezą kompleksów z mieszanymi ligandami S-donorowymi, z których jeden posiadałby właśnie wiązanie Si–S. Przeprowadzone badania dowiodły, że – gdy reakcję prowadzi się w układzie dwufazowym toluen/woda i stosuje katalizator przeniesienia międzyfazowego R'₄NX – możliwe jest uzyskanie związków, w których dodatkowym ligandem (poza resztą silanotiolanową) jest R₂NC(S)NR₂.

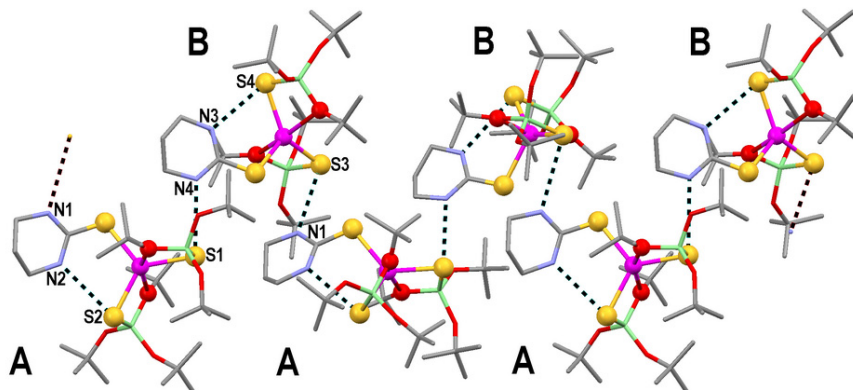
W ramach niniejszej pracy otrzymano i scharakteryzowano [Cd{SSi(OBu^t)₃}₂(SC₄H₈N₂)] **1** (Rys. 1). W kompleksie tym do atomu kadmu koordynują dwa (S,O)-chelatujące ligandy silanotiolanowe, zaś sferę koordynacyjną dopełnia 3,4,5,6-tetrahydropirymidyno-2(1H)-tion. Rdzeń układu CdS₃O₂ można opisać jako zniekształconą bipiramidę trygonalną z atomami tlenu w pozycjach apikalnych. W części niezależnej komórki elementarnej znajdują się dwie cząsteczki kompleksu (oznaczone jako **A** i **B**) różniące się wartościami kątów walencyjnych i torsyjnych, co wynika z odmiennej konformacji pierścienia heterocyklicznego tionu. Największe rozbieżności widać w wartościach kątów S_{Si}—Cd—S_{Si}, które wynoszą odpowiednio 126.90(3)° i 137.21(3)°.

W sieci krystalicznej wyróżnić można wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe N2—H2···S2 oraz N3—H3···S4, występujące – odpowiednio –



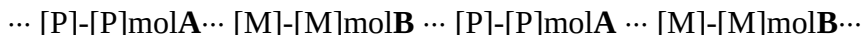
Rys. 1. Budowa związku [Cd{SSi(OBu^t)₃}₂(SC₄H₈N₂)] **1**.
Atomy wodoru dla przejrzystości pominięto.

w cząsteczkach **A** i **B**. Ponadto, molekuly te powiązane są ze sobą za pomocą dodatkowych, słabszych oddziaływań, także typu N—H···S. Wszystkie grupy NH są tym samym zaangażowane w tworzenie struktury łańcuchowej, co można uznać za kolejny dowód (*por.* [5]), że siarka silanotiolanowa w układzie elektrycznie obojętnym może pełnić rolę akceptora wiązania wodorowego.

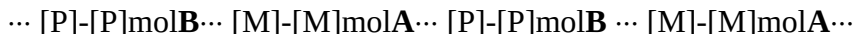


Rys. 2. Sieć oddziaływań (oznaczonych jako linie przerywane) w sieci krystalicznej związku **1**. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości.

Grupy silanotiolanowe w cząsteczce **A** mają dodatnie wartości kątów torsyjnych S-Si-O-C, a więc możemy je oznaczyć jako [P]-[P] [6], zaś w **B** przyjmują wartości ujemne [M]-[M] o zbliżonej wartości bezwzględnej. Związek **1** krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie $P2_1/c$ i zawiera równomolowe ilości naprzemiennie ułożonych, oddziałujących ze sobą konformerów [P]-[P] i [M]-[M], co możemy opisać schematycznie jako:



po inwersji:



Dla omawianego układu przeprowadzono, przy użyciu teorii funkcjonałów gęstości elektronowej (DFT), optymalizację geometrii* cząsteczek **A** i **B**, wykorzystując dane eksperymentalne jako wartości startowe. Wartości zoptymalizowane dla **A** i **B** różnią się, nawet jeżeli w obliczeniach nie uwzględniono obecności wiązań wodorowych i efektu upakowania w kryształ. Wartość energii cząsteczki **A** jest o ok. 0,25 kcal/mol większa aniżeli dla **B**, zaś główna różnica w budowie wynika ponownie z odmiennej konformacji 3,4,5,6-tetrahydropyrimidyno-2(1*H*)-tionu. Wyznaczona przez nas bariera inwersji tego pierścienia wynosi 3,64 kcal/mol.

Literatura

- [1] Bierbach, U., Saak, W., Haase, D. & Pohl, S. (1991). *Z. Naturforsch. B Chem. Sci.*, **46**, 1629–1634.
- [2] Farrugia, L. J., Lawlor, F. J. & Norman, N. C. (1995). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1163–1171.
- [3] Zheng, N., Bu, X., Lu, H., Zhang, Q. & Feng, P. (2005). *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11963–11965.
- [4] Kropidłowska A., Rotaru A., Strankowski M., Becker B., Segal E., *JTAC*, **91** (2008) 903-909.
- [5] Kropidłowska, A., Chojnacki, J., Becker, B., *J. Inorg. Biochem.*, **101** (2007) 578–584.
- [6] Chojnacki, J., Ciborska, A., Wojnowski, W. (2008). *Acta Cryst. C* **64** (2008) m240-m242.

*Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektów badawczych 1 T09A 117 30 oraz N204 154 31/3494.

Praca powstała przy wsparciu finansowym Fundacji na rzecz Nauki Polskiej.

*Obliczenia wykonano w Centrum Informatycznym Trójmiejskiej Akademickiej Sieci Komputerowej używając pakietu Gaussian 03.

WIĄZANIA WODOROWE I ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE W CHLORKOWYCH POCHODNYCH IMIDAZOLU

M. Królikowska, J. Nawrocka

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

Czwartorzędowe sole amoniowe stanowią ciekawą grupę związków ze względu na szerokie spektrum zastosowań. W poszukiwaniu nowych układów z tej grupy przeprowadzono syntezę i wyznaczono struktury kilku soli z anionem Cl⁻ [1,2]. W prezentowanej pracy przedstawiony zostanie wpływ wiązań wodorowych i oddziaływań międzycząsteczkowych na geometrię cząsteczek i aranżację przestrzenną jonów w niżej wymienionych solach:

1. chlorowodoru (2 – cyklododecyloksometylo – 1- butan) imidazoliowym,
2. chlorku 1,4 – di(1 – imidazolilo) butanu,
3. chlorowodoru 1 - (3 – metylofenylo – 2 – undekanoksylometylo) imidazoliowym,
4. chlorowodoru 1– (2–chlorobenzyllo) – 3– cykloheksyloetoksy) benzimidazoliowym,
5. chlorowodoru (2 – cyklododecyloksometylo – 1 – heptan) imidazoliowym,
6. chlorowodoru (3 – dodekanoksometylo – 1 – etylobenzen) imidazoliowym,
7. chlorowodoru (2 – cyklododecyloksometylo – 1 – tetradekan) imidazoliowym.

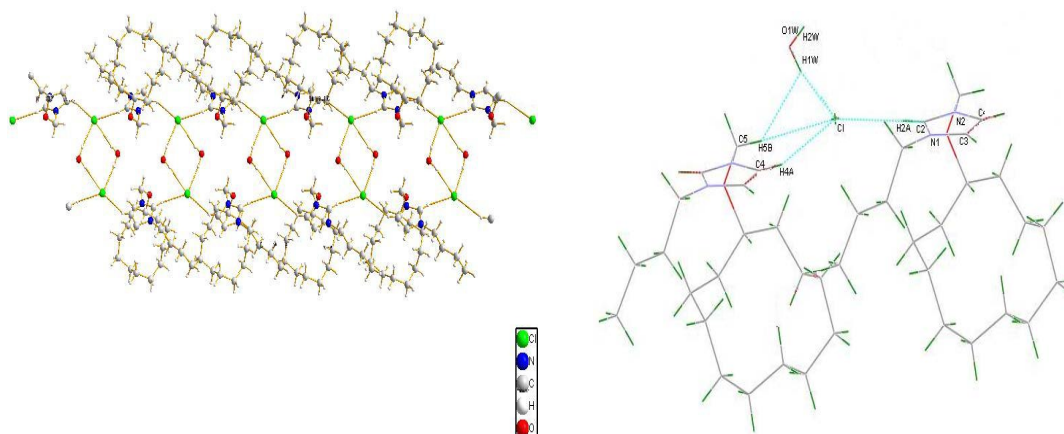
W strukturach krystalicznych wyżej wymienionych związków stwierdzono obecność silnych wiązań wodorowych typu C – H...Cl, występujących pomiędzy anionem chloru i kwaśnym atomem węgla znajdującym się między atomami azotu w pierścieniu imidazolu, a także wiązania wodorowe typu O – H...Cl z udziałem cząsteczek wody wbudowanych w sieć krystaliczną.

W tabeli przedstawiono geometrię tych oddziaływań.

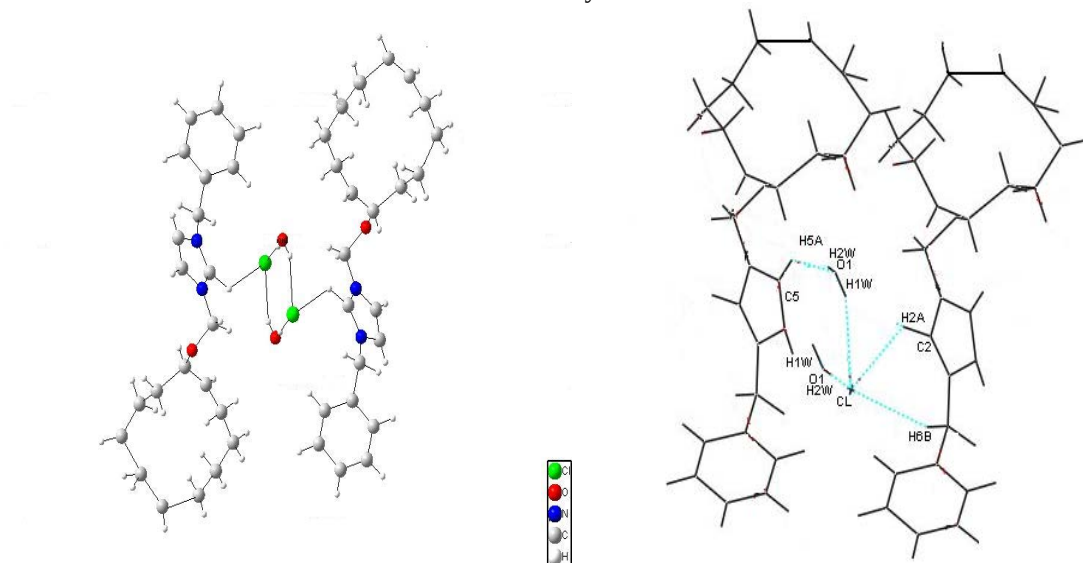
Związek	Wiązanie (D-H---A)	Długość[Å] d(D-H)	Długość[Å] d(H---A)	Długość[Å] d(D-H---A)	Kąt[°] <DHA
1	C-H---Cl	0,893	2,547	3,397	160,2
	O-H---Cl	0,843	2,480	2,278	169,2
2	C-H---Cl	0,903	2,732	3,497	143,3
3	C-H---Cl	0,936	2,806	3,613	145,0
	O-H---Cl	0,856	2,316	3,164	170,4
4	C-H---Cl	0,948	2,452	3,353	158,7
	O-H---Cl	1,043	2,190	3,231	175,9
5	C-H---Cl	0,949	2,465	3,363	157,9
6	C-H---Cl	1,226	2,696	3,584	120,3
	O-H---Cl	0,850	2,320	3,170	179,7
7	C-H---Cl	0,950	4,553	4,632	76,71
	O-H---Cl	0,942	2,116	2,956	174,5

A-51

Najsilniejsze wiązanie wodorowe typu C – H...Cl stwierdzono w strukturze chlorowodorku (2 – cyklododecyloksometylo – 1- butan) imidazoliowym, natomiast silne wiązanie wodorowe typu O – H...Cl występuje w sieci krystalicznej chlorowodorku (3 – dodekanoksometylo – 1 – etylobenzen) imidazoliowym.



Rys. 1. Geometria wiązań wodorowych w chlorowodorku (2 – cyklododecyloksometylo – 1- butan) imidazoliowym.



Rys. 2. Geometria wiązań wodorowych w chlorowodorku (3 – dodekanoksometylo – 1 – etylobenzen) imidazoliowym.

Literatura

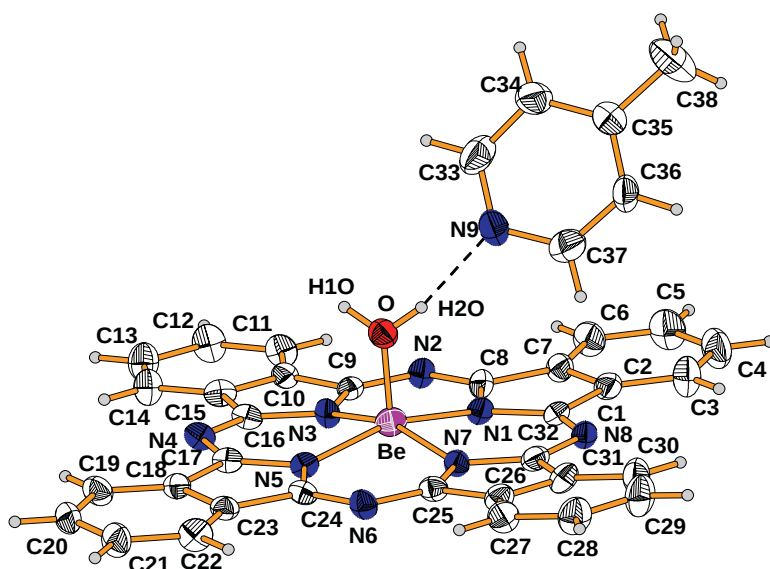
- [1] M. Królikowska, J. Garbarczyk, *Z.Kristallogr.NCS* 220-1/1267-1312 (2005).
- [2] M. Królikowska, A. Skrzybczak, *Z.Kristallogr.NCS* 220-1/1267-1312 (2006).

STRUCTURAL EFFECT OF THE COMPETITION OF 4-PICOLINE AND WATER MOLECULES TO FORM COMPLEXES WITH Be, Mg AND Zn PHTHALOCYANINES

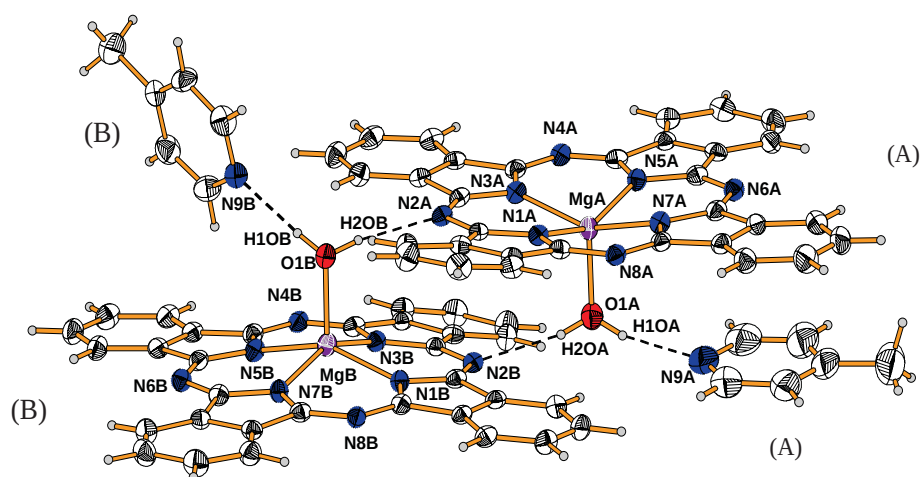
Ryszard Kubiak, Jan Janczak, Małgorzata Śledź and Ewa Bukowska

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

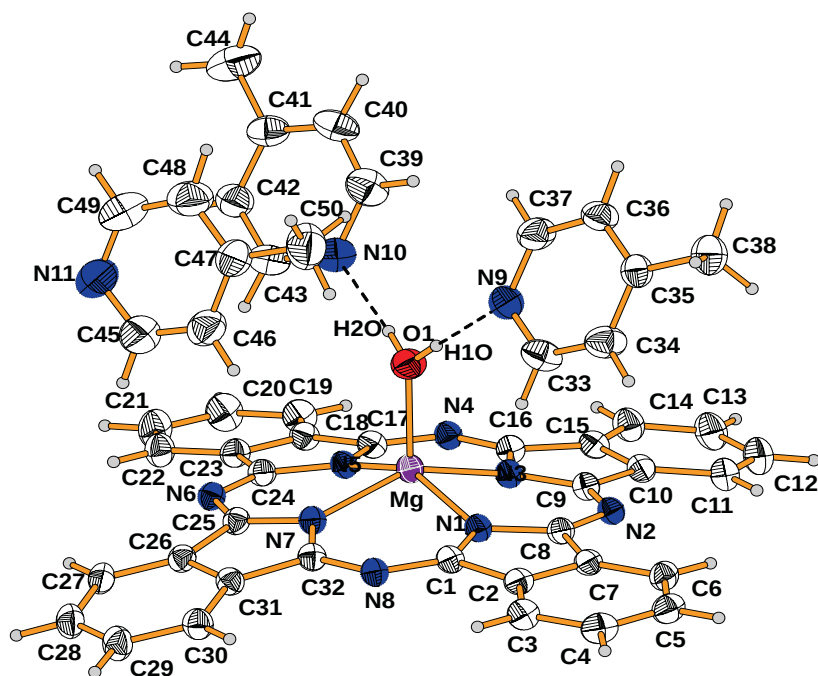
The BePc(4-Mepy), MgPc(4-Mepy)₂ were recrystallised from wet 4-picoline and the aqua M(II) phthalocyaninato complexes, BePcH₂O(4-Mepy) (**Ia**), (MgPcH₂O(4-Mepy))₂ (**IIa**) and (MgPcH₂O(4-Mepy))₂(4-Mepy) (**IIb**), have been obtained. Recrystallisation of ZnPc(4-Mepy) in wet 4-picoline yields the β-ZnPc in microcrystalline form. The **Ia**, **IIa** and **IIb** complexes were obtained in crystalline form. The composition of the Mg complexes (**IIa** and **IIb**) depends on the crystallisation temperature. The BePcH₂O(4-Mepy) compound crystallises in the centrosymmetric space group of the triclinic system, while both Mg complexes crystallise in the P2₁/n space group of the monoclinic system. In all crystals the central M(II) atom (Be and Mg) is 4+1 coordinated, equatorially by four N-isoinindole atoms of Pc macrocycle and axially by O atom of water molecule. Interaction of the central M atom of MgPc with axially ligated water molecule leads to the saucer-shape of the Pc ring and deviates the central M(II) atom from the N₄-isondole plane by 0.308(2), 0.482(2) and 0.537(2) Å in **Ia**, **IIa** and **IIb**, respectively.



(Ia)



(IIa)



(IIb)

The molecules in the **Ia** and **IIa** crystals are linked together by a pair of O—H $\cdots$ N hydrogen bonds between the H atom of water molecule and the azamethine N atom of the other Pc into a dimeric structure, and the 4-picoline molecules are linked to the (MPcH₂O)₂ dimeric structure. In **IIb** crystal the MgPcH₂O molecule is linked by O—H $\cdots$ N hydrogen bonds with two 4-picoline molecules, while the third 4-picoline molecule interacts only by the van der Waals forces. The O—H $\cdots$ N hydrogen bonding system and the π - π interactions between the aromatic Pc macrocycles are the key for the molecular arrangement and stabilisation of the structure. The stability of the solid state complexes was analysed by thermogravimetric measurements. Only the **IIa** complex exhibits an intense near IR absorption band in the solid-state, while the spectra of **IIa** and **IIb** in solution are identical, the Q band is blue shifted in O-donor solvents comparing with the spectrum in N-donor solvents.

CRYSTAL STRUCTURE AND PHASE TRANSITIONS OF THE D-AMPHETAMINE SULPHATE

K. Pogorzalec-Glaser¹, N. Piślewski¹, J. Tritt-Goc¹ and A. Pietraszko²

¹*Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, 60-179 Poznań, Poland*

²*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 50-422 Wrocław, Poland*

Amphetamine, the most popular synthetic stimulant drug is usually used in the form of sulfate or phosphate salts, composed of 50% L- and 50% D- amphetamine. The crystal structure of the D-Amphetamine Sulphate, $(C_9H_{13}N)_2 \times H_2SO_4$ was determined at room temperature by Bergin and Calström in monoclinic symmetry with *P21* space group [1]. It should be noted however, that the positions of the hydrogen atoms have not been determined.

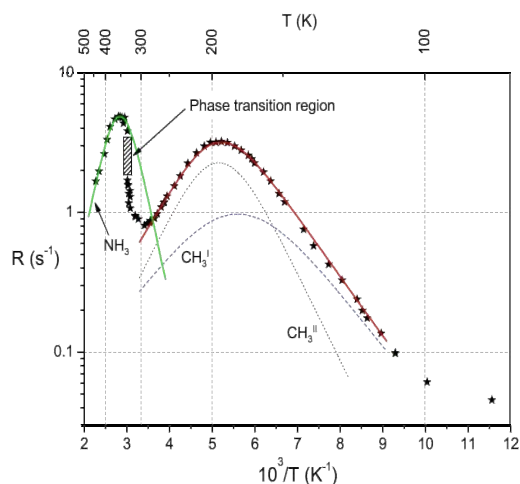


Fig.1

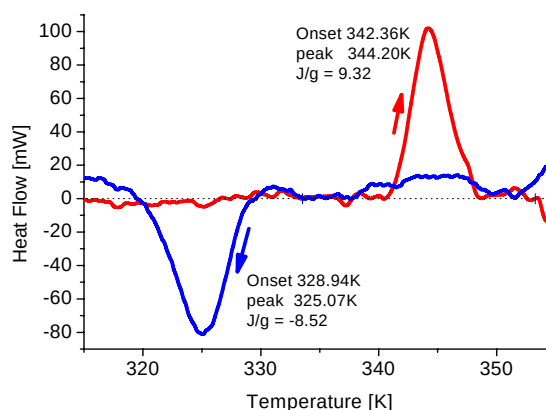


Fig.2

The proton spin-lattice relaxation rate $R1$ vs. inverse of temperature T^{-1} in polycrystalline D-Amphetamine Sulphate at 90 MHz are presented in Fig.1. The contributions to $R1$ from the two inequivalent types of CH_3' and CH_3'' groups are indicated (dashed lines) below the phase transition whereas the contribution from NH_3 group (light line) is seen above the phase transition.

As our NMR studies of polycrystalline D-Amphetamine Sulphate pointed to a phase transition above RT we proceeded to perform X-ray single crystal analysis in the temperature range 293–380 K. Single crystals were grown at RT from aqueous solution of two-fold recrystallized $(C_9H_{13}N)_2 \times H_2SO_4$. Differential scanning calorimetry revealed a transition at 342 K on heating and at 325 K on cooling at a rate of 10 K/min (Fig.2). The diffraction data were collected using an XCALIBUR diffractometer with CCD area detectors.

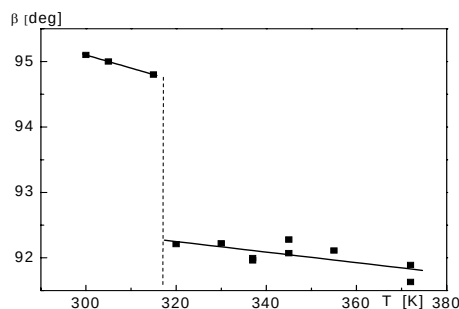


Fig.3

The lattice parameters calculated for refinement of the positions of all measured reflections show discontinuous changes at $T_1 = 320$ K. Figure .3 shows the monoclinic distortion (β angle) versus temperature. The $C2$ space group ascribed to the high temperature phase I is changed at T_1 into the $P2_1$ space group and the unit cell is doubled along the c-axes in phase II. Fig. 4 shows the projection of the structure along b axis at room temperature, whereas the structure of phase I at 337 K is presented in Fig. 5. The SO_4 tetrahedra in the phase (I) are disordered

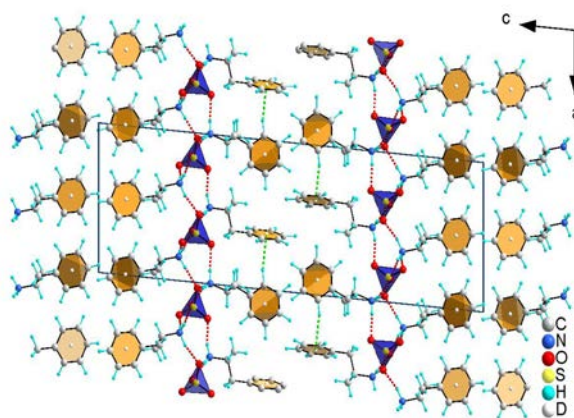


Fig.4

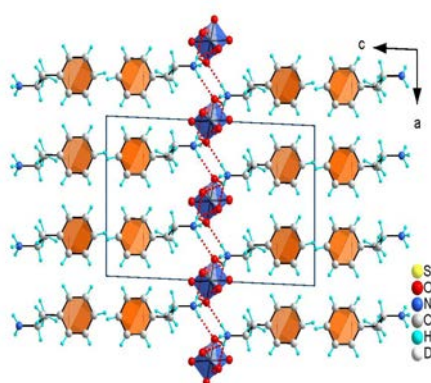


Fig. 5

and the appearance T-shaped interactions between the aromatic amphetamine rings [2] in the phase II results in an ordering of the sulphate groups.

Literature

- [1] R.Bergin, D. Carlström, *Acta Cryst*, **B27** (1971) 2146
- [2] P. Mignon, S. Loverix, P. Geerlings, *Chem Phys. Lett.* **401** (2005) 40.

STRUKTURA KRystaliczna ORAZ PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE W MOLEKULARNYM ZWIĄZKU 1,2,4- TRIAZOL - KWAS MALONOWY (1/1)

K. Pogorzelec-Glaser, P. Ławniczak, Cz. Pawlaczyk i A. Pietraszko*

Instytut Fizyki Molekularnej PAN, Poznań

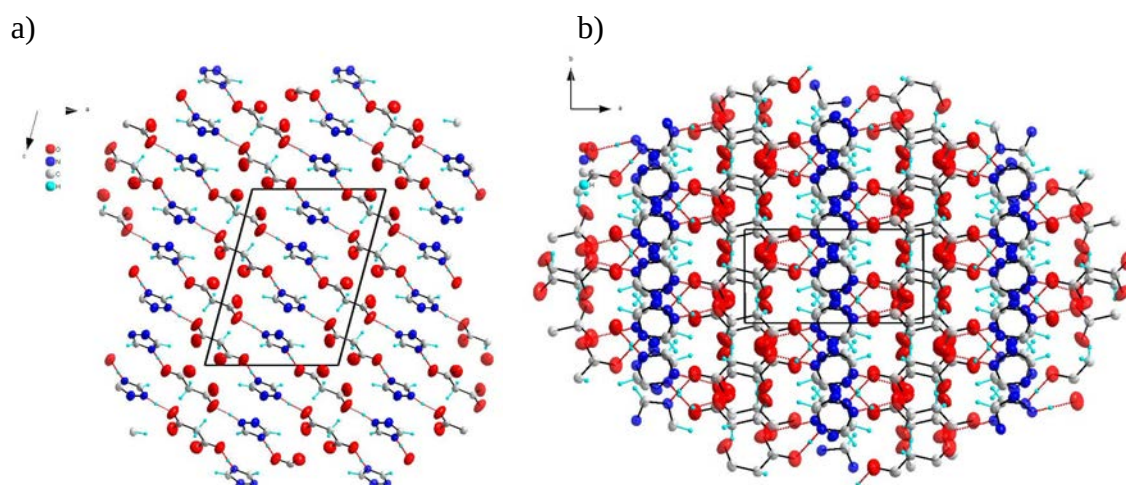
**Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław*

Prowadząc od lat badania kwasów dikarboksylowych z różnymi związkami heterocyklicznymi możemy stwierdzić, że połączenia te są interesujące nie tylko z punktu widzenia ich własności fizykochemicznych oraz specyficznego charakteru wiązań wodorowych, ale mogą być rozważane jako modelowe struktury warstwowe w inżynierii molekularnej [1]. Także z punktu widzenia aplikacji materiały te budzą zainteresowanie jako potencjalne przewodniki jonowe [2]. W nurcie poszukiwań nowych materiałów przewodzących ciekawą okazała się oprócz imidazolu również molekula triazolu [3,4].

W niniejszej pracy prezentujemy oznaczenie struktury krystalicznej (w temperaturze pokojowej) kompleksu 1,2,4-triazol - kwas malonowy (1/1). Przedstawiany związek należy do układu jednoskośnego (grupa przestrzenna P21/c) z parametrami komórki $a=10.4389(42)$ Å, $b=5.2919(24)$ Å, $c=14.1227(53)$ Å, $\beta=105.26(3)^\circ$.

Struktura zbudowana jest z warstw równoległych do płaszczyzny 1 0 -2. Pojedyncza warstwa złożona jest z łańcuchów naprzemiennie uporządkowanych cząsteczek triazolu i kwasu malonowego połączonych wiązaniami wodorowymi typu N-H...O. W warstwie łańcuchy powiązane są słabymi oddziaływaniami elektrostatycznymi.

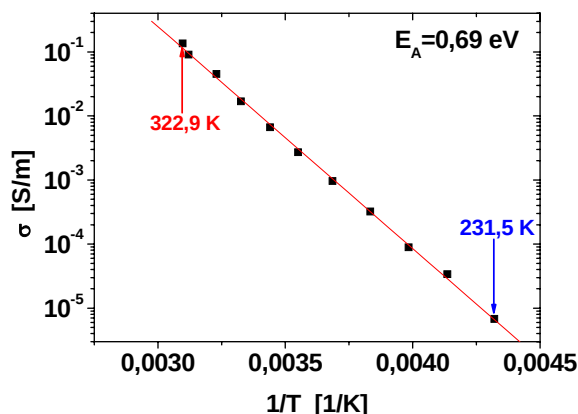
Rzuty struktury soli triazoliowej przedstawione są na rys. 1.



Rys. 1. Rzuty struktury malonianu triazoliowego wzdłuż osi b (a) i c (b).

Ułożenie molekuł w sieci krystalicznej wskazują na dużą anizotropię badanego związku. Analizując wiązania wodorowe można spodziewać się przeskoku protonów tylko w obrębie warstwy.

Dla badanego związku wykonane zostały pomiary przewodnictwa elektrycznego w zakresie temperatur od 230K-322K za pomocą spektroskopii impedancyjnej. Ze względu na zbyt małą wielkość wyhodowanych kryształów do badań użyto próbki polikrystalicznej, co uniemożliwiło określenie anizotropii przewodnictwa jonowego. Rysunek 2 przedstawia zależność przewodnictwa elektrycznego od odwrotności temperatury.



Rys. 2. Wykres Arrheniusa zależności przewodnictwa elektrycznego od odwrotności temperatury.

Malonian triazoliowy charakteryzuje się wzrostem wartości przewodnictwa elektrycznego wraz z temperaturą. W temperaturze 322K (blisko topnienia) próbka wykazała wartość przewodnictwa powyżej 0,09 S/m.

Kolejnym etapem naszych badań jest poszukiwanie nowych kompleksów triazolowych przewodzących w temperaturze powyżej 373K, które spełniałyby kryteria nowoczesnych przewodników jonowych.

Literatura

- [1] K. Pogorzelec-Glaser, J. Garbarczyk, Cz. Pawlaczyk, E. Markiewicz, *Mat. Sci.-Poland*, **24** (2006) 245
- [2] K. Pogorzelec-Glaser, Cz. Pawlaczyk, A. Pietraszko, E. Markiewicz, *J. Power Sour.*, **173** (2007) 800
- [3] SW Li, Z Zhou, YL Zhang, et al., *Chem Mater.* **17** (2005) 5884
- [4] JD Kim, T Mori, S Hayashi, et al. *J Electrochem. Soc.* **154** (2007), A290

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2010 jako projekt badawczy N N507 3852 33.

PORÓWNANIE WIELKOŚCI KRYSTALITÓW I ZNIEKSZTAŁCEŃ SIECI KRYSTALICZNEJ SZACOWANYCH RÓŻNYMI METODAMI W DEFORMOWANEJ STALI C45

Włodzimierz Dudziński, Bogdan Banaś

*Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej,
ul. Smoluchowskiego 25, 50-370 Wrocław*

Istnieją różne modele matematyczne opisujące profil linii dyfrakcyjnej (**PLD**) i związane z nimi metody analizy tego profilu np. metoda Warrena - Averbacha, metoda wariancji i inne dobrze opisane przez Kluga [1]. Większość metod wymaga zastosowania do analizy przynajmniej dwu linii dyfrakcyjnych, a najczęściej wymagany jest warunek, że mają to być linie z jednej rodziny płaszczyzn. W pracy badawczej nierzadko spotykamy się z problemem określenia odkształceń sieci krystalicznej, wielkości bloków mozaiki czy gęstości defektów dysponując tylko liniami nie należącymi do jednej rodziny płaszczyzn. Zdarza się też, że dysponujemy tylko jedną linią dyfrakcyjną[5]. Praca niniejsza podejmuje próbę porównania wyników analizy PLD wykonanej dla tych samych danych pomiarowych, ale prowadzonych różnymi metodami.

1) wg zależności Wiliamsona oznaczonej jako **C-G** (Cauchy-Gauss) postaci:

$$(B^2 / \tan^2 \theta) = (K\lambda / D) \times (B / \tan \theta \sin \theta) + 16e^2$$

gdzie K jest współczynnikiem kształtu cząstek i zazwyczaj przyjmowany jako 1; λ jest długością fali promieniowania rtg; a $e = (\Delta d/d)_{hkl}$ jest górną granicą zniekształcenia sieci. Odkształcenie średniokwadratowe jest wg Stokesa [4] wyrażone wzorem:

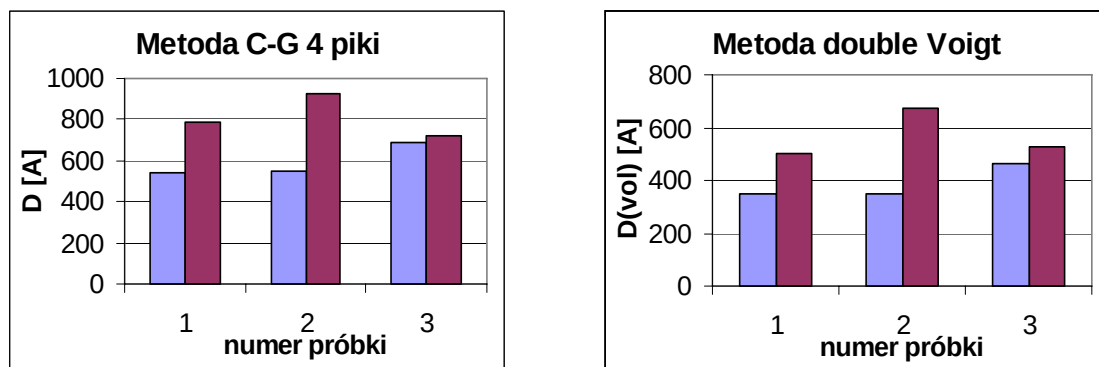
$$\langle \epsilon^2 \rangle = e/1.25$$

2) metodą Langforda z wykorzystaniem funkcji Voigta [2], metody, która przy pewnych ograniczeniach pozwala oszacować wartości „D” i „ε” z jednej linii dyfrakcyjnej.

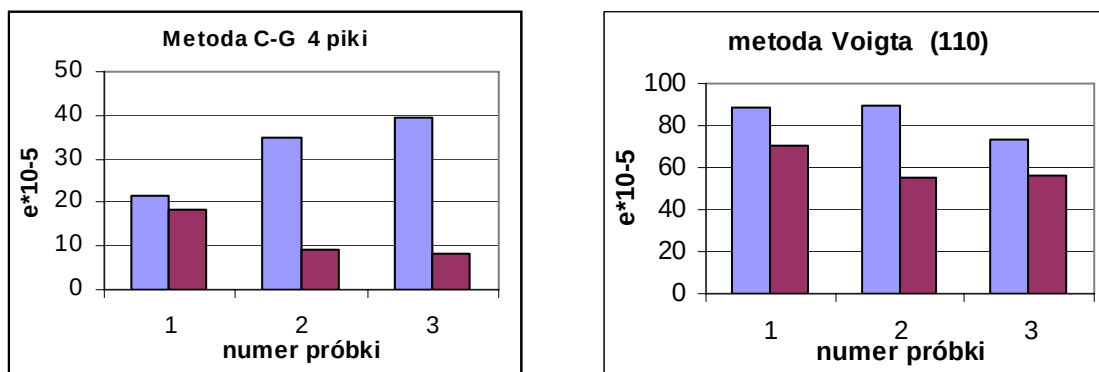
3) z zastosowaniem modelu Balzara z wykorzystaniem funkcji „double - Voigt” [3], który jest porównywalny z modelem Warrena-Averbacha.

W pracy zdejmowano widmo dyfrakcyjne próbek z płaskich płytek wykonanych ze stali 45 i szlifowanych do głębokości 1- 0.02; 2 - 0.03 i 3 - 0.35 mm. Ponadto zdejmowano widmo dyfrakcyjne po strawieniu każdej próbki na głębokość 0.05 mm. Stosowano promieniowanie lampy kobaltowej $\text{CoK}\alpha$. Badano 4 profile linii dyfrakcyjnych: (110), (200), (211) i (220) Fe α . Jako wzorzec zastosowano chemicznie czysty proszek Fe α .

Pozbawione składowej α_2 profile dyfrakcyjne dopasowano funkcją PearsonVII, a określone stąd szerokości integralne β i FWHM wykorzystano w metodzie Cauchy – Gauss z 4-ech i 2-u pików oraz w metodzie Langforda. W metodzie Balzara składowe cząstkowe szerokości profilu czystego β Cauchy i Gauss opisujące szerokości profili „czystych” otrzymano wykorzystując program **Shadow**.



Rys.1. Zmiany wielkości krystalitów różnie deformowanych próbek przed i po strawieniu na głębokość 0.05mm



Rys.2. Zmiany zniekształceń sieci różnie deformowanych próbek przed i po strawieniu na głębokość 0.05 mm

Wnioski. Otrzymane wyniki mają różne wartości bezwzględne zależnie od zastosowanej metody ale wykazują wyraźnie taką samą tendencję zmian po trawieniu – wielkości krystalitów (D) rosną a zniekształcenie sieci wyraźnie maleje.

Na rozbieżność wyników i wielkości błędów główny wpływ ma procedura separacji składowej α_2 , procedura separacji wpływów aparaturowych - właściwy dobór wzorca i asymetria profili spowodowana defektami sieci w deformowanej powierzchni. Wpływ tych czynników wymaga dalszych badań zwłaszcza z uwzględnieniem specyfiki próbek litych, stosowanych w badaniach materiałoznawczych.

Błędy w przedstawionych metodach są pochodną błędów określania wielkości FWHM i β . Współczynnik dopasowania profili funkcją Pearson VII, R_{wp} zmienia się od 1 do ok. 10%, a błędy wynikające z zastosowanych uproszczeń w metodzie Langforda nie przekraczają 1%.

Literatura

- [1] H.P.Klug, L.E.Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, John Wiley(1974), New York
- [2] Th. H. de Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer, and A. B. P. Vogels, *J. Appl. Cryst.* **15** (1982) 308-314.
- [3] D. Balzar and H. Ledbetter, *J. Appl. Cryst.* **26** (1993) 97-103
- [4] A.R.Stokes, A.J.C.Wilson: *Proc. Phys.Soc.* 1944, vol 56, p 174
- [5] B. Banaś, K. Junik, *47 Konwersat.Krystalogr.* 2005, p115-117

INFLUENCE OF GRAIN SIZE ON MAGNETIC PROPERTIES OF (La_{0.7}Sr_{0.3})MnO₃ NANOPOWDERS

**W. Bażela¹, V. Dyakonov², A. Szytuła³, A. Ślawska-Waniewska²,
J. Kaźmierczak², S. Baran³**

¹*Institute of Physics, Technical University of Cracow, Podchorążych 1,
30-084 Kraków, Poland*

²*Institute of Physics, PAS, 02-668 Warsaw, Al. Lotników 32/46, Poland*

³*M. Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, Reymonta 4,
30-059, Kraków, Poland*

Physical properties of manganites depend on both doping and the nanostructure. Due to small size, the nanoparticle samples exhibit properties which are different from those of the bulk material. An important factor is increasing surface- to-volume ratio of the grains as the particle size is reduced to the nanoscale. The main motivation for these studies was to obtain the data on evolution of magnetism in nanosize manganites.

In this paper, we report on the X-ray powder diffraction and magnetic measurements of nanosize (La_{0.7}Sr_{0.3})MnO₃ manganite. The nanoparticles were synthesized with use of sol-gel method. La₂O₃, MnCO₃, Sr(NO₃)₂ and a dispersion agent were dissolved in dilute nitric acid to get transparent solution. Evaporating the water in solution, the viscous gels were dried and then calcined at different (800, 900 and 1000 °C) temperatures.

In order to obtain the crystallographic parameters of (La_{0.7}Sr_{0.3})MnO₃ manganite, the room temperature X-ray diffractometer (Philips PW-3710 X'PERT type) with CuK_α radiation, 2θ scan steps of 0.01°, a counting time of 5s per step and the Rietveld refinement was used. All the samples are perovskite-like with a rhombohedral distortion (the space group R $\bar{3}c$, No167). The phase composition and specific surface nanopowders were determined. The nanoparticle samples are homogeneous single phase compounds.

The average particles size (PS) synthesized (from 40 to 100 nm) was estimated by electronic microscopy as well as by X-ray diffraction measurements. The grain sizes were calculated according to Scherrer's equation using the diffraction peaks widths : $\langle d \rangle = K\lambda/B_{hkl}\cos\theta_{hkl}$, where $\langle d \rangle$ is the grain size, K the Scherrer's constant (0.89 – 1.00), B_{hkl} the diffraction peak width (rad).

The magnetization measurements were performed with a vibrating sample magnetometer in the temperature range of 5 - 375 K and in magnetic fields from 500 Oe to 10 kOe. Physical and chemical characteristics of nanopowders prepared at temperatures of 1000 (PS1), 900 (PS2) and 800 °C (PS3) are presented in **Table**.

Sample	Lattice parameters		Specific surface	Particle Size
	a , Å	α , °	S_{ss} , m ² /g	$\langle d \rangle$, nm
PS1	5.465	60.38	1.7±0.3	100±20
PS2	5.467	60.37	2.3±0.4	75±10
PS3	5.470	60.35	5.8±0.7	40±5

All the nanosize samples show ferromagnetic-like ordering with close phase transition temperatures. The decrease of magnetization with decreasing particle size is due to increasing the surface contribution to magnetization. The Curie temperature (T_C) temperatures coincide practically for all the samples and are close to that of a bulk manganite. This can be assumed to mean that the cores of grains in all nanopowders are magnetically identical, i.e. a Mn^{3+}/Mn^{4+} ratio in the nanoparticles is similar. The magnetization isotherms display a ferromagnetic behavior and reach the saturation at low temperatures above 0.4 T. The spontaneous magnetic moment for the samples with various grain sizes was obtained by interpolation of high field magnetization to $H = 0$. The magnetic moments calculated are equal to 3.4, 3.2 and 3.1 μ_B/Mn for the PS1, PS2 and PS3 samples, respectively, which are smaller than 3.7 μ_B/Mn taking into account the presence of about 30 % Mn^{4+} ions in the samples. The decrease of the magnetic moment may be due to both a weakening FM double-exchange interaction and the surface effect, since in the particle less than 100 nm the local order of atoms located in the surface layer can differ considerably from that of the interior. The atom disorder in an outer shell of particles affecting the magnetic interactions can lead to magnetically disordered state with non-collinear interface layers between grains, or to the state when the outer layer has no moment [1].

References

- [1] M. A. Lopez-Quintela, L. E. Hueso, J. Rivas, and F. Rivadulla, *Nanotechnology*, **14** (2003) 212 - 219.

LATTICE PARAMETER OF GaAs WITH EMBEDDED Mn(Ga)As NANOCCLUSERS

**J. Bąk-Misiuk¹, J. Z. Domagała¹, P. Romanowski¹, E. Dynowska¹, A. Misiuk²,
J. Sadowski^{1,3} and W. Caliebe⁴**

¹*Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland*

²*Institute of Electron Technology, Warsaw, Poland*

³*Lund University, MAX-lab, Lund, Sweden*

⁴*HASYLAB at DESY, Hamburg, Germany*

In recent years a rapid development of spintronics is observed. It has been demonstrated that, in effect of annealing of magnetic $\text{Ga}_x\text{Mn}_{1-x}\text{As}$ semiconductors at high temperature, of about 1000 K, specific ferromagnetic Mn(Ga)As precipitates are fairly easily produced, yielding multi-phase materials, e.g [1,2]. Depending on the Mn(Ga)As cluster size, the GaMnAs granular material indicates a ferromagnetic/superparamagnetic behaviour at room temperature. The aim of this work was to study systematically an influence of the annealing conditions on lattice parameters changes of GaMnAs/GaAs samples with Mn concentrations, x , from 1% up to 8%. GaMnAs layers were deposited on the 001 oriented GaAs substrate by MBE method. After deposition, the samples were annealed at 770 K and 870 K for 1 h in Ar atmosphere under 10^5 Pa or 1.1 GPa. Structural characterization of the layers, before and after processing, was performed using high resolution diffractometer with standard X-ray source or using synchrotron radiation at the W1 beamline of DESY-HASYLAB. Annealing the samples resulted in considerable diffusion of Mn and also its segregation. Depending on the treatment conditions, zinc blende Mn(Ga)As or NiAs-type hexagonal clusters were created in the GaAs matrix. The creation of nanoclusters results in the decreased lattice parameters of GaAs. The change of layer strain, from compressive to the tensile one, was detected. Nanoclusters embedded in GaAs matrix keep a well-defined orientation relationship with the GaAs matrix. Applying the ω scan around the 002 and 004 GaAs reflections and the 2θ - ω scan around the 224 GaAs reflections, the lattice parameters of hexagonal MnAs crystallites were determined from the 11.0 and 03.0 reflections. Influence of annealing conditions on the lattice parameter of GaAs depends on numerous processing and material parameters, such as Mn content and primary defects present in the as-grown layers. In the case of annealing under 10^5 Pa, the lattice parameters of MnAs were: $a = 3.710$ Å and $c = 5.785$ Å. After processing under 1.1 GPa, the a and c values of nanoclusters were 3.765 Å and 5.648 Å, respectively. The defect-related structural changes in the temperature-pressure treated GaMnAs/GaAs samples will be discussed.

This work was partially supported by national grant of Ministry of Science and High Education N202-052-32/1189.

References

- [1] M. Moreno, B. Jenichen, V.M. Kaganer, W. Braun, L.A. Trampert, L. Daweritz, K. Ploog, *Phys. Rev. B* **67**, 235206 (2003)
- [2] M. Moreno, V.M. Kaganer, B. Jenichen, L.A. Trampert, L. Daweritz, K. Ploog, *Phys. Rev. B* **72**, 115206 (2005)

MULTITEMPERATURE SINGLE CRYSTAL STRUCTURE INVESTIGATION OF $\text{SbI}_3 \cdot 3\text{S}_8$

Joachim Kusz^a, Gabriela Bednarek^a, Marian Nowak^b,
Michalina Kotyczka-Morańska^b, Piotr Szperlich^b, Mirosława Kępińska^b

^a Institute of Physics, University of Silesia, 4 Uniwersytecka Street, 40 - 007 Katowice

^b Institute of Physics, Silesian University of Technology, 8 Krasińskiego Street, 40 - 019 Katowice

The $\text{SbI}_3 \cdot 3\text{S}_8$ single crystals grown from the vapour phase of sonochemically prepared precipitates of $\text{SbI}_3 \cdot 3\text{S}_8$ have very good optical properties in comparison to those $\text{SbI}_3 \cdot 3\text{S}_8$ grown traditionally from solution. The X-ray investigation of the $\text{SbI}_3 \cdot 3\text{S}_8$ crystals have been performed in the wide range of temperature from 80 to 370K in order to obtain detailed information about the crystal structure and the stability of this complex. The crystal structure at room temperature is consistent with structure reported by Bjorvatten et al. [1]. $\text{SbI}_3 \cdot 3\text{S}_8$ crystallize in a stoichiometric ratio of 1:3 in a trigonal rhombohedral structure without inversion centre (SG: $R3m$, $Z=3$) which remains the same in the whole range of working temperature. The SbI_3 molecules are situated on trigonal axes whilst the octasulfur S_8 rings have three mirror planes. From the analysis of the intermolecular distances, it turns out that the bond distances between iodine and sulfur atoms in this compound are smaller than that resulting from van der Waals bonding. The information on the temperature dependence of the crystal structure parameters of $\text{SbI}_3 \cdot 3\text{S}_8$ adduct allows one to perform subsequent investigations and interpretation of the physical parameters of this material important for optoelectronics.

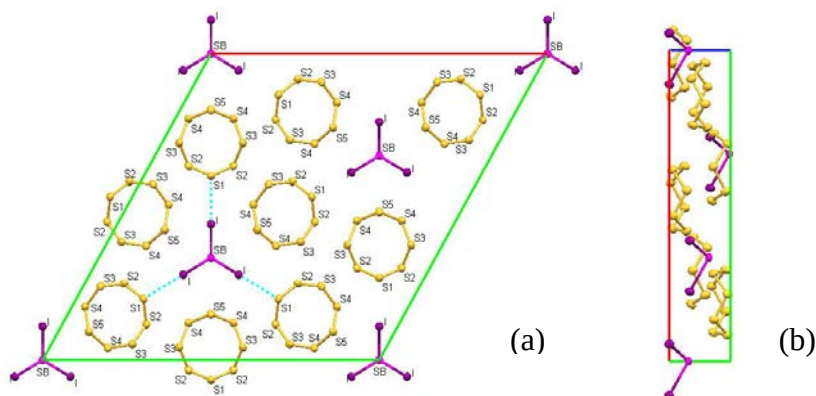


Fig. 1 The packing diagram of $\text{SbI}_3 \cdot 3\text{S}_8$ at 330K viewed down crystallographic c axis (a) and b axis (b). The broken lines indicate the closest contacts between iodine (I) and sulfur (S) atoms in the adduct molecules. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

Literatura

- [1] T. Bjorvatten, T., Hassel, O., & Lindheim, A., *Acta Chem. Scand.*, **17** (1963) 689.

ANALIZA DYFRAKTOMETRYCZNA UKŁADU Pd – BaSnO₃J. Bojarska^a, W. Maniukiewicz^a, M. Wróbel-Jędrzejewska^b, I. Kocemba^b^aZespół Rentgenografii Strukturalnej i Krystalochemii^bZespół Adsorpcji i Katalizy

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

Rezystancyjne czujniki gazowe znajdują szerokie zastosowanie zarówno w przemyśle jak i w ochronie środowiska. Sensory konstruowane z wykorzystaniem tlenku typu perowskitu, tj. cynianu baru odznaczają się dużą czułością. Jednakże ich wadą jest wysoka temperatura pracy, co czyni je mało przydatnymi [1]. Dlatego też trwają badania nad modyfikacją powierzchni BaSnO₃ w celu obniżenia tej temperatury.

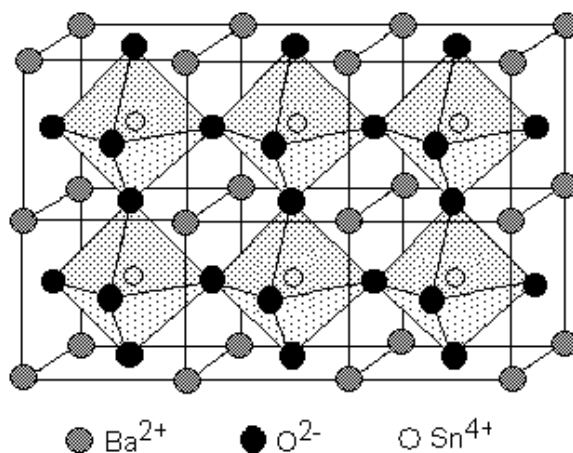
W IChOiE PŁ prowadzone są badania nad domieszkowaniem BaSnO₃ różnymi metalami i tlenkami.

W roku ubiegłym przedstawiliśmy wyniki badań układu Pt – BaSnO₃. Redukcja tego układu w wysokich temperaturach doprowadza do deficytu tlenu uaktywniając go w sieci krystalicznej cynianu baru. Na skutek tej aktywacji prawdopodobnie powstają defekty punktowe (tzw. wakancje), które zniekształcają sieć krystaliczną. Ponadto, powierzchnia BaSnO₃ ma charakter zredukowany, wskutek czego występują silne oddziaływania platyny z cynianem baru.

W tym roku zaprezentujemy wyniki badań zmian zachodzących pod wpływem temperatury i atmosfery redukującej w układzie Pd – BaSnO₃.

Pomiary rentgenograficzne przeprowadziliśmy przy zastosowaniu dyfraktometru polikrystalicznego X'PERT PRO z zamontowaną komorą reakcyjną XRK 900 (Anton Paar). Zbadaliśmy zmiany fazowe zachodzące podczas kalcynacji oraz w atmosferze wodoru, w zakresie temperatur 25-850°C.

Według danych literaturowych zarówno pallad jak i platyna mogą wbudować się w strukturę cynianu baru poprzez zastąpienie jonów cyny lub baru [2]. Częściowe podstawienie pierwiastka w pozycji atomu **B** w tlenku typu perowskitu - ABO₃ (vide Rys.) wpływa na wzrost aktywności katalitycznej z jednoczesnym obniżeniem temperatury pracy katalizatora [3]. Przypuszcza się, iż właściwość ta może mieć istotne znaczenie w pracy czujnika zbudowanego z cynianu baru domieszkowanego palladem.

Rys. Struktura BaSnO₃ w sieci krystalicznej

Celem naszych badań jest określenie form występowania palladu w układzie Pd-BaSnO₃, sprawdzenie czy i w jakim stopniu wbudowuje się on w strukturę perowskitu a także porównanie z wynikami otrzymanymi dla platyny.

Literatura

- [1] M. Fleischer, H. Meixner; *Sensors and Actuators*, 43, 1-10, 1997
- [2] The Powder Diffraction File (PDF-2), 2004
- [3] B. Kucharczyk, W. Tylus; *Catalisys Today*, 90, 121-126, 2004

THE MECHANISM OF SOLID SOLUTION FORMATION BETWEEN IRON AND ALUMINIUM OXIDES BASED ON THE X-RAY POWDER DIFFRACTION STUDY

Jolanta Darul

Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry,
Department of Materials Chemistry, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań,
jola@amu.edu.pl

Despite extensive studies of substitutional solid solutions formed between the isostructural oxides of aluminium and iron, only few experiments on the system $\text{LiFe}_5\text{O}_8/\text{LiAl}_5\text{O}_8$ have been carried out [1-3]. One reason for this is that it is difficult to synthesize the pure single-phase sample or because the crystallinity of the product decreases with increasing aluminium content. Recent developments in both instrumental and computational aspects of powder diffractometry have made possible more precise determination of solubility limits in the LiFe_5O_8 - LiAl_5O_8 systems.

Series of polycrystalline materials with compositions $\text{LiFe}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_8$ were prepared by the solid state reaction of Li_2CO_3 with the precursors, composed of a two-phase mixture of the 'iron-rich' and 'aluminium-rich' α -(Fe,Al) $_2\text{O}_3$ solid solutions, by successive thermal treatment at 750°C and 950°C, for 5h, in air. For LiAl_5O_8 and LiFe_5O_8 preparation the precursors were α - Al_2O_3 and α - Fe_2O_3 , respectively. Synchrotron X-ray measurements were carried out at the DESY/HASYLAB high-resolution powder diffractometer (beamline B2). For the high temperature experiments (300K-1173K) the STOE-high-temperature-chamber and the on-site readable Image Plate OBI detector were used. The wavelength was 0.709901Å. Diffraction patterns were analysed by the Rietveld method and the GSAS software.

Based on the structure refinement results for investigated samples it was found that lithium aluminate (LiAl_5O_8) and lithium ferrite (LiFe_5O_8) are both inverse spinel oxides, displaying an ordered structure, described as the cubic primitive $P4_132$ space group. Although the end members are isostructural, and the difference in the crystal radii of Al^{3+} and Fe^{3+} ions is less than 15%, the formation of substitutional solid solutions $\text{LiFe}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_8$, i.e., isomorphous replacement of iron by aluminium, is in fact limited. The precise determination of the lattice constants reveals the departures of the a parameter from Vegard's law, and shows incorporation limit of Al in the lithium ferrite and Fe in lithium aluminate lattice at about 20 mole %. The main conclusion undertaken in this study is that the solubility limits, in the temperature range of the present experiment, do not change significantly.

Acknowledgements: The synchrotron measurements at DESY-HASYLAB were supported by the IA-SFS-Contract No. RII3-CT-2004-506008 of European Commission.

References

- [1] S. J. Kim, Z. C. Chen, A. V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 (1988) C428.
- [2] S. Arakawa, S. Toinaga, S. Hayashi, *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 1589.
- [3] S. Arakawa, S. Hayashi, *J. Ceram. Soc. Japan*, 108 (2000) 370.

STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF $\{[\text{Zn}(\text{L-tyrosine})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})\}_n$ AND $[\text{Cu}(\text{L-tyrosine})_2]_n$ COMPLEXES

Marek Daszkiewicz^a and Agnieszka Wojciechowska^b

^a*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
 Okólna str. 2, P. O. Box 1410, 50-950 Wrocław*

^b*Faculty of Chemistry, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
 50-370 Wrocław, Poland*

Tyrosine is located at the active sites of a series of metal proteins and acts as an important part in the protein factors [1]. We present the crystal structures and spectroscopic properties of zinc(II) and copper(II) coordination polymers with L-tyrosine as ligand with formula $\{[\text{Zn}(\text{tyr})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})\}_n$ (1) and $[\text{Cu}(\text{tyr})_2]_n$ (2) [2]. The complex 1 crystallizes in non-centrosymmetric space group $P2_1$ with $a = 6.0255(8)$ Å, $b = 8.0326(9)$ Å, $c = 20.377(2)$ Å, $\beta = 95.532(9)$ deg. The structure of complex 2 is orthorhombic – space group $P2_12_12_1$, $a=6.0439(6)$ Å, $b=13.0291(9)$ Å and $c=22.1901$ Å. Two tyrosine molecules chelate the Zn^{2+} (1) and Cu^{2+} (2) ions through the N- and O-atoms (Fig. 1). There are two kinds of coordination modes of tyrosine: chelating and exobidentate bridging with μ -carboxyl group connecting metal ions through the oxygen atoms. The μ -carboxyl exobidentate bridging coordination giving rise to a one-dimensional chain structure. The geometry around Zn^{2+} ion is completed by the O- atom from water molecule. The crystal structure shows that the $\text{ZnN}_2\text{O}_3\text{O}'$ chromophore has elongated pseudo-octahedral geometry, whereas the CuN_2O_3 chromophore presented the square pyramidal environment around Cu^{2+} ion.

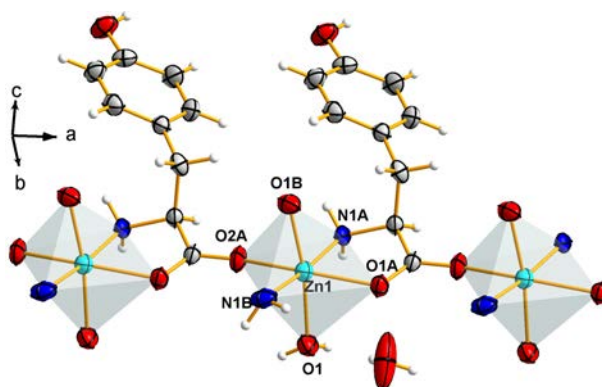


Fig.1. One-dimensional chain structure constructed by the assembly of tyrosine and Zn^{2+} ions in $\{[\text{Zn}(\text{tyr})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})\}_n$ (1).

Acknowledgement

The author (MD) is the laureate of The Domestic Grant for Young Scientists awarded by the Foundation for Polish Science.

References

- [1] N. Sträter, T. Klabunde, P. Tucker, H. Witzel, B. Krebs, *Science* **268** (1995) 1489.
- [2] J. Weng, M. Hong, Q. Shi, R. Cao, A. S. C. Chan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2002) 2553.

CRYSTAL STRUCTURES OF THE $\text{Ln}_3\text{Ag}_{1-\delta}\text{GeS}_7$ (Ln, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y and Er; $\delta=0.11-0.50$) COMPOUNDS

M. Daszkiewicz¹, L.D. Gulay^{1,2}, O.S. Lychmanyuk³, A. Pietraszko¹

¹*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna str. 2, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland*

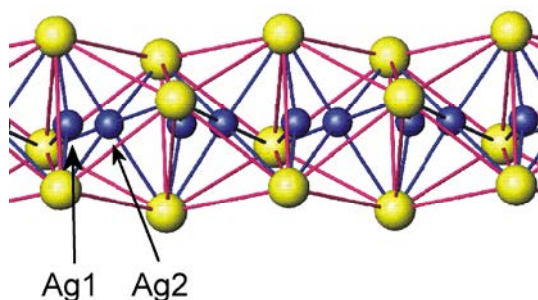
²*Department of Ecology and Protection of Environment, Volyn State University, Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine*

³*Department of General and Inorganic Chemistry, Volyn State University, Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine*

The crystal structures of new quaternary $\text{Ln}_3\text{Ag}_{1-\delta}\text{GeS}_7$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y and Er; $\delta=0.11-0.50$) compounds were determined by means of X-ray single crystal diffraction. They crystallize in space group $P6_3$ (Pearson symbol $hP23.00-23.78$) with following parameters:

$\text{La}_3\text{Ag}_{0.82}\text{GeS}_7$	$a = 10.405(1) \text{ \AA}$, $c = 5.828(1) \text{ \AA}$, $R1=0.0113$
$\text{Ce}_3\text{Ag}_{0.88}\text{GeS}_7$	$a = 10.390(1) \text{ \AA}$, $c = 5.842(1) \text{ \AA}$, $R1=0.0214$
$\text{Pr}_3\text{Ag}_{0.90}\text{GeS}_7$	$a = 10.229(1) \text{ \AA}$, $c = 5.776(1) \text{ \AA}$, $R1=0.0246$
$\text{Nd}_3\text{Ag}_{0.84}\text{GeS}_7$	$a = 10.193(1) \text{ \AA}$, $c = 5.769(1) \text{ \AA}$, $R1=0.0156$
$\text{Sm}_3\text{Ag}_{0.74}\text{GeS}_7$	$a = 10.080(1) \text{ \AA}$, $c = 5.760(1) \text{ \AA}$, $R1=0.0140$
$\text{Gd}_3\text{Ag}_{0.62}\text{GeS}_7$	$a = 9.963(1) \text{ \AA}$, $c = 5.766(1) \text{ \AA}$, $R1=0.0128$
$\text{Tb}_3\text{Ag}_{0.59}\text{GeS}_7$	$a = 9.900(1) \text{ \AA}$, $c = 5.765(1) \text{ \AA}$, $R1=0.0169$
$\text{Dy}_3\text{Ag}_{0.51}\text{GeS}_7$	$a = 9.800(1) \text{ \AA}$, $c = 5.787(1) \text{ \AA}$, $R1=0.0153$
$\text{Ho}_3\text{Ag}_{0.50}\text{GeS}_7$	$a = 9.740(1) \text{ \AA}$, $c = 5.799(1) \text{ \AA}$, $R1=0.0173$
$\text{Y}_3\text{Ag}_{0.50}\text{GeS}_7$	$a = 9.809(1) \text{ \AA}$, $c = 5.805(1) \text{ \AA}$, $R1=0.0210$
$\text{Er}_3\text{Ag}_{0.50}\text{GeS}_7$	$a = 9.692(1) \text{ \AA}$, $c = 5.830(1) \text{ \AA}$, $R1=0.0217$

The coordination sphere for the lanthanide and germanium atoms can be described as bi-capped trigonal prismatic and tetrahedral, respectively. Silver atoms can occupy two positions in the channel built by the sulphur atoms.



The Ag (Ag1) atoms have a triangular surroundings: they are located very close to the planes built of three S atoms. The Ag2 atoms are located practically in the centers of trigonal antiprisms. Gradual changes of the silver amount in both Ag1 and Ag2 positions in the series of chalcogenides were found. Deficient sites were also found in previously reported $\text{Ln}_3\text{M}_{1-\delta}\text{TX}_7$ (Ln –

lanthanide element, M – Cu, Ag; T – Si, Ge, Sn and X – S, Se) compounds [1,2].

Acknowledgement

The author (MD) is the laureate of The Domestic Grant for Young Scientists awarded by the Foundation for Polish Science.

References

- [1] M. Daszkiewicz, L.D. Gulay, A. Pietraszko, V.Ya. Shemet, *J. Solid State Chem.*, 180 (2007) 2053.
- [2] M. Daszkiewicz, L.D. Gulay, O.S. Lychmanyuk, A. Pietraszko, *J. Alloys Compd.*, 460 (2008) 201.
- [3] M. Daszkiewicz, L.D. Gulay, O.S. Lychmanyuk, A. Pietraszko, *J. Alloys Compd.*, (2008) in press.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE R_2PbS_4 ($R = Y, Dy, Ho, Er$ AND Tm) COMPOUNDS AND A COMPARISON WITH THE CRYSTAL STRUCTURES OF OTHER RARE-EARTH LEAD CHALCOGENIDES

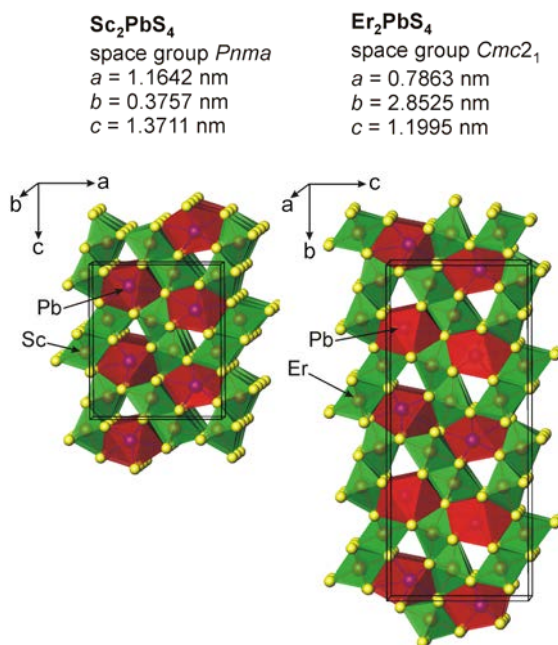
L.D. Gulay^{1,2}, M. Daszkiewicz¹, V.Ya. Shemet³

¹Department of Ecology and Protection of Environment, Volyn State University,
Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine

²Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
Okólna str. 2, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland

³Department of Chemistry, Lutsk State Technical University, L'vivska str. 75,
43018 Lutsk, Ukraine

The crystal structures of the Ln_2PbS_4 ($Ln = Y, Dy, Ho, Er$ and Tm) compounds were investigated by means of X-ray single crystal (Er_2PbS_4) and powder diffraction. They crystallize in space group $Cmc2_1$, Pearson symbol $oC112$, $a = 0.79301(3)$ nm, $b = 2.86966(9)$ nm, $c = 1.20511(5)$ nm, $R_{Bragg} = 0.0979$ for Y_2PbS_4 ; $a = 0.79484(8)$ nm, $b = 2.8721(3)$ nm, $c = 1.2039(1)$ nm, for Dy_2PbS_4 ; $a = 0.79081(2)$ nm, $b = 2.86222(7)$ nm, $c = 1.20220(4)$ nm, $R_{Bragg} = 0.0859$ for Ho_2PbS_4 ; $a = 0.7863(2)$ nm, $b = 2.8525(5)$ nm, $c = 1.1995(2)$ nm, $R1 = 0.0482$ for Er_2PbS_4 and $a = 0.78419(3)$ nm, $b = 2.84184(9)$ nm, $c = 1.19655(4)$ nm, $R_{Bragg} = 0.0893$ for Tm_2PbS_4 .



The coordination sphere for the erbium atoms can be described as octahedral. One lead atom is disordered over two positions, Pb3 and Pb4, and their centre of gravity lies in the bi-capped trigonal prismatic arrangement of eight sulphur atoms. Due to the split positions Pb3/Pb4 one of the eight Pb3-S (Pb4-S) bond lengths is too long to be considered as bonding interaction, and mono-capped trigonal prismatic surroundings with C.N.=7 for Pb3 and Pb4 can be reasonably considered. Similar surroundings of the respective atoms exist in the crystal structures of the Sc_2PbX_4 ($X = S, Se$) [1], R_2PbS_4 ($R = Yb$ and Lu) [2]. The crystal structure of the Ln_2PbS_4 ($Ln = Y, Dy, Ho, Er$ and Tm) represents a $2b \times 2c \times a$ superstructure to

the Ln_2PbS_4 ($Ln = Yb$ and Lu) [2].

Acknowledgement: The author (MD) is the laureate of The Domestic Grant for Young Scientists awarded by the Foundation for Polish Science.

References

- [1] L. D. Gulay, V. Ya. Shemet, M. Daszkiewicz, A. Pietraszko, *J. Alloys Compd.* 453 (2008) 143.
- [2] Ya. Shemet, L. D. Gulay, J. Stępień-Damm, A. Pietraszko, I. D. Olekseyuk, *J. Alloys Compd.* 407 (2006) 94.

ANALIZA FUNKCJI ROZKŁADU RADIALNEGO MATERIAŁÓW ZBUDOWANYCH Z NANORUREK WĘGLOWYCH

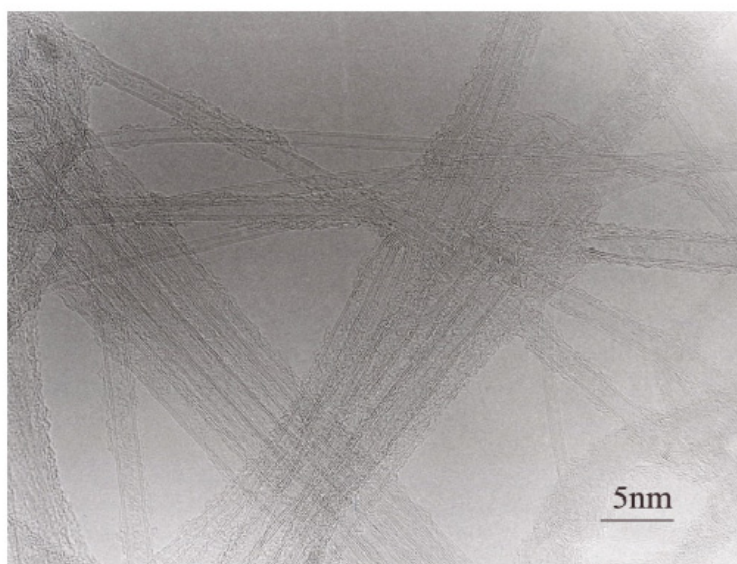
Ryszard Diduszko^{1,2}, Marek Wiśniewski³

¹*Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133,
01-919 Warszawa*

²*Instytut Tele- i Radiotechniczny, ul. Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa*

³*Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Kat. Chemii Materiałów, ul. Gagarina 7,
87-100 Toruń*

W prezentowanej pracy badano funkcję rozkładu radialnego (RDF) handlowych materiałów węglowych zbudowanych z nanorurek węglowych: L'SWNTs – jednościenne nanorurki o średnicy zewnętrznej <2nm (50%), S'MWNT10 – wielościenne nanorurki o średnicy <10nm i MWNTs1020 o średnicach w przedziale 10-20nm. Producent zapewnia, że zawartość węgla amorficznego nie przekracza 5%, a popiołów 2% wagowo, a długość nanorurek jest rzędu kilku mikrometrów [1].



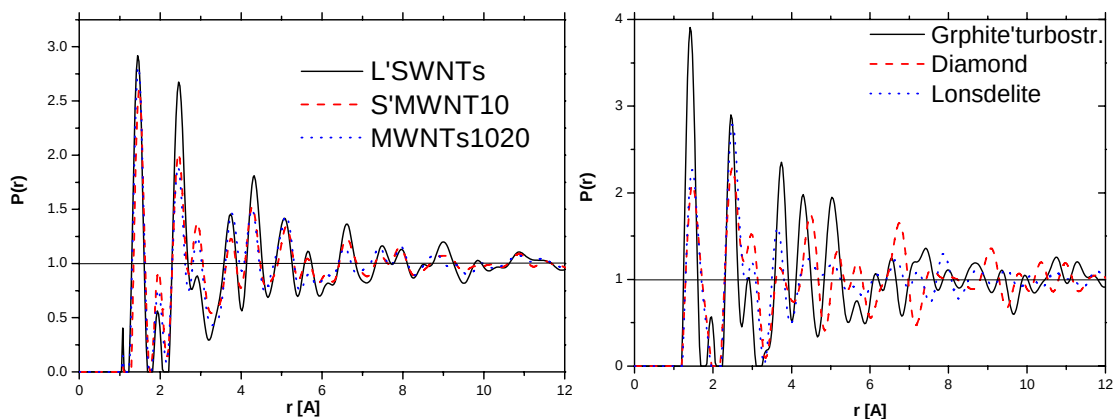
Rys.1. Zdjęcie TEM materiału nanorurek o podwójnych ściankach, wg.[1].

Widać, że nanorurki są w dużym stopniu „oblepione” strukturą nieuporządkowaną węgla.

Pomiary wykonano na dyfraktometrze proszkowym Siemens D500, wyposażonym w wysokorozdzielczy energetycznie detektor półprzewodnikowy Si[Li] i lampę rentgenowską Mo.

Do analizy RDF wykorzystano własny pakiet programów opracowany na podstawie procedur R.Kaplowa. W obliczeniach uwzględniono poprawki na polaryzację, absorpcję, odbicie wielokrotne, rozpraszanie Comptona, tło. Uzyskane wyniki porównano z krzywymi modelowymi dla trzech podstawowych struktur krystalicznych węgla, różniących się stopniem hybrydyzacji, a więc i budową otoczenia atomów. Obliczeń krzywych dla modelowych struktur węglowych dokonano z danych

strukturalnych bazy danych PDF4+ [2] i przy użyciu takich samych procedur, jakie zastosowano do obliczeń danych eksperymentalnych.



Rys.2. Krzywe gęstości prawdopodobieństwa rozkładu par $P(r)$ -wyniki analizy RDF dla trzech próbek nanorurek węglowych (lewy rysunek) i trzech wzorcowych struktur węglowych o różnej hybrydyzacji węgla (prawy rysunek)

Wniosek: Krzywe RDF badanych materiałów, ze względu na położenie pasm odległości międzyatomowych i stosunków wysokości pasm (liczb koordynacyjnych) odbiegają zarówno od modelu grafitu turbostratycznego – a do niego powinien być bardzo zbliżony obraz dla idealnego materiału z nanorurek węglowych – i diamentu oraz lonsdelitu. Wyznaczone z położenia pasm odległości międzyatomowe są większe niż dla węgla grafitowego i mniejsze niż dla węgla o wyższym stopniu hybrydyzacji. Wskazuje to na to, że badany materiał jest w rzeczywistości mieszaniną, co najmniej dwóch typów struktur: czystych nanorurek węglowych, których wkład w krzywe powinien być typu grafitu turbostratycznego sp^2 , oraz widocznej także na zdjęciach mikroskopii elektronowej, otoczki węgla amorficznego, z hybrydyzacją typu sp^3 (typu diamentowego), przy czym udział węgla amorficznego w badanej objętości powinien być na poziomie kilkudziesięciu procent.

Literatura

- [1] www.nanotubes.com.cn
- [2] ICDD PDF4+

CRYSTAL STRUCTURE OF THE $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3.2$), $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1.16$) AND LiCu_2Al TERNARY COMPOUNDS

G. Dmytriv^{1,4}, V. Pavlyuk^{1,4}, I. Tarasiuk¹, H. Ehrenberg², H. Pauly³, B. Marciniak⁴

¹*Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, Kyryl and Mefodiy str. 6, UA-79005 Lviv, Ukraine*

²*Institute for Complex Materials, IFW, Helmholtz str. 20, D-01069 Dresden, Germany*

³*Materials Science, Darmstadt University of Technology, Petersenstrasse 23, D-64287 Darmstadt, Germany*

⁴*Institute of Chemistry and Environment Protection, Jan Długosz Academy in Częstochowa, Armii Krajowej ave. 13/15, 42-218 Częstochowa, Poland*

The investigated alloys were prepared from the pure metals by two methods: in iron crucibles (alloys with great content of lithium) and by arc melting (alloys with small content of lithium). In first method appropriate amounts of metals were mixed according to the aimed stoichiometry of the product and filled into unalloyed iron crucibles in the glove box under argon atmosphere. This crucibles have been sealed by welding under dry argon atmosphere, placed into a preheated furnace (1100°C), and heavily shaken to mix up the molten reactants properly. After 10 min, the samples were rapidly cooled down to room temperature by removing of crucible from the furnace into ambient conditions. In second method arc melting furnace “Edmund Buhler” with argon atmosphere was used. In a glove box filled with argon, alloys were ground in an agate mortar and filled in capillaries of 0.3 mm diameter and sealed for the next phase X-ray analysis.

During X-ray investigations of Li–Cu–Al system at 470 K existence of $\text{LiCu}_4\text{Al}_{7.5}$, LiCuAl_2 , Li_3CuAl_5 compounds were confirmed. Additionally four new compounds $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ ($x = 3.2$), $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ ($x = 1.16$), $\text{Li}_7\text{Cu}_7\text{Al}_6$ and LiCu_2Al were found. For three of them crystal structure was fully solved and refined by single crystal (Xcalibur diffractometer from Oxford Diffraction, equipped with the Sapphire2 CCD detector and the ENHANCE X-ray source option; SHELX-97 package program) and powder (STOE STADI P diffractometer (MoK α radiation) in Debye-Scherrer mode; FullProf package program) methods. Crystallographic characteristics of all compounds are presented in the table (in bold – our data).

Phase	Structure type	Space group	Lattice parameters, Å	
			<i>a</i>	<i>c</i>
τ_B , $\text{LiCu}_4\text{Al}_{7.5}$	CaF_2	$Fm\bar{3}m$	5.8325	
τ_1 , LiCuAl_2	LiCuAl_2	$P6/mmm$	4.954	9.327
τ_2 , (R) Li_3CuAl_5	$\text{Mg}_{32}(\text{Zn},\text{Al})_{49}$	$Im\bar{3}$	13.89	
τ_3 , $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$ $x = 3.2$	$\text{Li}_{12}\text{Cu}_{16+x}\text{Al}_{26-x}$	$P4/mbm$	12.696(2)	4.982(1)
τ_4 , $\text{Li}_8\text{Cu}_{12+x}\text{Al}_{6-x}$ $x = 1.16$	$\text{Li}_4\text{Cu}_{6+x}\text{Al}_{3-x}$	$P6_3/mmc$	4.935(1)	18.380(4)
τ_5 , $\text{Li}_{12}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{14}$	$\text{Li}_{12}\text{Cu}_{13}\text{Al}_{14}$	$R3\bar{m}$	4.9301(8)	27.561(6)
τ_6 , LiCu_2Al	MnCu_2Al	$Fm\bar{3}m$	5.9177(2)	

Financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, EH183/1) is gratefully acknowledged.

A-65

In the next tables presented atomic parameters of new compounds

Li₁₂Cu_{16+x}Al_{26-x} (x = 3.2), R1 = 0.047, wR2 = 0.0658						
Atom	Wyck	x/a	y/b	z/c	S.O.F.	U, Å ²
Cu1	16l	0.02240(7)	0.75832(9)	0.2496(4)	1	
Cu2	4g	0.1389(3)	0.6389(3)	0	0.24	
Al2	4g	0.1389(3)	0.6389(3)	0	0.76	
Cu3	8j	-0.0931(2)	0.8827(3)	1/2	0.22	
Al3	8j	-0.0931(2)	0.8827(3)	1/2	0.78	
Al4	8i	0.1949(3)	0.8465(3)	0	1	
Al5	4h	0.0731(3)	0.5731(3)	1/2	1	
Al6	2a	0	0	0	1	
Li7	4h	-0.140(1)	0.640(1)	1/2	1	0.011(4)
Li8	4g	-0.086(1)	0.586(1)	0	1	0.011(4)
Li9	4h	-0.282(1)	0.782(1)	1/2	1	0.011(4)

Anisotropic displacement parameters, Å²						
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cu1	0.0131(5)	0.0130(6)	0.0090(5)	0.0025(5)	-0.002(1)	-0.0005(7)
Cu2	0.011(2)	0.011(2)	0.006(3)	0.004(2)	0	0
Al2	0.011(2)	0.011(2)	0.006(3)	0.004(2)	0	0
Cu3	0.013(2)	0.015(2)	0.013(2)	0.004(1)	0	0
Al3	0.013(2)	0.015(2)	0.013(2)	0.004(1)	0	0
Al4	0.010(2)	0.004(2)	0.009(3)	-0.002(1)	0	0
Al5	0.012(2)	0.012(2)	0.014(4)	0.002(3)	0	0
Al6	0.015(3)	0.015(3)	0.039(7)	0	0	0

Li₈Cu_{12+x}Al_{6-x} (x = 1.16), R1 = 0.0283, wR2 = 0.0597						
Atom	Wyck	x/a	y/b	z/c	S.O.F.	U, Å ²
Cu1	12k	0.16729(9)	0.3345(1)	0.38199(4)	1	
Cu2	4f	2/3	1/3	0.3227(1)	0.154	0.0102(9)
Al2	4f	2/3	1/3	0.3227(1)	0.846	0.0102(9)
Cu3	2a	0	0	1/2	0.267	0.012(1)
Al3	2a	0	0	1/2	0.733	0.012(1)
Li4	2b	0	0	1/4	1	0.004(2)
Li5	2c	1/3	2/3	1/4	1	0.004(2)
Li6	4f	2/3	1/3	0.4736(9)	1	0.004(2)
Anisotropic displacement parameters, Å²						
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cu1	0.0083(4)	0.0072(5)	0.0219(5)	0.0036(2)	0.0005(1)	0.0011(4)

LiCu₂Al – structure refined only by powder method R = 0.0341					
Atom	Wyck	x/a	y/b	z/c	S.O.F.
Al	4a	0	0	0	1
Li	4b	1/2	1/2	1/2	1
Cu	8c	1/4	1/4	1/4	1

CONCENTRATION DEPENDENCE OF THE Eu^{3+} DOPANT LOCATION IN THE BaHfO_3 HOST LATTICE

Anna Dobrowolska, Eugeniusz Zych

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

A series of Eu-doped BaHfO_3 samples with different concentration of the dopant (0%, 0.5%, 1%, 3%, 5% and 10%) were prepared with ceramic method. Powders were twice heated in air atmosphere for 4h at 1400°C with an intermediate grinding. The products were examined using XRD technique, scanning electron microscopy (SEM), luminescence spectroscopy, synchrotron radiation and radioluminescence.

XRD analysis confirmed crystallographic purity of the synthesized materials although for the 10% samples a noticeable broadening of the diffraction lines appeared. A detailed analysis of the XRD patterns for materials with different Eu content indicated a strong deviation of the diffraction lines peak positions from the Vegard's law.

High resolution X-ray diffraction analysis gave symptoms that Eu^{3+} ion can substitute in the BaHfO_3 lattice both Hf^{4+} and Ba^{2+} ion. This supposition came from the observation that lattice constant increased up to the concentration of about 3% and decreased for higher concentrations (Fig. 1, black line). This hypothesis got strong support from the results of spectroscopic investigation. Namely, we were able to identify that Eu^{3+} can reside in three different symmetry sites. Two of them were associated with Eu replacing Hf^{4+} and Ba^{2+} in the lattice. Depending on the Eu concentration the ratio of intensity of the luminescence of Eu^{3+} occupying the Hf^{4+} position to that characteristic for Eu^{3+} in Ba^{2+} location varied strongly as a result of significant differences in population of both types of Eu ion (Fig. 1, red line). We concluded that for low concentration systems (0.5%, 1% and 3%) the dopant prefer substitution of Hf^{4+} ion, and for high concentrations Eu^{3+} ion favour Ba^{2+} site.

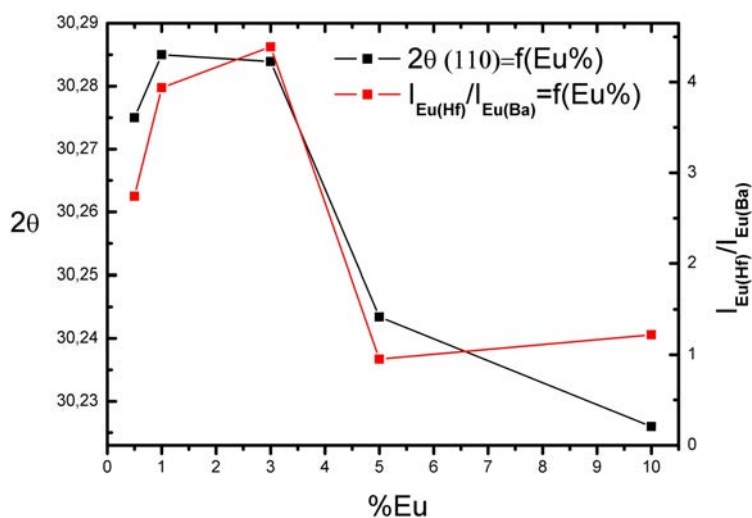


Figure 1. Comparison of variation of the ratio of intensities of the luminescence from Eu(Hf) and Eu(Ba) sites (red line) and the dependence between (110) diffraction line position and the concentration of the dopant (black line).

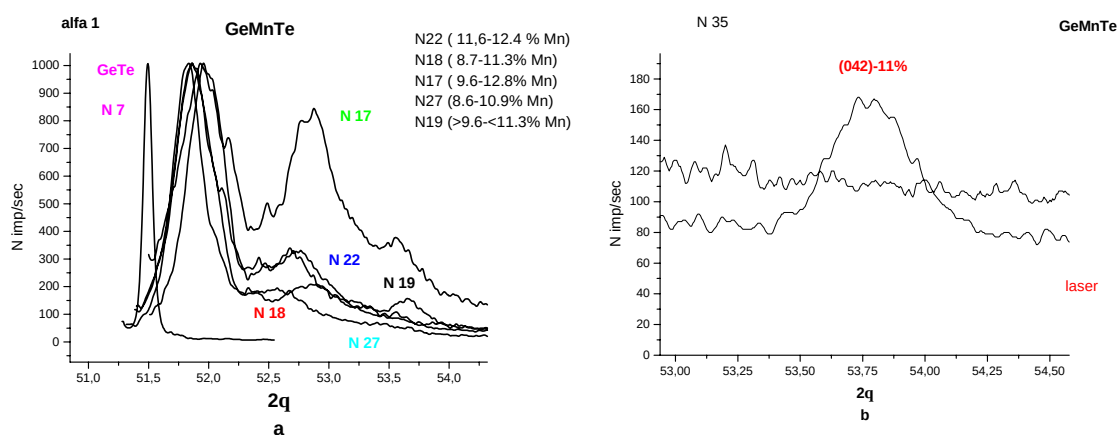
BADANIA CIENKICH WARSTW (Ge,Mn)Te O ZMIENNEJ STECHIOMETRII

**V. Domuchowski¹, W. Knoff¹, K. Dybko¹, P. Dziawa¹, M. Górski¹,
J. Domagała¹, L. Kowalczyk¹, E. Łusakowska¹, R. Kikaleishvili¹, B. Taliashvili¹,
A. Reszka², T. Story¹**

¹ *Instytut Fizyki PAN, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, Polska*

² *Uniwersytet Kardynała S. Wyszyńskiego, ul. Dewajtis 5, 01-185 Warszawa, Polska*

Kryształy GeTe oraz $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ należą do rodziny półprzewodnikowych związków IV-VI. Duża ilość defektów rodzimych (luk kationowych) powoduje, że koncentracja dziur swobodnych jest w tym materiale bardzo wysoka ($p \sim 10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). W kryształach $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ obserwuje się ferromagnetyzm indukowany wysoką koncentracją nośników ładunku oraz strukturalne przejście ferroelektryczne związane z przesunięciem jonów Ge z położenia równowagi wzdłuż osi {111} (przejście od struktury NaCl do struktury romboedrycznej).



Warstwy (Ge,Mn)Te o grubości 0.3-1 mikrona zostały wyhodowane na podłożu BaF_2 (111) metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE). Rentgenowskie pomiary dyfrakcyjne (XRD) wykazały, że warstwy są monokrystaliczne z orientacją (111) w kierunku wzrostu. Zawartość Mn w warstwach (5-20 % at.) została wyznaczona metodą fluorescencji rentgenowskiej (EDXRF) a rozkład koncentracji Mn w warstwach wzdłuż kierunku wzrostu metodą spektroskopii masowej jonów wtórnych (SIMS).

Pomiary namagnesowania warstw (Ge,Mn)Te wykonane magnetometrem nadprzewodnikowym (SQUID) wykazały ferromagnetyczne przejście fazowe we wszystkich badanych warstwach (Ge,Mn)Te z temperaturą Curie w zakresie 10-100 K. Zaproponowany model właściwości magnetycznych tych warstw uwzględnia współistnienie w kryształach mikroobszarów wzbogaconych i zubożonych w Mn. Potwierdzają to pomiary dyfrakcyjne warstw GeMnTe o zmiennej stechiometrii i koncentracji Mn (rysunek a).

A-67

Pod wpływem promieniowania laserowego obserwuje się rekrytalizację amorficznych (izolujących, paramagnetycznych) warstw (Ge,Mn)Te (wzrost MBE przy bardzo niskiej temperaturze podłoża) do fazy polikrystalicznej. Towarzyszy temu przejście do stanu niskooporowego i ferromagnetycznego. Pomiary dyfrakcyjne takiej warstwy (Ge,Mn)Te przed i po naświetleniu laserem YAG:Nd przedstawia rysunek b.

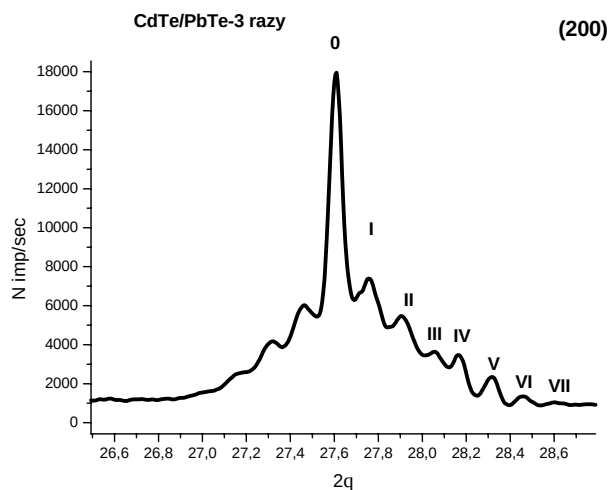
*-Adres korespondencyjny : domuch@ifpan.edu.pl

PÓŁPRZEWODNIKOWE HETEROSTRUKTURY PbTe/CdTe - CHARAKTERYZACJA STRUKTURALNA I OPTYCZNA

V. Domuchovski*, M. Szot, L. Kowalczyk, E. Smajek, J. Domagała,
E. Łusakowska, R. Kikaleishvili, B. Taliashvili, P. Dziawa, W. Knoff, M. Wiater,
T. Wojtowicz, T. Story

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, Polska

Półprzewodniki z rodziny IV-VI (PbTe, PbSe, PbS) charakteryzują się wąską przerwą energetyczną i są stosowane jako źródła (lasery) oraz detektory promieniowania podczerwonego. Jakościowo nowych możliwości w tym zakresie oczekuje się od układów kropek kwantowych z tych materiałów. Znakomite właściwości optyczne w temperaturze pokojowej odkryto ostatnio w heterostrukturach PbTe-CdTe. Oba te związki półprzewodnikowe mają prawie identyczne parametry sieci ($a_0 = 6.48 \text{ \AA}$ dla CdTe oraz $6.46 \text{ \AA}$ dla PbTe) ale krystalizują w różnych strukturach kubicznych (blendy cynkowej dla CdTe i soli kuchennej dla PbTe). Badania metodą mikroskopii elektronowej wykazały, że w układzie PbTe-CdTe możliwe jest zarówno wytworzenie bardzo dobrych struktur wielowarstwowych (wzrost epitaksjalny przy relatywnie niskich temperaturach podłoża) jak i układów z nano obszarami (kropkami kwantowymi) PbTe (w strukturze NaCl) w kształcie regularnych wielościanów w matrycy CdTe.



Szereg układów wielowarstwowych PbTe/CdTe wyhodowano metodą epitaksji z wiązek molekularnych na podłożach GaAs (001) oraz BaF₂. (111). Na rysunku przedstawiono widmo dyfrakcyjne (refleks 200) uzyskane dla supersieci PbTe/CdTe (grubość 65nm) z 3 powtórzeniami osadzonej na podłożu GaAs (001) z grubą (4 mikrony) buforową warstwą CdTe. Pomiar wykonano na dyfraktometrze D-5000"Siemens" z lampą miedzianą (bez monochromatora). Bardzo dobra jakość strukturalna tych heterostruktur pozwoliła na zaobserwowanie supersieciowych pików dyfrakcyjnych do 7-go rzędu.

Optyczną charakteryzację heterostruktur PbTe-CdTe wykonano metodą fotoluminescencji wzbudzonej impulsowym laserem YAG:Nd o energii kwantu 1.17 eV. Zaobserwowano bardzo silne świecenie warstw w obszarze podczerwieni (3-4 mikrony) o cechach charakterystycznych zarówno dla studni kwantowych PbTe z barierami elektronowymi z CdTe jak i kropek kwantowych PbTe.

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

HEKSAGONALNE WARSTWY W STRUKTURZE β -Mg₂Al₃**M. Duda¹, B. Kozakowski¹, J. Kusz², J. Wolny¹**¹ Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, Kraków² Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice

System Mg-Al zawiera kilka skomplikowanych międzymetalicznych składników. Jednym z nich i zarazem najbardziej złożonym jest faza β -Mg₂Al₃ nazywana też fazą Samsona. W literaturze po raz pierwszy pojawia się w 1936 roku odkryta przez Riederera, który przeprowadził pierwsze badania dyfrakcyjne polikrystalicznej próbki. Materiał ten ponownie wrócił do badań w roku 1965 (Samson) [1], który wykonał pierwsze badania strukturalne dla próbki monokrystalicznej. W ostatnich latach materiał wzbudził duże zainteresowanie ze względu zarówno na wyzwanie rzucone krystalografom, jak i potencjalne możliwości zastosowania. Najlepszym przykładem tego zainteresowania jest przeglądowa praca 36 autorów z 15 wiodących laboratoriów europejskich (Feuerbacher) [2], szczegółowo analizująca wszystkie własności strukturalne i fizyczne fazy Samsona.

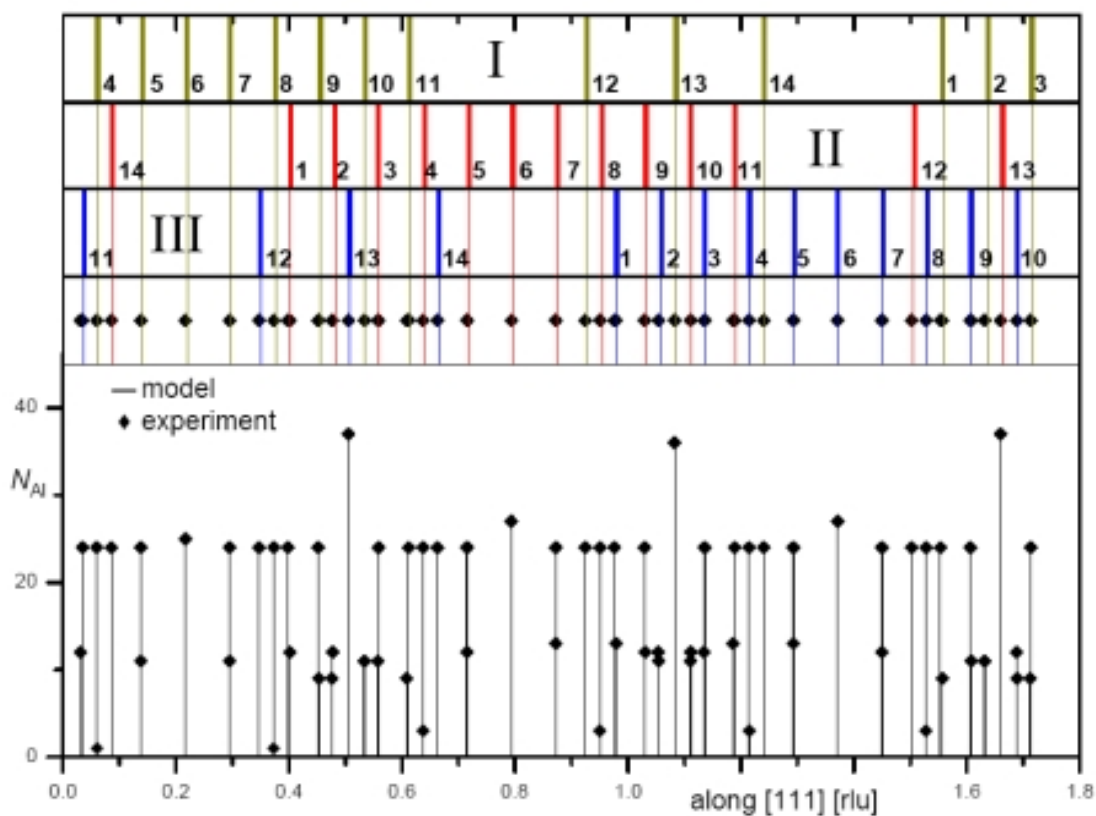
Struktura stopu została opisana następująco: 672 ikozaedrycznych klasterów, 252 wielościanów Friauf i 244 innych wielościanów. Komórka elementarna (grupa przestrzenna $Fd-3m$, no. 227) udekorowana jest przez 1168 atomów zajmujących 1832 pozycje atomowych. Rozmiary komórki elementarnej są gigantyczne i wynoszą $a=2.8242(1)$ nm. W temperaturze 214°C zachodzi przejście fazowe pierwszego rodzaju do struktury romboedrycznej β' -Mg₂Al₃ (grupa przestrzenna $R3m$, no 160, która jest podgrupą o indeksie 4 grupy $Fd-3m$), $a=1.9968(1)$ nm, $c=4.89114(8)$ nm.

Opis ten jest stosunkowo skomplikowany, biorąc pod uwagę prostotę układu, oraz nie jest w stanie do końca wyjaśnić pewnych właściwości fizycznych stopu Mg-Al. W pracy przedstawiono alternatywną metodę opisu struktury tego związku. Z liczby 1168 atomów 879 (tj. ok 75%) tworzy stały szkielet struktury (dla nich prawdopodobieństwo obsadzenia wynosi 100%): atomów Al jest 528, a atomów Mg – 351. Pozostałych 289 (25%) atomów rozmieszczonych jest w 953 pozycjach z określonym prawdopodobieństwem obsadzenia (średnie prawdopodobieństwo obsadzenia wynosi ok. 30%). Na obecnym etapie badań zajęliśmy się dokładną analizą szkieletu struktury, czyli atomami obsadzającymi swe pozycje w 100%. Wzdłuż głównej przekątnej kubika [111] atomy te leżą na dobrze określonych płaszczyznach. Jeśli dodatkowo ograniczymy się do atomów Al, można zauważyć, że wszystkie atomy należą do trzech rodzin (domen) równoległych i równoodległych płaszczyzn. Każda rodzina składa się z 22 periodycznie ułożonych płaszczyzn; odległość międzypłaszczyznowa wynosi 1/22 długości głównej przekątnej lub 0,0787 w jednostkach stałej sieci a . Z tych 22 płaszczyzn tylko 14 płaszczyzn jest obsadzonych. Domeny są przesunięte względem siebie o 1/3 głównej przekątnej, co odpowiada zmianie fazy o $2\pi/3$. Należy podkreślić, że nie ma atomu Al, który nie należałby, w ramach dokładności eksperymentalnej, do omawianych rodzin płaszczyzn. W komórce elementarnej β -Mg₂Al₃ rodziny płaszczyzn tworzą skupiska atomów ułożone w warstwy heksagonalne.

Poszczególne rodziny wypełniają pozycje charakterystyczne dla struktury heksagonalnej z trzema podsieciami. Heksagonalna warstwa Al jest więc obłożona

dwoma heksagonalnymi warstwami Mg, a każda z tych warstw wypełnia jeden typ węzłów struktury $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ [3]. Kolejne heksagonalne warstwy Al, w których występuje dziura w węzłach jednego typu, prowadzą do struktury gęstego upakowania obserwowanej również przez innych autorów [4]. Obliczony dla komórki Samsona współczynnik upakowania wynosi 74%, podobnie jak dla struktur najgęstszego upakowania w komórkach FCC i HCP.

Prezentowany model doskonale pasuje do koncentracji fazy β -Mg₂Al₃ i zgodnie z modelem Samsona odtwarza kolejność warstw Al i Mg. Istnienie trzech równoważnych pozycji prowadzi do trzech domen krystalicznych, których równomierne obsadzenie daje średnią komórkę kubiczną obserwowaną doświadczanie. Obszary pomiędzy domenami obsadzone są przez klastry opisane w [2,5], które są odpowiedzialne za zmianę symetrii podczas transformacji faz β i β' , podczas której szkielec struktury nie zmienia się.



Literatura

- [1] S. Samson, *Acta Crystallogr.* **19** (1965) p.401.
- [2] M. Feuerbacher et al., *Z. Kristallogr.* **222** (2007) p.259.
- [3] J. Wolny, S. Kapral, L. Pytlik, *Philosophical Magazine A* **81** (2001) p.301.
- [4] W. Steurer, A lecture on CMA-NoE Annual Meeting, Santorini, Greece, 2007.
- [5] W. Sikora et al., *J. Phys.: Conf. Ser.* **104** (2008) 012023.

SKŁAD FAZOWY POWŁOK HYDROKSYAPATYTOWYCH PO NATRYSKIWANIU PLAZMOWYM

Agata Dudek

*Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska,
ul. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa*

Zgodnie z definicją przyjętą przez *European Society for Biomaterials* za biomateriały uważa się substancje nie będące lekami lub kombinację substancji naturalnych lub syntetycznych, które w dowolnym czasie mogą zastąpić część lub całość systemu [1].

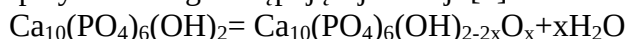
Biomateriały powinny charakteryzować się wysoką biotolerancją, posiadając jednocześnie właściwości fizyczne i chemiczne podobne do właściwości żywych tkanek. W tej grupie materiałów należy wyróżnić między innymi ceramikę hydroksyapatytową (HA, HAp). W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie powłokami hydroksyapatytowymi, które nanoszone są na powierzchnie implantów metodą natryskiwania plazmowego. Wytworzona powłoka na metalowym implancie zapewnia dużą biogodność z tkanką kostną.

Ścisłe określony skład fazowy i czystość chemiczna bioceramiki decydują o jej biotolerancji, stąd bardzo ważnym zadaniem jest zbadanie jej pod tym kątem.

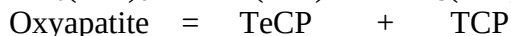
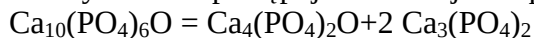
Dane literaturowe donoszą o możliwej termicznej degradacji hydroksyapatytu w wysokiej temperaturze, w wyniku której możliwe jest powstanie następujących faz [1]:

- ACP-amorficzny fosforan wapnia
- TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) – ortofosforan wapnia
- TeCP($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$) – dziewięćtlenek dwufosforanu
- CaO – tlenek wapnia.

Hydroksyapatyt powyżej 900°C zmienia skład fazowy z powodu utraty wody oraz powoduje powstanie częściowo lub też wyłącznie odwodnionego oksyhydroksyapatytu według następującej reakcji [1]:



Powyżej temperatury 1200°C postępuje destrukcja HAp według reakcji:



Celem przeprowadzonych badań było określenie stopnia termicznej degradacji powłoki HAp naniesionej metodą natryskiwania plazmowego na powierzchnię implantu wykonanego ze stopu tytanu. Do badań wykorzystano proszek hydroksyapatytu $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (o czystości 99 %wt. i stosunku Ca/P = 1,67).

Rentgenowska analiza fazowa powłok wykonanych metodą natryskiwania plazmowego ujawniła zmiany fazowe w natryskiwanej powłoce, występowanie faz krystalicznych: α -TCP, β -TCP, CaO, HAp oraz obecność niewielkiej ilości fazy amorficznej. Określone w ramach eksperymentu parametry procesu natryskiwania plazmowego zapewniły uzyskanie wymaganego poziomu krystaliczności (65-70%) powłok stosowanych w medycynie.

Literatura

[1] P.Hartmann, C. Jager, *Journal of Solid State Chemistry*, **160**, (2001), 460-468

ZASTOSOWANIE ALGORYTMU KOOPERATYWNEGO WE WSKAŹNIKOWANIU DYFRAKTOGRAMÓW PROSZKOWYCH

Bartłomiej Gawel¹, Wiesław Łasocha^{1,2}

¹*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków*

²*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni, PAN, ul. Niezapominajek 8,
30-239 Kraków,*

Algorytm kooperatywny ‘swarm algorithm’ został po raz pierwszy zaprezentowany przez Kenedy’ego i Eberharta [1], od razu został uznany jako bardzo obiecujący, i szybko znalazł wielorakie zastosowania w wielu dziedzinach nauki i techniki. Algorytm naśladuje, znane z obserwacji przyrody, zachowanie roju owadów (zbiór zero-wymiarowych obiektów), który poszukuje źródeł pożywienia (ekstremum funkcji) na polu (przestrzeni poszukiwań). To zachowanie można opisać następującymi równaniami:

$$x_{i,d} = x_{i-1,d} + v_{i,d}$$

$$v_{i,d} = c_1 \text{rand}() (p_d - x_{i,d}) + c_2 \text{rand}() (P_d - x_{i,d})$$

gdzie: x_i – d-wymiarowy wektor, i – liczba obiektów, p – najlepsza pozycja obiektu i ,
 P – najlepsza pozycja całego roju, c_1, c_2 – stałe sterujące pracą algorytmu

W pierwszej kolejności generowany jest losowo zbiór i „osobników” z których każdy określony jest przez d parametrów. Ruch wszystkich obiektów w przestrzeni rozwiązań dyktowany jest przez wartość v , która zależy od odległości obiektu i od najlepszego jego rozwiązania (p) oraz od najlepszego rozwiązania dla całego stada (P).

W naszych badaniach zastosowaliśmy algorytm kooperatywny w procesie wskaźnikowania, czyli wyznaczania parametrów sieciowych. W procesie tym, często stosujemy jedynie znalezione pozycje pierwszych 20-30 pików tracąc w ten sposób dużą część informacji. Jest to bardzo istotne w przypadku pików szerokich i leżących blisko siebie. Nasze podejście opiera się na zastosowaniu pełnego dyfraktogramu w procesie wskaźnikowania. Zasada działania programu wskaźnikującego opiera się na wyborze zestawu parametrów sieciowych, dla których obliczone zostają pozycje pików, w tych pozycjach generowane są piki o kształcie gaussowskim o zadanej przybliżonej szerokości połówkowej i intensywności równej rzeczywistej intensywności mierzonej dokładnie w punkcie położenia wygenerowanego piku. Kolejne zestawy parametrów sieciowych generowane są w oparciu o algorytm kooperatywny, którego zadaniem jest znalezienie maksimum w przestrzeni rozwiązań $R(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$.

$$R(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma) = \frac{1}{\sum (y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{cal}})}$$

Uzyskane wyniki wskazują na dużą przydatność algorytmu kooperatywnego w procesie wskaźnikowania w przypadku występowania efektu ‘dominant zone’.

Projekt realizowany w ramach grantu MniI nr. 1T09A 07730

- [1] J. Kenedy, R. C. Eberhart, IEEE International Conference on Neural Networks, Perth, Australia, 1995, 1942-1948

PRZEMIANY FAZOWE W POWŁOKACH Z KOMPOZYTU $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Ludwik Górski,* Andrzej Pawłowski**

* Instytut Energii Atomowej, Świerk

** Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, Kraków, Reymonta 25

Jest to kolejny z kompozytów ceramicznych badanych w toku prac nad optymalnymi składami powłok ochronnych typu barier termicznych. W układzie $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ występuje glinokrzemian mullit ($3 \text{Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{SiO}_2$) stosowany jako materiał ogniotrwały w postaci spieków. Dlatego spróbowano zbadać odporność termiczną powłok z tego materiału. Powłoki o grubości 100 – 200 μm były otrzymywane metodą natryskiwania plazmowego. Metoda ta ze względu na warunki odbiegające od równowagi termodynamicznej sprzyja zachodzeniu przemian fazowych w materiale natrykanym. Przemiany te badano metodami rentgenograficznymi, a towarzyszące im zmiany w mikrostrukturze – metodami skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej sprzężonej z dyfrakcją elektronów w obserwowanych obszarach.

Obraz dyfrakcyjny powłoki wykazuje różnice w porównaniu z obrazem materiału proszkowego przed natryskiwaniem. Widoczne są zmiany w natężeniach niektórych pików i poziomie tła dyfraktogramu związane z rekrytalizacją materiału ulegającego stopieniu w palniku plazmowym i prawdopodobnym występowaniem politypii (mullit pierwotny i wtórny). Po wygrzewaniu powłok obserwuje się kolejne zmiany w wyniku których obraz dyfrakcyjny staje się już bardziej zbliżony do obrazu wzorcowego mullitu.

Obraz mikroskopowy w skali nanometrycznej pokazuje występowanie oddzielnych warstw amorficznych i krystalicznych. Zasięg amorfizacji w tych powłokach jest większy niż w innych badanych powłokach z kompozytów na bazie tlenków glinu i cyrkonu. Warstwy amorficzne w tym kompozycie są też bardziej trwałe i w mniejszym stopniu przechodzą w krystaliczne w wyniku obróbki termicznej.

Prowadzone są dalsze prace nad szczegółową morfologią tych powłok i przemianami fazowymi indukowanymi termicznie.

BADANIA RENTGENOGRAFICZNE I FIZYKOCHEMICZNE NIEORGANICZNYCH, DWUJĄDROWYCH ZWIĄZKÓW NADTLENOWYCH Mo(VI) i W(VI)

M. Grzywa¹, **W. Nitek**², **W. Łasocha**^{1,2}

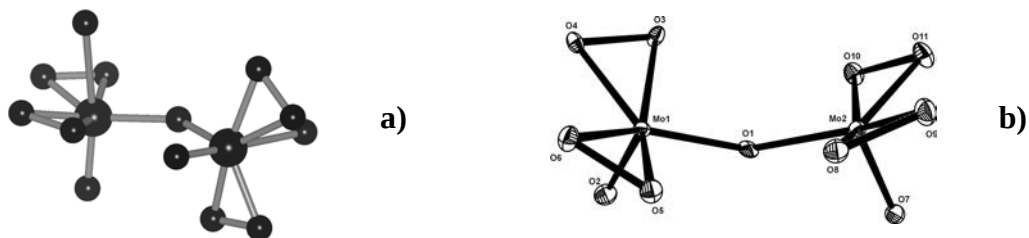
¹ Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni, PAN, ul. Niezapominajek 8,
30-239 Kraków

² Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Związki nadtlenowe metali przejściowych są intensywnie badane ze względu na ich potencjalne zastosowania w przemyśle (katalizatory w procesach utleniania w syntezie organicznej). W krystalograficznej bazie danych związków nieorganicznych ICSD [1] zawartych jest 31 związków perokso Mo(VI) i W(VI). W tej grupie znajdują się tylko 2 związki, w których występuje dwujądrowy anion: $\{\text{O}[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_2\}^{2-}$; $\text{K}_2\{\text{O}[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}]_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [2] i $\text{K}_2\{\text{O}[\text{WO}(\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}]_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3].

Przedmiotem badań rentgenograficznych (metody monokrystaliczne i metody badań polikryształów) były dwa związki nadtlenowe Mo(VI) i W(VI): $\text{Rb}_2\{\text{O}[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $\text{Cs}_2\{\text{O}[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_2\}$. W ramach prezentowanej pracy przedstawione zostaną wyniki badań rentgenograficznych, analitycznych, IR i TG/DSC.

Badane związki krystalizują w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej P-1 (2) z parametrami sieci: $a=6.275(5)$, $b=8.120(5)$, $c=12.472(5)$ Å, $\alpha=105.416(5)$, $\beta=92.038(5)$, $\gamma=105.289(5)^\circ$, $Z=2$ ($\text{Rb}_2\{\text{O}[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$), $a=7.767(5)$, $b=8.738(5)$, $c=8.884(5)$ Å, $\alpha=64.847(5)$, $\beta=68.212(5)$, $\gamma=81.475(5)^\circ$, $Z=2$ ($\text{Cs}_2\{\text{O}[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_2\}$). Na rys. 1 przedstawiono budowę anionów $\{\text{O}[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}]_2\}^{2-}$ i $\{\text{O}[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_2\}^{2-}$ występujących w badanych związkach. $\text{Cs}_2\{\text{O}[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_2\}$ jest pierwszym przykładem nadtlenowego, dwujądrowego związku, w którym atomy pierwiastka przejściowego nie koordynują molekuł wody.



Rys.1. Budowa anionu $\{\text{O}[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}]_2\}^{2-}$ i $\{\text{O}[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{O}_{\text{perox}}]_2\}^{2-}$ związku
a) $\text{Rb}_2\{\text{O}[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ i b) $(\text{Cs}_2\{\text{O}[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_2\})$.

Literatura

- [1] CSD database, Version 2008-1, Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany
- [2] R. Stomberg, Acta Chem. Scand. 22, 1968, 1076-1090
- [3] F.W.B. Einstein, B.R. Penfold, Acta Cryst. 17, 1964, 1127-1133

Praca finansowana przez MEiN, nr grantu: 1T09A 07730.

OTRZYMYWANIE TECHNIKĄ CZOCHRALSKIEGO MONOKRYSZTAŁÓW ROZTWORU STAŁEGO (Co, Ni)Si₂

W. Gurdziel, Z. Wokulski, K. Szostek

*Zakład Krystalografii, Instytut Nauki o Materiałach,
Uniwersytet Śląski, 40-007 Katowice, ul. Bankowa 12
e-mail: gurdziel@us.edu.pl, wokulski@us.edu.pl*

Rozwój przemysłu półprzewodnikowego związany jest z poszukiwaniem coraz bardziej zaawansowanych materiałów. Przedstawicielami takiej grupy materiałów są związki krzemu i germanu. Szczególnie ważnym materiałem są krzemki metali przejściowych. Charakteryzują się one dużą odpornością na działanie kwasów, utlenianie, są stabilne chemicznie, posiadają dużą twardość oraz posiadają bardzo dobre właściwości elektryczne. W ostatnim 20-leciu znalazły szerokie zastosowanie we współczesnej mikroelektronice [1].

Najpopularniejszym krzemkiem posiadającym powyższe właściwości jest dwukrzemek kobaltu (CoSi₂). Celem tej pracy było otrzymanie monokryształów CoSi₂ domieszkowanych nikiem z użyciem techniki Czochralskiego. Nikiel jako domieszka wybrany został ze względu na duże podobieństwo morfologiczne do kobaltu oraz niewielką różnicę wielkości jonów Ni w stosunku do Co. Ta niewielka różnica promieni atomowych pozwala na przypuszczanie, że w wyniku przeprowadzonej hodowli otrzymamy roztwór stały podstawieniowy [2-5].

Wykonano wytopy roztworu stałego (Co, Ni)Si₂ o zawartości niklu 50 at.%. Hodowle prowadzony był techniką Czochralskiego w piecu z pionowym gradientem temperatury wynoszącym 170K/cm w atmosferze ochronnej helu 5N. Wsad po przygotowaniu chemicznym umieszczano w tyglu korundowym. Jako zarodki użyto korundowej rurki kapilarnej o średnicy otworu około 1 mm. Temperatura procesu wyciągania monokryształu była o 50°C wyższa od temperatury topnienia najbardziej trwałego składnika wsadu. Podczas monokryształizacji procesy wyciągania był prowadzony z różnymi prędkościami. Na bieżąco regulowano też prędkość obrotową zarodki wraz z roztworem-roztopem w celu utrzymania założonych parametrów technologicznych. Wymuszano również w procesie technologicznym zmiany średnicy wyciąganych monokryształów. Celem tego zabiegu było poznanie zmian strukturalnych wyciąganych monokryształów. Stosowano prędkości wyciągania z zakresu od 0,2 do 0,7 mm/min oraz prędkości obrotowe zarodki od 4 do 20 obr/min. Otrzymane monokryształy miały długość do 120 mm a ich średnice zawierały się od 6 do 12 mm. Średnia masa wyciąganych monokryształów wynosiła około 20 g. Tak otrzymane monokryształy cięto elektroiskrowo płytki o grubości około 2 mm, następnie poddawano je czyszczeniu chemicznemu [6] i wstępnym badaniom metalograficznym i rentgenowskim.

W wyniku przeprowadzonych badań, stwierdzono że w monokryształach próbkach Co_{0,5}Ni_{0,5}Si₂ (Ni - 50 at.%) występuje złożona mikrostruktura. Mikrografie przygotowanych próbek ukazują strukturę ziarnistą, o stosunkowo dużych jednorodnych ziarnach. Stwierdzono także występowanie dużych, zdeorientowanych bloków monokryształowych o stabilnym i jednorodnym składzie fazowym. W obserwowanych obszarach występują wydzielania innych pierwiastków

będące efektem reakcji zachodzących pomiędzy krzemem a pozostałymi dwoma składnikami. Wynika z tego, że poprawa procesu technologicznego umożliwi otrzymanie monokryształów o dobrej jakości strukturalnej.

Literatura

- [1] S.P. Murarka, *Intermetallics*, **3**, (1995) 173.
- [2] L.A. Clevenger, R.W. Mann, in: *Properties of Metal Silicides*, Eds. K. Maex, M. van Rossum, Inspec, London, 1995, pp. 61.
- [3] A. H. Reader, . A.H. van Ommen, P.J. Weijs, R.A.M. Wolters and D.J. Oostra, *Rep. Prog. Phys.* **56**, (1992) 1397.
- [4] M.C. Poon, C.H. Ho, F. Deng, S.S. Lau and H. Wong, *Microelectronics Reliability* **38**, (1998) 1495.
- [5] A. Briggs, O. Thomas, J.P. Madar and J.P. Senateur, *Appl. Surf. Sci.* **38**, (1988) 88.
- [6] Z. Wokulski, P. Stepniewski, K. Wokulska, A. Peciak, *Preparation microstructure and some properties of CoSi₂ single crystals*, *The Fourth Inter. Conf. On Single Crystal Growth*, Strength Problems and Heat Mass Transfer, Obninsk, Russia, (2001).

INFLUENCE OF DIFFERENT MODELS APPLIED ON REFINEMENT OF EXPERIMENTAL CHARGE DENSITIES

J. Bąk, A. Hoser, P. M. Dominiak, K. Woźniak*

Department of Chemistry, University of Warsaw, POLAND

** E-mail: kwozniak@chem.uw.edu.pl*

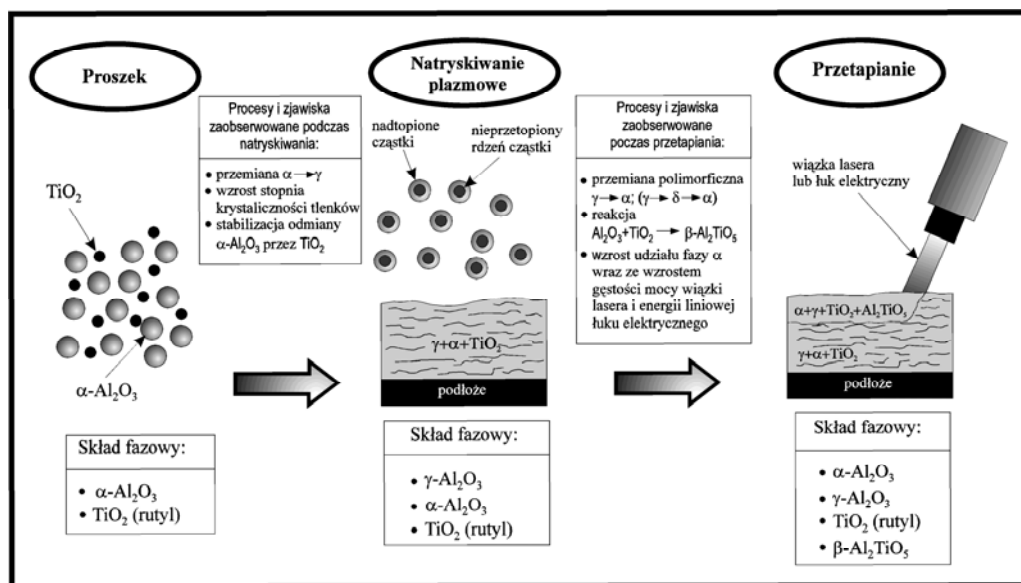
In the present work we present influence of different models applied on the results of refinement of experimental electron densities for model DMAN complexes and Schiff bases. We analyse influence of modification of intensity due to different $K\alpha_1$ and $K\alpha_2$ splitting on charge densities, laplacian values and integrated AIM properties for model Schiff bases. The other part is related to hydrogen atom treatment. Several types of refinement for three different DMAN complexes have been done. In each case we use neutron data refinement as reference. Influence of hydrogen atom refinement on charge density, laplacian and AIM properties is presented. For hydrogen atoms involved in weak and strong hydrogen bond integrated AIM properties have been calculated and Koch and Popelier criteria of hydrogen bonding have been verified.

RENTGENOWSKIE BADANIA SKŁADU FAZOWEGO KOMPOZYCJI TLENKOWYCH $\text{Al}_2\text{O}_3+13\%$ wag. TiO_2

Józef Iwaszko

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

Głównym celem pracy była ocena wpływu procesu natryskiwania oraz powierzchniowej obróbki przetopieniowej na charakter przemian fazowych w złożonych kompozycjach tlenkowych na bazie Al_2O_3 naniesionych na podłoże stali X5CrNi18-10 metodą natryskiwania plazmowego i przetopionych za pomocą lasera CO_2 oraz metody spawalniczej GTAW (*Gas Tungsten Arc Welding*). Zakres i charakter dokonanych modyfikacji obrazuje schemat: *proszek* → *powłoka natryskiwana* → *powłoka przetopiona*. Uzyskane wyniki i zaobserwowane prawidłowości umożliwiły opracowanie diagramu (rys. 1) obrazującego całokształt zmian w składach fazowych kompozycji tlenkowych $\text{Al}_2\text{O}_3+13\%\text{TiO}_2$, dokonujących się w warunkach natryskiwania i przetapiania, w zależności od parametrów technologicznych tych operacji, stopnia przetopienia cząstek podczas natryskiwania, itp. Identyfikację składu fazowego kompozycji tlenkowych wykonano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Seifert XRD-3003, wykorzystując filtrowane promieniowanie $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}=0,15418\text{nm}$.



Rys. 1. Schemat obrazujący zmiany fazowe w $\text{Al}_2\text{O}_3+13\%\text{TiO}_2$ na kolejnych etapach modyfikacji.

Omówienie wyników badań

Analiza składu fazowego proszku ujawniła obecność tylko dwóch faz, a mianowicie heksagonalnego $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz tetragonalnego TiO_2 (rutylu). Badania powłok natryskiwanych wykazały z kolei obecność refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od płaszczyzn (400) i (440) metatrwałej odmiany regularnej $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Refleksy od dominującej w proszku odmiany termodynamicznie trwałej $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, były w tym przypadku wyraźnie słabsze. Stwierdzono ponadto obecność tetragonalnej odmiany

TiO₂. Występowanie α -Al₂O₃ w warstwie natryskiwanej to niewątpliwie efekt niecałkowitego przetopienia cząstek w trakcie ich nanoszenia na podłoże. Przyczyn tego stanu rzeczy należy doszukiwać się w bardzo krótkim czasie przebywania proszku w strumieniu plazmy oraz własnościach termofizycznych samego Al₂O₃. Nieprzetopiony rdzeń takich cząstek mógł zachować pierwotny skład fazowy proszku wyjściowego, stąd obecność α -Al₂O₃ w powłoce natryskiwanej. Dominację w powłokach natryskiwanych faz i struktur nierównowagowych należy ponadto wiązać z procesem szybkiej krystalizacji. Trzeba w tym miejscu nawiązać także do aspektów termodynamicznych procesu i wynikających z nich reguły mówiącej, że każdy układ dąży do uzyskania takiego stanu, któremu odpowiadać będzie, w danych warunkach, możliwie najniższy poziom energii swobodnej, bez względu na to, czy stan ten wiąże się będzie z powstaniem odmiany metatrwałej, czy też stabilnej termodynamicznie.

Przetopienie powłoki wywołało dyfuzyjną przemianę $\gamma \rightarrow \alpha$, a w konsekwencji wzrost udziału stabilnej termodynamicznie fazy α -Al₂O₃, kosztem dominującej w materiale natryskiwanym, metatrwałej postaci γ -Al₂O₃.

Analiza składu fazowego powłok przetopionych, dokonana w funkcji zastosowanych technik przetapiania oraz przyjętych parametrów obróbki, pozwoliła na zaobserwowanie kilku istotnych prawidłowości. Stwierdzono mianowicie, że wzrost gęstości mocy wiązki lasera, bądź energii liniowej łuku elektrycznego skutkuje zintensyfikowaniem przemiany fazowej $\gamma \rightarrow \alpha$, czego konsekwencją był z kolei wzrost udziału odmiany α -Al₂O₃. Zajściu tej przemiany sprzyjało ponadto zmniejszenie prędkości przesuwu źródła ciepła. Reasumując, o ile w warstwach natryskiwanych Al₂O₃+13%TiO₂ szybka krystalizacja prowadziła do ukonstytuowania się składu fazowego charakteryzującego się dominacją faz i struktur nierównowagowych, to w przypadku powłok przetopionych, skład fazowy stanowił wypadkową zastosowanych parametrów obróbki.

Jako że ze wzrostem gęstości mocy lasera bądź energii liniowej łuku elektrycznego obserwowano jednocześnie zwiększenie głębokości przetopienia powłok, nasuwało się zatem przypuszczenie, że w tej części powłok, w której oddziaływanie czynnika temperaturowego nie wywołało przetopienia, winna dominować odmiana metastabilna γ -Al₂O₃. W celu zweryfikowania powyższej tezy wykonano analizę fazową owej strefy po wcześniejszym mechanicznym usunięciu strefy przetopionej. Uzyskane rezultaty potwierdziły słuszność tego rozumowania.

Kolejną cechą wyróżniającą skład fazowy materiału przetopionego w porównaniu z powłoką natryskiwaną czy proszkiem wyjściowym, była obecność ortorombowego tytanianu glinu β -Al₂TiO₅ oraz tetragonalnego TiO₂. Występowanie równoczesne obu tych faz świadczy, że w trakcie przetapiania powłoki tylko część dwutlenku tytanu weszła w reakcję z Al₂O₃, reszta zaś zachowała swoją pierwotną postać i charakter. Stan ten tłumaczyć należy specyficznymi warunkami występującymi w trakcie obróbki warstw. Wysoki gradient temperatury, jak i bardzo krótki czas trwania krzepnięcia materiału powłokowego, bez wątpienia ograniczyły możliwość przereagowania całego TiO₂, jak i uniemożliwiły przemianę fazy β -Al₂TiO₅.

Reasumując, prezentowany na rys. 1 schemat może być pomocny w procesie kształtowania składu fazowego powłok na bazie Al₂O₃ w warunkach oddziaływania wysokiej temperatury, z przetopieniem materiału łącznie. Daje ponadto możliwość pełniejszego i bardziej świadomego wykorzystania własności tworzywa tlenkowego i ominięcia bądź ograniczenia tych zjawisk i procesów, których wystąpienie pociąga za sobą ryzyko zniszczenia powłoki bądź obniżenia jej własności eksploatacyjnych.

STRUCTURAL CHANGES OF ANNEALED $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ METALLIC GLASS

E. Jakubczyk ^a, L. Krajczyk ^b, M. Jakubczyk ^c and P. Siemion ^c

^a Institute of Physics, Jan Długosz University, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, Poland, e-mail: e.jakubczyk@wsp.czyst.pl

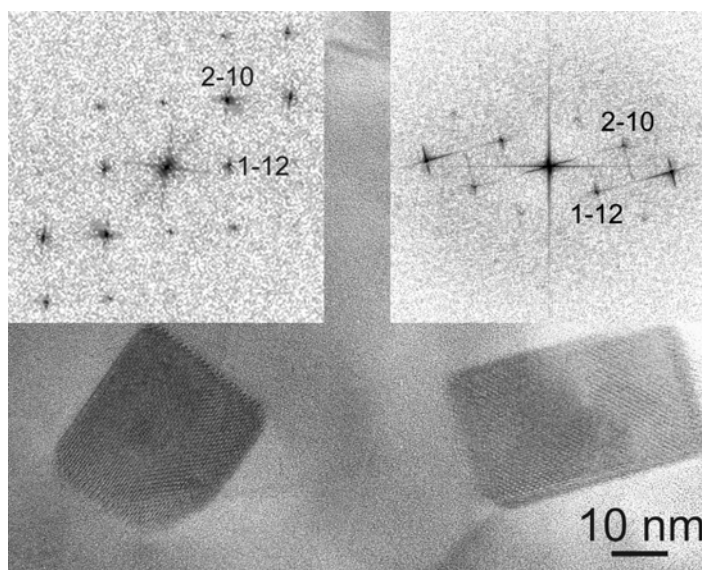
^b W. Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okolna 2, 50-950 Wrocław, Poland

^c Institute of Chemistry and Environmental Protection, Jan Długosz University, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, Poland

The structure of as-received metallic glasses is not in thermodynamic equilibrium and spontaneously evolves to stable structures, often through intermediate metastable phases.

The structural changes cause modifications of the physical properties. The investigation of the crystallization of metallic glasses are interesting from many points of view. They are helpful in understanding the mechanism and kinetics of phase transformation into the equilibrium state, also allow to evaluate the glass forming ability from the melt and predict the stability of the amorphous state. The crystallization studies make a controlled production of micro- and nano-structures possible.

The results of the investigation of the progressive crystallization of $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ metallic glass by X-ray diffraction and DSC methods allow to establish that the phase transition to the crystalline state proceeds through two stages. Results of DSC allow to calculate parameters of the kinetics of crystallization i.e. the activation energy and the exponent Avrami. A qualitative analysis of X-ray diffraction study proves that $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ phase is created at 723 K and $(\text{Fe},\text{Si})_2\text{B}$ phase is created after annealing at 773 K. TEM and SAED studies of $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ specimen heated at 823 K for 4 h verify the creation the $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ and $(\text{Fe},\text{Si})_2\text{B}$ phases stated by X-ray diffraction measurements. TEM observations showed the presence of the FeB_{49} phase (the figure below). The FeB_{49} nanocrystalline phase is the new discovered phase as result of the crystallization of $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ metallic glass.



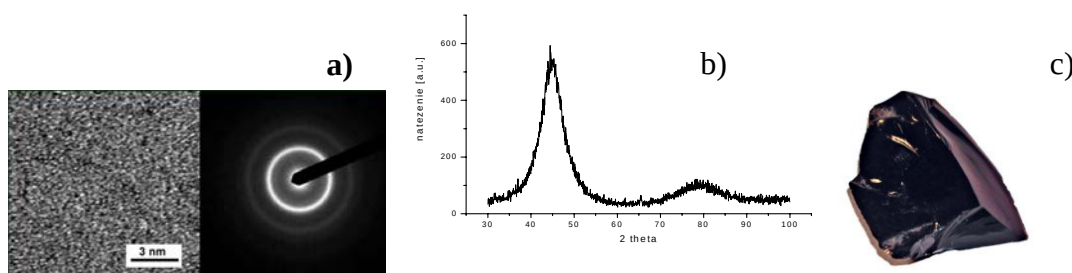
HRTEM image and its Fourier transforms of specimen $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ heated at 823 K for 4 h. Particles of FeB_{49} exhibiting $1\bar{1}2$ and $2\bar{1}0$ fringes are visible.

MATERIAŁY AMORFICZNE – BADANIA RENTGENOSTRUKTURALNE

Małgorzata Karolus

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

Ciało amorficzne i drobnokrystaliczne swoją budową przedstawiają nieuporządkowane układy, w których brakuje uporządkowania dalekiego zasięgu i trójwymiarowej okresowości. Biorąc pod uwagę parametry uporządkowania bliskiego zasięgu tj. odległości międzyatomowej i liczby koordynacyjne, można zauważyć, że niektóre substancje amorficzne mają uporządkowanie bliskiego zasięgu podobne do uporządkowania bliskiego zasięgu w kryształach. Jeśli rozmiar jednostek rozpraszających takich substancji jest rzędu $15\text{\AA}$, to są one nazwane drobnokrystalicznymi (mikrokrystalicznymi). W innych substancjach uporządkowania bliskiego zasięgu w stanie amorficznym i krystalicznym różnią się. Ciałami amorficznymi przyjęto nazywać substancje, w których występuje uporządkowanie bliskiego zasięgu, a brakuje uporządkowania dalekiego zasięgu [1].



Rys. 1 a) obraz mikroskopowy, b) obraz dyfrakcyjny, c) obsydian – przykład skały o materii amorficznej (bezpostaciowej).

Struktura ciał amorficznych może być opisana eksperymentalnie za pomocą funkcji rozkładu radialnego gęstości atomowej RDF (równanie 1). Funkcja ta, mająca charakter statystyczny, określa prawdopodobieństwo z jakim można znaleźć określony rodzaj atomu w odległości r od atomu wybranego.

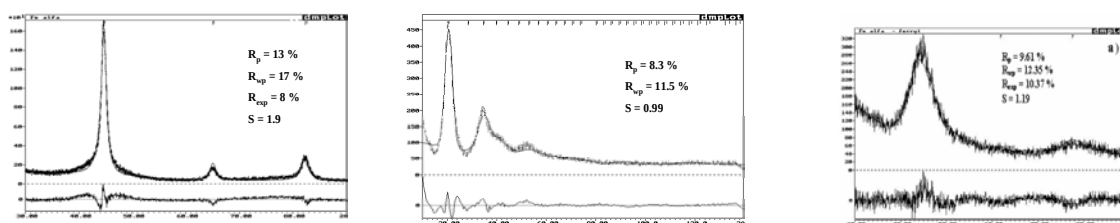
$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + 2r/\pi k [(I(k) - f^2 N)/ f^2 N] \sin(kr) dk \quad (1)$$

Iloczyn $4\pi r^2 \rho(r)$, nazywany funkcją radialnego rozkładu gęstości atomowej (RDF) jest proporcjonalny do liczby atomów, które znajdują się w danej powłoce o grubości dr i promieniu r . Z przebiegu funkcji RDF nie można określić kierunków położenia atomów, a jedynie ich liczby w danej odległości r . Jest to zasadnicze ograniczenie interpretacji samej funkcji RDF, która pozwala na wyznaczenie takich wielkości, jak: liczby koordynacyjne, promienie sfer czy stopień uporządkowania, zaś nie pozwala na wyznaczenie przestrzennego rozmieszczenia konkretnych atomów [2].

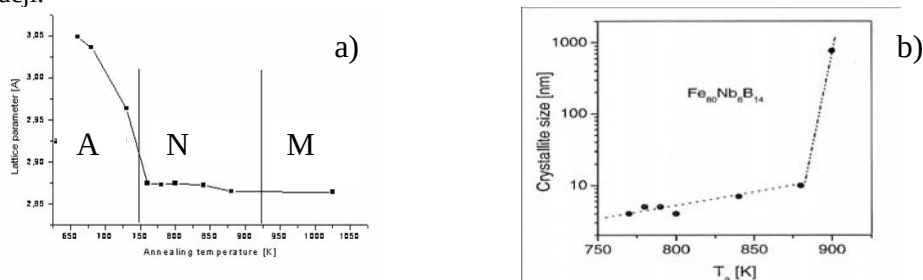
Przyjmując model budowy materiału amorficznego jako model bliski modelowi mikrokrystalicznemu, przy założeniu występowania bardzo małych kryształitów, które powodują duże poszerzenia linii dyfrakcyjnych można zmienić podejście metodyczne do problemu rozwiązywania zagadnień dotyczących uporządkowania, wielkości obszarów koherentnych itp. w nieuporządkowanych materiałach. Można więc

zastosować metodę Rietvelda do opisu obrazu dyfrakcyjnego charakterystycznego dla tego typu materiałów. „Plusami” takiego podejścia jest możliwość: i) określenia tendencji porządkowania się atomów w materiale, ii) określenia przybliżonego modelu „komórki elementarnej” oraz iii) obserwacja zmian zachodzących w strukturze materiału podczas różnych procesów np. procesów krystalizacji. Podstawowym „minusem” tak przyjętego modelu jest natomiast konieczność zastosowania uśrednionego obrazu badanego materiału [3, 4].

Na rys. 2 zobrazowano przykładowe wyniki dopasowania Rietvelda przeprowadzone dla magnetycznego stopu na bazie Fe na różnym etapie krystalizacji a na rys. 3 pokazano wyznaczone na podstawie wyników Rietvelda parametry charakteryzujące materiał czyli parametr sieciowy „hipotetycznej komórki elementarnej” [5], wielkości kryształitów i zniekształceń sieciowych (wielkości kryształitów zostały potwierdzone poprzez badania mikroskopowe) [6].



Rys. 2 Dopasowanie Rietvelda otrzymane dla magnetycznych stopów na bazie Fe na różnym etapie krystalizacji.



Rys. 3 a) zmiana parametru sieciowego w funkcji temperatury wygrzewania dla stopów $\text{Fe}_{81}\text{B}_{14}\text{Nb}_5$ (A – faza amorficzna, N – faza nanokrystaliczna, M – faza mikrokryształiczna) [5], b) zmiana wielkości kryształitów w funkcji temperatury wygrzewania dla stopów $\text{Fe}_{80}\text{B}_{14}\text{Nb}_6$ [6].

Podsumowując można powiedzieć, iż dzięki nowemu podejściu do zagadnienia analizy budowy materiałów amorficznych można uzyskać dotychczas niedostępne tradycyjnymi metodami informacje charakteryzujące badany materiał.

Literatura

- [1] R. Zallen: „Fizyka ciał amorficznych” Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 1994r
- [2] M.Karolus, E.Łągiewka - „Rozpraszanie dyfuzyjne i metoda Rietvelda w badaniach materiałów nanokrystalicznych”, Instytut Fizyki i Chemii Metali, Uniwersytet Śląski, Katowice 1999, T.20
- [3] M.Karolus, E.Łągiewka – „Crystalline size and lattice strain of nanocrystalline Ni-Mo alloys studied by Rietveld Refinement” - Journal of Alloys and Compounds Vol. 367 Issues 1&2 (2004) 235-238.
- [4] M.Karolus – „Applications of Rietveld refinement in Fe-B-Nb alloy structure studies” - Journal of Materials Processing Technology – 175 (2006) 246 - 250
- [5] M. Karolus, E. Łągiewka – “Structure studies of $\text{Fe}_{81}\text{Nb}_5\text{B}_{14}$ annealed alloys by Rietveld Refinement” – Journal of Alloys and Compounds 423 (2006) 92 – 95
- [6] A.Chrobak , D.Chrobak, G.Haneczok, P.Kwapuliński, Z.Kwolek, M.Karolus – „Influence of Nb on the first stage of crystallization in the $\text{Fe}_{86-x}\text{Nb}_x\text{B}_{14}$ amorphous alloys” – Materials Science and Engineering A 382 (2004) 401-406

RENTGENOGRAFICZNA (XRD) KONTROLA PROCESU OTRZYMYWANIA PREKURSORÓW DLA PRODUKCJI SORBENTÓW WODORU TYPU LnNi_5

Jerzy Kowalczyk*, Leszek Rycerz*

**Politechnika Wrocławska, Wydział Chemii,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

Odpowiednio drobnoziarniste związki międzymetaliczne niklu z lantanowcami odznaczają się wysoką i odwracalną absorpcją wodoru i są szeroko stosowane w akumulatorach wodorkowych typu Ni-MH. Najczęściej stosowane są stopy typu LnNi_5 otrzymywane przez stopienie metalicznych składników oraz ich mechaniczne rozdrobnienie do uziarnienia w zakresie 5–40 μm [1]. Otrzymuje się je też metodami metalotermicznej redukcji mieszanin chlorków niklu i lantanowców wapniem oraz rzadziej tzw. metodę redukcji-dyfuzji [2,3] polegającą na redukcji mieszanin tlenków odpowiednich metali wapniem lub wodorkiem wapnia i wytworzeniem sproszkowanych produktów typu LnNi_5 .

Dla uzyskania drobnoziarnistych prekursorów tlenkowych stosowanych w metodzie redukcji-dyfuzji, dla otrzymania proszków typu LnNi_5 , można zastosować tzw. metodę „samospaleniową” („selfcombustion”) opartą na redukcji azotanów metali reduktorami takimi jak glicyna (lub mocznik), przykładowo:



Otrzymuje się drobnoziarnisty (nanowymiarowy 60-100nm) produkt tlenkowy LnNiO_x stosowany następnie w procesie metalotermicznym:



Autorzy metodą „samospaleniową” wykonali szereg syntez otrzymując nanowymiarowe produkty takie jak: Ni, NiO, La_2O_3 , LaNiO_x zarówno jako niezależne produkty lub ich mieszaniny ($\text{Ni} + \text{La}_2\text{O}_3$), ($\text{NiO} + \text{LaNiO}_x$). Zmieniając udziały składników użytych w reakcji „samospaleniowej” (oraz odpowiednią termiczną obróbkę otrzymanych produktów) uzyskać można dowolną mieszaninę prekursorów stosowanych następnie w metalotermicznej metodzie (redukcji-dyfuzji) otrzymywania drobnoziarnistych produktów typu LnNi_5 – i to jest element nowości technologicznej.

Metodami proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) wykonano analizy składu fazowego otrzymywanych pośrednich i finalnych prekursorów stosowanych w opracowywanym (w Politechnice Wrocławskiej) procesie wytwarzania sorbentów wodoru typu LnNi_5 .

Literatura

- [1] Yang-huan Zhang i inn., *Intern. J. Hydr. Energy*, **33** (2008) 1868
- [2] R.E. Cech, *J. Met.*, **26** (1974) 32
- [3] Yong Xiao i inn., *Mat. Lett.*, **60** (2006) 2558

MAKRO I MIKROSKOPOWE NAPRĘŻENIA WŁASNE MIEDZIANYCH POWŁOK NA PODŁOŻU MOSIĄDZU

Stanisław Skrzypek¹, Joanna Kowalska¹, Edward Kusior², Marcin Goły¹

AGH Kraków, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,

¹ Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej,

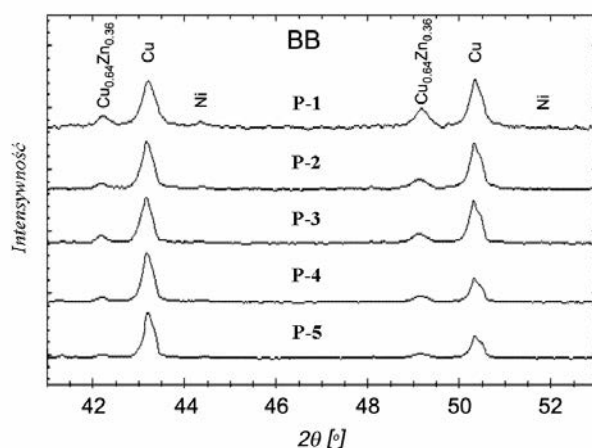
² Wydział Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Elektroniki

Naprężenia własne (NW) są przyczyną wielu wad elementów maszyn i generowane są wcześniejszą obróbką. Powodują one pęknięcia oraz inne wady występujące np.: w procesie spawania, zgrzewania, lutowania, a nawet klejenia. Oprócz negatywnych cech NW korzystnie wpływają na podwyższenie właściwości mechanicznych materiałów konstrukcyjnych. Uzyskuje się je poprzez odpowiednio dobrane zabiegi i operacje technologiczne [1].

Pomiary rzeczywistych i bezwzględnych sprężystych odkształceń sieci krystalicznej badanej próbki wymagają pomiaru odległości między płaszczyznami d_{hkl} w odpowiednich kierunkach półprzestrzeni nad próbką. W tym celu stosuje się odpowiednie nachylenie próbki względem układu pomiarowego i płaszczyzny dyfrakcji [1].

Uwzględniając zakres występowania NW na tle rzeczywistej mikrostruktury materiału (polikryształu) można wyróżnić naprężenia I, II i III rodzaju oznaczane σ_I , σ_{II} i σ_{III} . Oprócz takiego sposobu klasyfikacji spotyka się inne nazewnictwo naprężeń własnych: naprężenia I rodzaju często nazywane makronaprężeniami własnymi, naprężenia II rodzaju oznaczane jako mikronaprężenia, a naprężenia III rodzaju jako submikronaprężenia lub nanonaprężenia. Generalnie określenie makronaprężenia oznacza sumę naprężeń II i III rodzaju, natomiast określenie naprężenia własne odnosi się do wszystkich rodzajów naprężeń własnych [1]. Tego typu naprężenia własne występują również w powłokach miedzianych wykorzystywanych na obwody drukowane.

Dyfraktometryczne pomiary makro- i mikronaprężeń własnych przeprowadzono dla warstw miedzianych naniesionych metodą elektrolityczną na podłożu mosiądzu. Pomiary zostały wykonane na dyfraktometrze Siemens D500 z wykorzystaniem lampy $\lambda_{CuK\alpha}$ (rys.1). Analizowane warstwy otrzymano w różnych warunkach prądowych (zakres stosowanych gęstość prądu wynosił od 1,5 do 3,5 A/dm²). Pomiedzy podłożem (CuZn) znajdowała się kilkumikrometrowa warstwa niklu.

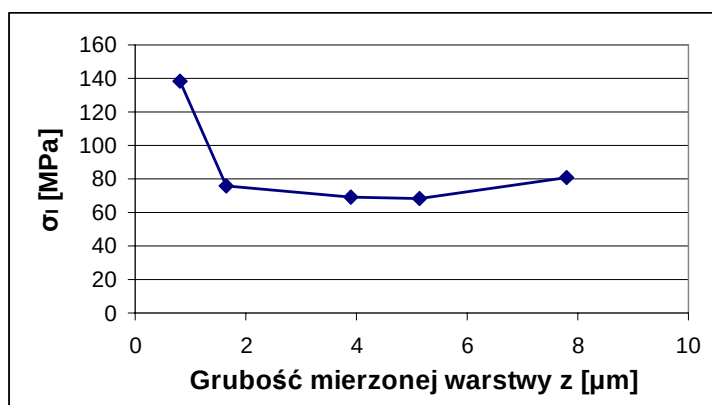


Rys.1. Dyfraktometryczne zapisy warstw miedzi na podłożu mosiądzu zarejestrowane w geometrii Bragga-Brentano

Metody rentgenowskie pomiaru naprężeń sprowadzają się do pomiaru odkształceń sprężystych sieci krystalicznej poszczególnych faz. Do wyznaczania wartości naprężeń własnych zostały wykorzystane dwie metody: klasyczna metoda „ $\sin^2\psi$ ” oraz zmodyfikowana metoda dla dyfrakcji w geometrii stałego kąta padania „ $g\text{-}\sin^2\psi$ ” [2,3,4]. Metody dyfraktometryczne pozwalają na wyznaczanie makronaprężeń własnych w nieniszczący sposób. Metoda „ $g\text{-}\sin^2\psi$ ” pozwala na wyznaczenie naprężeń własnych w ultracienkich warstwach o grubości poniżej 1 μm (tab. 1).

Tab. 1. Wartości zmierzonych w punkcie naprężeń własnych dla warstw miedzianych. Promieniowanie $\lambda\text{CuK}\alpha$, wartości dyfrakcyjnych stałych sprężystości $1/2S_2 = 22,8 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ i $S_1 = -6,3 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$

Wartości naprężeń własnych [MPa]						
EGW [μm]	α [$^\circ$]	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
0.82	1	138	148	137	157	170
1.65	2	76	86	87	99	92
3.9	5	69	81	69	64	67
4.9-5.4	7	68	57	47	58	38
7.6-8.0	9	81	71	74	65	64



Rys. 2. Wykres naprężeń własnych σ_1 w funkcji grubości badanej warstwy z [μm].

Analiza otrzymanych wyników pomiarów naprężeń własnych wykazuje wzrost wartości naprężeń wraz ze wzrostem gęstości prądu. Maksymalna wartość naprężeń powstała w próbce

nr. 5 i osiągnęły wartość 170 MPa w warstwie o grubości poniżej 1 μm (rys. 2, tab. 1). Wraz ze wzrostem grubości alizowanej warstwy wartość naprężeń maleje.

Te zmienne wartości obliczono przy stałych sprężystości $E=59 \text{ GPa}$ i $\nu=0.34$. Użyte wartości są znacznie różne od powszechnie stosowanych dla polikrystalicznej miedzi i były wyznaczone w oparciu o pomiary nanotwardości.

Powstaje zatem problem dokładniejszego pomierzenia tych stałych i ujęcia ich anizotropii.

Literatura

- [1] S. J. Skrzypek, J. Karp, K. Chruściel: Automatyczny pomiar makronaprężeń własnych. Przegląd Mechaniczny z. 20, (1989)
- [2] S. J. Skrzypek: New methodological approach in surfach residua stress examinations, Inżynieria Materiałowa nr 4, (1998)
- [3] S. J. Skrzypek: Nowe możliwości pomiaru makro-naprężeń własnych w materiałach przy zastosowaniu dyfrakcji promieniowania X w geometrii stałego kąta padania, Rozprawy i Monografie 108, Uczelniane Wyd. Nauk.-Dydaktyczne AGH, Kraków 2002
- [4] S. J. Skrzypek, A. Baczmański, W. Ratuszek, E. Kusior: New approach to stress analysis based on grazing incident X-ray diffraction, Journal of Applied Crystallography 34, (2001)

MIKROSTRUKTURA KOMPOZYTÓW TYPU KRYSZTAŁ-KWAZIKRYSZTAŁ STOPU $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$ OTRZYMYWANYCH METODĄ BRIDGMANA

Jacek Krawczyk, Włodzimierz Bogdanowicz

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

Kompozyty typu kryształ-kwazikryształ stanowią grupę materiałów, która z powodu ich właściwości fizycznych [1] wzbudza duże zainteresowanie w zakresie materiałów konstrukcyjnych. Połączenie dużej twardości i stabilności w wysokich temperaturach [2], a także wysokiej anizotropii przewodności cieplnej fazy kwazikrystalicznej, z plastyczną fazą metaliczną osnowy, daje szeroką możliwość stosowania ich w przemyśle motoryzacyjnym czy lotniczym [3].

Badane kompozyty otrzymano poprzez krzepnięcie stopu $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$ metodą Bridgmana. Procesy przeprowadzano w piecu indukcyjnym z pionowym gradientem temperatury, w atmosferze ochronnej helu. Zastosowano dwie prędkości wyciągania ze strefy wysokiej temperatury: $v_1 = 0,07 \text{ mm/min}$ i $v_2 = 0,5 \text{ mm/min}$. Wlewki otrzymywano w formie walców, zakończonych jednostronnie stożkiem, co wynikało z kształtu użytych tygli. Oś każdego walca była równoległa do kierunku wzrostu kompozytu. Wlewki cięto na plastry metodą elektroiskrową, równolegle oraz prostopadle do osi walców. Plastry przygotowywano do dalszych badań poprzez wykonanie zglądów metalograficznych oraz przełomów.

Celem określenia występujących w materiale faz przeprowadzono rentgenowską proszkową analizę fazową (przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego PHILIPS PW 1130/00). Wykazała ona występowanie regularnej fazy β_2 jako osnowy oraz kwazikrystalicznej ikosaedrycznej fazy Ψ jako zbrojenia. Obserwacje mikrostruktury, a także powierzchni przełomów prowadzone były przy pomocy optycznego mikroskopu metalograficznego (NIKON Alphaphot 2) i elektronowego mikroskopu skaningowego (JEOL JMS-6480).

Przeprowadzone badania wykazały, że w zależności od prędkości otrzymywania, zmienia się geometryczny charakter zbrojenia kompozytów. W przypadku niższej prędkości v_1 włókna zbrojenia w postaci kolumnowych wydzieliń, posiadają najczęściej w przekroju kształt rombów o charakterystycznych dla pięciokrotnej (kwazikrystalicznej) symetrii wartościach kątów 144° i 36° . W wyniku zwiększenia prędkości krzepnięcia do v_2 , kąty w rombách zmieniają się odbiegając od powyższych. W tym przypadku zaobserwowano jednak pojawianie się charakterystycznych kątów kwazikrystalicznych pomiędzy łańcuchami wydzieliń.

Literatura

- [1] J. M. Dubois, Quasicrystals, an introduction to structure, physical properties and applications, Springer-Verlag, (2002) 507-538.
- [2] B. Grushko, M. Döblinger, *Z.Kristallogr.*, **219** (2004) 447-455.
- [3] L. Hecht, A. Keplerian, *21th Century Sci. Technol.*, **18** (2005) 6-9.

WPŁYW DOMIESZKOWANIA NA PARAMETR SIECIOWY MONOKRYSTAŁÓW $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$

J. Kucytowski¹, K. Wokulska¹, M. Lefeld – Sosnowska², E. Wierzbicka²

¹*Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice,
kucyto0@konto.pl*

²*Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Warszawski, ul. Hoża 69,
00-681 Warszawa*

Monokrystały oksyboranu gadolinowo - wapniowego $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ - GdCOB są nowym materiałem o nieliniowych własnościach optycznych. GdCOB krystalizuje w jednoskośnej niecentrosymetrycznej strukturze o grupie przestrzennej Cm. Parametry sieciowe otrzymane z pomiarów proszkowych wynoszą: $a = 8.078 \text{ \AA}$, $b = 15.981 \text{ \AA}$, $c = 3.552 \text{ \AA}$, $\beta = 101.26^\circ$. Dane te zostały uzyskane w roku 1998 [1] i przeliczone z bazy danych kryształów nieorganicznych (ICSD) w 2004 roku. We wcześniejszych badaniach strukturalnych [2] stwierdzono nieuporządkowanie w rozkładzie jonów Ca^{2+} i Gd^{3+} , co może skutkować niehomogenicznością w kryształach stosowanych dla celów optycznych. Wszelkie zmiany składu, w tym domieszkowanie kryształów, mogą również wpływać na współczynniki refrakcji. Tego rodzaju defekty w monokryształach mogą być ujawniane metodami rentgenowskimi: metodą Bonda – precyzyjnego pomiaru parametrów sieciowych i topografią Langa.

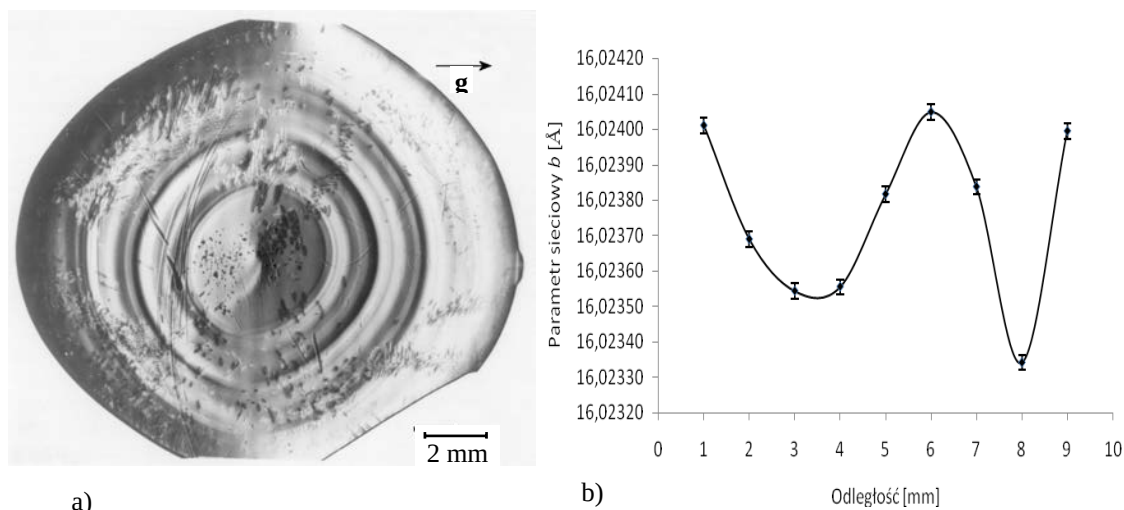
Metoda Bonda [3] pozwala wykazać zmiany spowodowane obecnością defektów strukturalnych, w tym także obecnością domieszek, z dokładnością $\Delta a/a = \pm 10^{-6}$ [4]. Dla każdego z badanych monokryształów GdCOB przeprowadzono po 10 pomiarów. Osobne pomiary wykonano dla każdego z parametrów sieciowych (a , b , c). Parametry sieciowe wyznaczono stosując promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ $\lambda = 0.154059292 \pm 5 \cdot 10^{-7} \text{ nm}$ [5] i refleksy: 10,0,0 dla parametru a , 0,20,0 dla parametru b i 004 dla parametru c ; odpowiednio pod kątami $\theta_{10,0,0} = 75.785^\circ$, $\theta_{0,20,0} = 74.090^\circ$ i $\theta_{004} = 61.893^\circ$. Przy dokładnych pomiarach parametrów sieciowych niezwykle istotna jest poprawna eliminacja błędów systematycznych [6]. Parametry sieciowe badanych monokryształów GdCOB zostały skorygowane do temperatury 20°C zgodnie ze współczynnikami rozszerzalności termicznej $\alpha_a = 10.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = 8.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 14.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [1]. Sumaryczna wielkość poprawek błędów systematycznych wynosiła: $\Sigma \Delta a_{\text{kor}} = 1.29 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$, $\Sigma \Delta b_{\text{kor}} = 2.69 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ i $\Sigma \Delta c_{\text{kor}} = 9.7 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$. Wyznaczone parametry sieciowe monokryształów GdCOB przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zmiany parametrów sieciowych monokryształów GdCOB dla różnych koncentracji Nd.

Koncentracja domieszki Nd	Parametr sieciowy a $\pm 3.1 \cdot 10^{-5} [\text{\AA}]$	Parametr sieciowy b $\pm 2.1 \cdot 10^{-5} [\text{\AA}]$	Parametr sieciowy c $\pm 2.4 \cdot 10^{-5} [\text{\AA}]$	Objętość V [$\text{\AA}^3$]
-	8.102 25	16.018 33	3.561 74	453.360
4 %	8.103 13	16.020 73	3.587 17	456.715
7 %	8.104 88	16.038 92	3.599 98	458.966

Przeprowadzone badania wykazały wzrost parametrów sieciowych wraz ze wzrostem koncentracji domieszki, przy równoczesnym wzroście objętości komórki

elementarnej. Wykazano również radialne zmiany parametrów sieciowych w monokryształe GdCOB domieszkowanym 4% Nd. Pomiary przeprowadzone zostały z wykorzystaniem refleksu 0,16,0; $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 0.154059292 \pm 5 \cdot 10^{-7}$ nm, w odstępach co 1 mm.



Rysunek 1. Radialny rozkład wartości parametru sieciowego b z fragmentu monokryształu Nd:GdCOB (b) i topogram otrzymany w refleksie -4,0,0; promieniowanie Mo $\text{K}\alpha_1$ (a).

Pomiary parametrów sieciowych przeprowadzono na fragmencie monokryształu GdCOB, którego topogram przedstawiony jest na rysunku 1. Na topogramie w refleksie -4,0,0 widoczne są koncentryczne okręgi o zwiększonym kontraście (*striations*). Jak można przypuszczać są one wynikiem segregacji domieszek, które mogą wpływać na zmiany parametrów sieciowych (rys. 1b).

Podziękowania: Panu prof. J. Bodzencie i Pani mgr A. Kaźmierczak – Bałacie oraz dr A. Kłowski serdecznie dziękuję za udostępnienie badanych próbek i cenne uwagi.

Literatura

- [1] F. Mougél, A. Kahn – Harari, G. Aka, D. Pelenc, *J. Mat. Chem.*, **8**, 1619 (1998).
- [2] A.B. Ilyukhin, B.F. Dzhurinskii, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **38**, 917 (1993).
- [3] W.L.Bond, *Acta Cryst.*, **13**, 814 (1960).
- [4] J. Kucytowski, K. Wokulska, *Cryst. Res. Technol.*, **40**, 424 (2005).
- [5] G. Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig at all, *Phys. Rev.* **A56**, 4554 (1997).
- [6] J. Hartwig, S. Grosswig, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **115**, 369 (1989).

OSTATNIE OSIĄGNIĘCIA W DZIEDZINIE DOPASOWANIA STRUKTURY DEKAGONALNEGO KWAZIKRYSTAŁU Al-Ni-Co

B. Kozakowski, P. Kuczera, J. Wolny

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

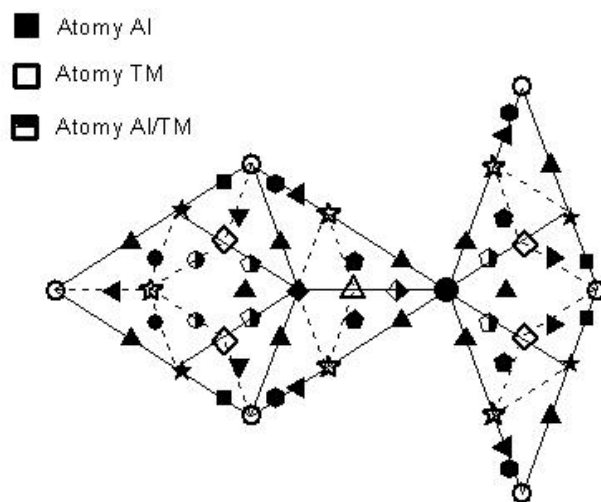
W ostatnich latach struktura dekalgonalnego kwazikrystału $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ była bardzo dokładnie badana przez wielu naukowców [1-3]. Ich praca zaowocowała wieloma ciekawymi opisami ułożenia atomów dla tego kwazikrystału. Większość opublikowanych artykułów skupiała się jednak na modelowaniu wielowymiarowej struktury i związanej z nią powierzchni atomowej. Prezentujemy pierwszą udaną próbę optymalizacji struktury $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ na podstawie danych z dyfrakcji rentgenowskiej, bez uciekania się do wielowymiarowych własności dekalgonalnych kwazikrystałów.

Stosowany w modelowaniu czynnik strukturalny był obliczany z wykorzystaniem metod statystycznych opisanych w [3]. Z widma dyfrakcyjnego wynika bezpośrednio, że $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ składa się z kwaziperiodycznych płaszczyzn, o dziesięciokrotnej symetrii widma dyfrakcyjnego, ułożonych jedna nad drugą w sposób periodyczny (każda kolejna płaszczyzna jest obrócona względem poprzedzającej o kąt π). Model H. Takakury [2] przenieśliśmy na grunt średniej komórki elementarnej. Początkowe pozycje atomów w płaszczyźnie odpowiadały modelowi rombowemu podzielonemu czterokrotnie według reguł inflacyjnych. Atomy były podzielone na 19 grup. Dla każdej grupy dopasowywaliśmy prawdopodobieństwo obsadzenia węzłów przez atomy Al lub TM, ich przesunięcie z początkowych położeń i dwie składowe czynnika Debye'a-Wallera. W niektórych grupach część parametrów była zamrożona, np. przesunięcia atomów dekorujących wierzchołki jednostek strukturalnych. Liczba optymalizowanych parametrów wynosiła 96. Uzyskaliśmy R -factor 8.0% oraz R_w -factor 6.1%. Wyniki dopasowania przedstawiają rysunki 1. i 2. Skład chemiczny dopasowanej struktury jest zgodny z założonym: $\text{Al}_{72}\text{TM}_{28}$.

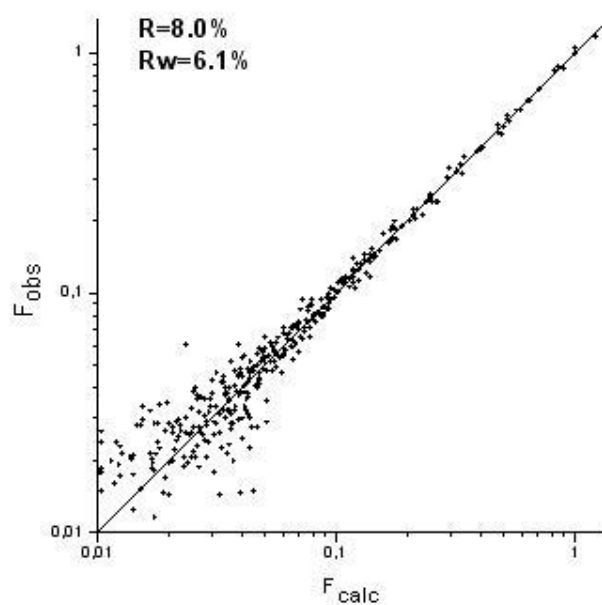
Optymalizacji dokonaliśmy na zbiorze 449 uśrednionych i poprawionych pików dyfrakcyjnych zmierzonych na czterołożowym dyfraktometrze Enraf-Nonius CAD-4. Widmo otrzymaliśmy dzięki uprzejmości H. Takakury.

Rysunek 1 przedstawia dekorację jednostek strukturalnych przez 19 grup atomów Al lub TM (każda grupa oznaczona jest na rysunku osobnym symbolem). Są to podzielone czterokrotnie według reguł inflacyjnych romby struktury Penrose'a. Większość pozycji zajmowanych jest tylko przez atomy Al lub tylko TM. Są jednak i takie pozycje, w których znajdować się mogą oba typy atomów.

Na rysunku 2 przedstawiona jest zależność doświadczalnej wartości modułu czynnika strukturalnego (F_{obs}) od jego wartości obliczonej (F_{calc}) dla zoptymalizowanej struktury (w skali logarytmicznej). Dla idealnego dopasowania punkty leżą wzdłuż prostej. Z rysunku widać, że piki o dużym natężeniu dobrze układają się wzdłuż prostej. Duża część pików o niższym natężeniu również układa się dosyć dobrze, jeśli wziąć pod uwagę logarytmiczną skalę wykresu.



Rys.1. Dekoracja jednostek strukturalnych atomami Al i TM

Rys. 2. Zależność F_{obs}/F_{calc} dla dopasowanej struktury

Literatura

- [1] Cervellino A., Heibach T., Steurer W. *Structure solution of the basic decagonal Al-Co-Ni phase by the atomic surfaces modelling method*. Acta Cryst. B 58 (2002) 8-33
- [2] Takakura, H., Yamamoto, A. & Tsai, A. P. *The structure of a decagonal $Al_{72}Ni_{20}Co_8$ quasicrystal*. Acta Cryst. A57 (2001) 576-585
- [3] Kozakowski B., Wolny J. *Decorated quasicrystals and their diffraction patterns*. Phil. Mag. 86 (2006) 549-555

SYMMERTY ANALYSIS OF QUADRUPOLAR ORDERING IN THE σ -PHASE OF BINARY ALLOY SYSTEM

Wiesława Sikora, Janusz Malinowski, Agnieszka Kuna,
Lucjan Pytlik

*Faculty of Physics and Applied Computer Science,
AGH University of Science and Technology, al.Mickiewicz 30, 30-059 Krakow, Poland*

The unit cell of the σ -phase in binary alloys is described by the $P4_2/mnm$ space group, and the metal atoms occupy 2(a), 4(f), 8(i) and 8(j) Wyckoff positions.

The presence of quadrupolar deformation of the local potential distribution around these sites has been found both in Mossbauer experiments and electronic structure calculations, carried out for σ -FeCr [1,2] and σ -FeV [2] compounds. In this work the tensor type symmetry analysis, based on the theory of space group representations [3], is applied for discussion of all types of quadrupolar orderings consistent with σ -phase symmetry. The quadrupolar moment tensor (QMT) matrices are calculated using by the MODY program [4], as linear combinations of basis vectors (BVs) of irreducible representations, and they give all the necessary characteristics of QMT matrix forms for a given position, with defined number of free parameters and strict relations between them. Results of calculated QMT matrices for τ_1 for all positions are given in the Table1. For this representation the quadrupolar orderings are consistent with σ -phase symmetry of parent space group.

Table 1.				
position				
2a (A)	QMT(1)		QMT(2)	
	$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & 0 \\ c_2 & c_1 & 0 \\ 0 & 0 & -2c_1 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} c_1 & -c_2 & 0 \\ -c_2 & c_1 & 0 \\ 0 & 0 & -2c_1 \end{pmatrix}$	
4f (B)	QMT(1,4)		QMT(2,3)	
	$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & 0 \\ c_2 & c_1 & 0 \\ 0 & 0 & -2c_1 \end{pmatrix}$		$\begin{pmatrix} c_1 & -c_2 & 0 \\ -c_2 & c_1 & 0 \\ 0 & 0 & -2c_1 \end{pmatrix}$	
8i (C,D)	QMT(1,4)	QMT(2,3)	QMT(5,8)	QMT(6,7)
	$\begin{pmatrix} c_1 & c_4 & 0 \\ c_4 & c_2 & 0 \\ 0 & 0 & c_3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c_1 & -c_4 & 0 \\ -c_4 & c_2 & 0 \\ 0 & 0 & c_3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c_2 & c_4 & 0 \\ c_4 & c_1 & 0 \\ 0 & 0 & c_3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c_2 & -c_4 & 0 \\ -c_4 & c_1 & 0 \\ 0 & 0 & c_3 \end{pmatrix}$
8j (E)	QMT(1,5)	QMT(2,6)	QMT(3,7)	QMT(4,8)
	$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ c_2 & c_1 & c_3 \\ c_3 & c_3 & -2c_1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c_1 & -c_2 & -c_3 \\ -c_2 & c_1 & c_3 \\ -c_3 & c_3 & -2c_1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c_1 & -c_2 & c_3 \\ -c_2 & c_1 & -c_3 \\ c_3 & -c_3 & -2c_1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & -c_3 \\ c_2 & c_1 & -c_3 \\ -c_3 & -c_3 & -2c_1 \end{pmatrix}$

The symmetry description of quadrupolar ordering offers (for all atomic sites in the crystal) the angular shape of the surface associated with the quadrupolar potential component (or the deformed total potential) and the orientation of principal axes of the QMT in relation to the crystallographic reference system. Fig.1.

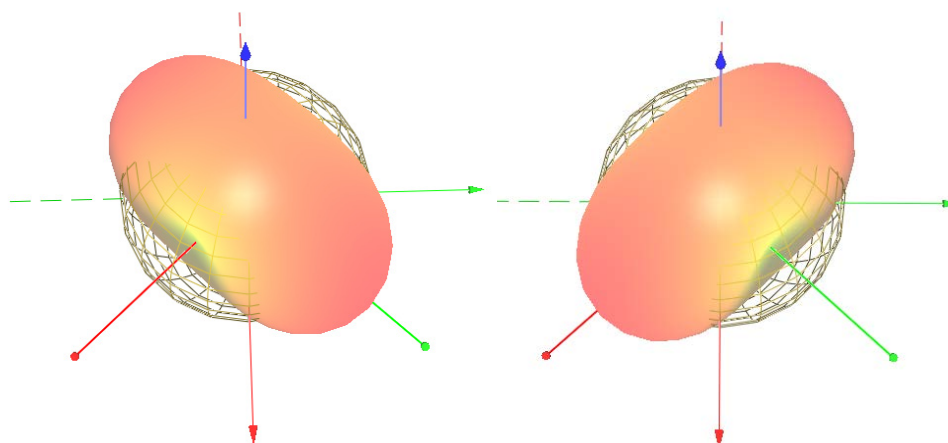


Figure 1. Results for position 2a. QMT(1) – left, QMT (2)- right

The results have been compared with the electric field gradient tensors calculations for 2(a) positions presented in table [2] and for each first atom from another Wyckoff sites.

Table 2.		
2a (A)	QMT(1)	QMT(2)
	$\begin{pmatrix} -0,204920 & 0,575504 & 0,000015 \\ 0,575504 & -0,204920 & 0,000015 \\ 0,000015 & 0,000015 & 0,409805 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,204784 & -0,575511 & -0,000056 \\ -0,575511 & -0,204784 & -0,000056 \\ -0,000056 & -0,000056 & 0,409534 \end{pmatrix}$

As may be seen full agreement has been found between the QMT matrixes forms obtained from these two methods. The symmetry analysis method also provides the possible ordering modes of magnetic moments or atomic displacements, accompanying the quadrupolar ordering, for cases preserving the initial σ -phase symmetry group, or leading to one of its subgroups.

References

- [1] J.Cieslak, J.Tobola, S.M.Dubiel, S.Kaprzyk, W.Steiner and M.Reissner, *Electronic structure of a σ -FeCr compound*, J.Phys.C, 2008, in print
- [2] J.Cieslak – *Ab initio study of ^{57}Fe hyperfine parameters in the sigma-FeCr alloy* work accepted for presentation in MH2008
- [3] Yu.A. Izyumov, V.N. Syromyatnikov, *Phase Transitions and Crystal Symmetry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990 (Chapter 2).
- [4] W.Sikora, F.Białas and L.Pytlik - *MODY: a program for calculation of symmetry-adapted functions for ordered structures in crystals*, J.Appl.Cryst. (2004). **37**, 1015-1019,

(<http://novell.ftj.agh.edu.pl/sikora/mody.htm>)

WYZNACZENIE PREFEROWANYCH POŁOŻEŃ MIĘDZYWĘZŁOWYCH Mn W WARSTWACH GaMnAs METODAMI ABSORPCYJNEJ SPEKTROSKOPII RENTGENOWSKIEJ

K. Ławniczak-Jabłońska^{1*}, A. Wolska¹, J. Libera¹, M.T. Klepka¹, J. Sadowski^{1,2},
E. Holub-Krappe³, A. Persson⁴, and D. Arvanitis⁴

¹ *Institute of Physics PAS, al. Lotników 32/46, 02-668, Warsaw, Poland*

² *Lund University, MAX-Lab, Lund SE-221 00, Sweden*

³ *Hahn-Meitner Institute, Department of Magnetism, Glienicker Str. 100,
D-14109 Berlin, Germany*

⁴ *Physics Department, Uppsala University, Box 530, 75121 Uppsala, Sweden*

Aktualnie bardzo intensywnie bada się półprzewodniki zawierające Mn. W szczególności $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ uważany jest za materiał perspektywiczny dla zastosowań w mikroelektronice wykorzystującej spin elektronu. Położenie atomu Mn w warstwie hodowanej metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE - molecular beam epitaxy) na wpływ na wszystkie własności fizyczne wyhodowanego materiału jest więc przedmiotem wielu rozważań. W celu uniknięcia segregacji MnAs wzrost MBE (Ga,Mn)As musi być prowadzony w temperaturach znacznie niższych niż normalnie stosowane (550 – 650°C) przy wzroście GaAs, a więc w temperaturach 180 – 300°C, w zależności od koncentracji Mn [1]. Za obserwowane własności magnetyczne tych półprzewodników odpowiada sprzężone ferromagnetycznie pomiędzy jonami Mn^{2+} (które posiadają spin 5/2) wbudowanymi w podsieć atomów Ga. Podstawieniowe jony Mn (Mn_{Ga}) są akceptorami generującymi dziury w paśmie walencyjnym, a oddziaływanie wymiany mediowane jest właśnie poprzez dziury [2]. Niska temperatura wzrostu MBE prowadzi jednak do generacji wielu defektów punktowych [3]. Najważniejsze z nich to błędy ułożenia As (As_{Ga}) [4] i Mn w położeniach międzywęzłowych (Mn_i) [5]. Defekty te są podwójnymi donorami i znacząco kompensują liczbę dziur. Rentgenowska spektroskopia absorpcyjna (XAS z ag. X-ray Absorption Spectroscopy) jest unikatową techniką, która pozwala zlokalizować położenie atomów Mn w sieci krystalicznej [6, 7]. Technika ta jest czuła na rodzaj pierwiastka więc dostarcza informacji wybiórczo o atomowym porządku wokół Mn i jego strukturze elektronowej. W niniejszej prezentacji przedstawiono wyniki badań warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ metodami XAS. Pokazano wyniki analizy zarówno struktury bliskiej krawędzi absorpcji (XANES z ag. X-ray Absorption Near Edge Structure) jak i rozciągniętej subtelnej struktury krawędzi absorpcji (EXAFS z ag. Extended X-ray Absorption Fine Structure).

Pomiary XAS zostały przeprowadzone w temperaturze ciekłego azotu na stacji A1 w HASYLAB (Hamburg, Niemcy) z wykorzystaniem monochromatora z podwójnym kryształem Si (111). Widma krawędzi K Mn zostały zarejestrowane za pomocą siedmio-elementowego krzemowego detektora fluorescencyjnego.

W celu analizy widm XAS rozważono różne położenia atomów Mn w matrycy GaAs: (i) podstawieniowe (Mn_{Ga}), międzywęzłowe (Mn_{As}) z atomami As jako najbliższymi sąsiadami, (iii) międzywęzłowe (Mn_{Ga}) z atomami Ga jako najbliższymi

sąsiadami. Rozpraszanie wewnętrznego fotoelektronu na atomach As i Ga jest bardzo podobne dlatego też nie zaobserwowano różnicy analizując widmo EXAFS w pierwszej strefie koordynacyjnej dla tych modeli. Dopiero rozważenie dalszych stref pozwoliło określić preferowane przez Mn położenia. Analiza trzech pierwszych stref przy założeniu tylko położenia Mn w pozycji podstawieniowej dała stosunkowo dobre dopasowanie (Rys. 1). Przy tym założeniu nie można było jednak dopasować dalszej struktury widma dobrze widocznej w odległości 5 Å. Dopiero uwzględnienie możliwości lokowania się Mn w położeniach międzywęzłowych z otoczeniem Ga pozwoliło wyjaśnić obserwowaną strukturę (Rys. 2). Liczba atomów w obu położeniach jest porównywalna.

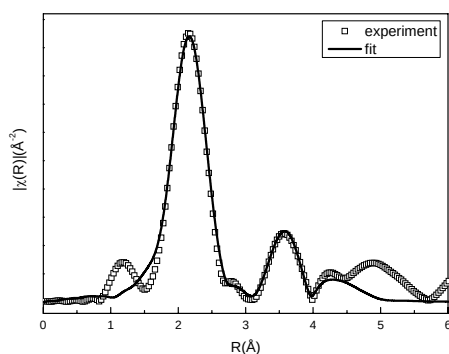


Figure 1. Modulus of the Fourier-transformed $k\chi(k)$ functions (squares) and fit (solid line) for the substitutional Mn position.

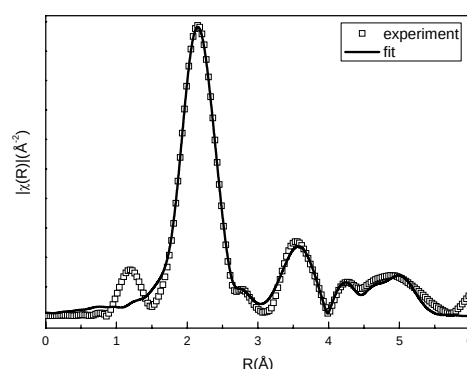


Figure 2. Modulus of the Fourier-transformed $k\chi(k)$ functions (squares) and fit (solid line) for the substitutional and the interstitial (Ga) Mn position.

Fakt ten został dodatkowo potwierdzony przez obliczenia ab initio wpływu położenia Mn na przebieg widma XANES [8]. Obliczenia zostały przeprowadzone za pomocą kodu FEFF 8.4. Przewidywania tych obliczeń zostały porównane z doświadczalnymi widmami XANES krawędzi K i L Mn. Wyniki przeprowadzonych obliczeń oraz porównanie z widmami doświadczalnymi jednoznacznie wskazują, że znacząca część Mn zajmuje położenia międzywęzłowe z otoczeniem Ga. Jest to pierwszy dowód preferencji tych położenia, który tłumaczy również fakt słabej rozpuszczalności Mn w matrycy GaAs.

Literatura

- [1] H. Ohno, "Making the nonmagnetic semiconductors ferromagnetic", *Science* **281** (1998) 951.
- [2] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, "Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors", *Science* **287** (2000) 1019.
- [3] A.H. MacDonald, P. Schiffer, N. Samarth, "Ferromagnetic semiconductors: moving beyond (Ga,Mn)As", *Nature Materials* **4** (2005) 195.
- [4] S. Sanvito, N. A. Hill, "Influence of the local As antisite distribution on ferromagnetism in (Ga,Mn)As", *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 3493.
- [5] K. M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, W. L. Lim, X. Liu, U. Bindley, M. Dobrowolska, J. K. Furdyna, "Curie temperature limit in ferromagnetic GaMnAs", *Phys. Rev. B* **68** (2003) 041308(R).
- [6] R. Bacewicz, A. Twarog, A. Malinowska, T. Wojtowicz, X. Liu, J.K. Furdyna, "Local structure of Mn in (Ga,Mn)As probed by x-ray absorption spectroscopy", *J. Phys. Chem. Sol.* **66** (2005) 2004.
- [7] I.N. Demchenko, K. Lawniczak-Jablonska, T. Story, V. Osinniy, R. Jakiela, J.Z. Domagala, J. Sadowski, M. Klepka, A. Wolska, and M. Chernyshova, "Modification of the local atomic structure around Mn atoms in (Ga,Mn)As layers by high temperature annealing", *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) 496205.
- [8] A. Wolska, K. Lawniczak-Jablonska, M.T. Klepka, R. Jakiela, J. Sadowski, I.N. Demchenko, E. Holub-Krappe, A. Persson, and D. Arvanitis, "XANES studies of Mn K and $L_{3,2}$ edges in the (Ga,Mn)As layers modified by high temperature annealing", *Acta Phys. Pol.* (2008).

IN SITU IMPEDANCE AND X-RAY DIFFRACTION MEASUREMENTS -FUNCTIONAL TOOL FOR PHASE CHARACTERISATION

D. Lisovytskiy¹, Z. Kaszkur¹, J. Pielaszek¹ V. N. Baumer², J. R. Dygas³, F. Krok³

¹ *Institute of Physical Chemistry, PAN, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa, Poland*

² *SSI «Institute for Single Crystals», NAS of Ukraine, 60 Lenin Ave, 61001 Kharkiv, Ukraine*

³ *Faculty of Physics, Warsaw University of Technology, Koszykowa 75, Warszawa, Poland*

Lithium manganese oxide spinel is an attractive cathode material for rechargeable lithium-ion batteries. The conductivity of LiMn_2O_4 can be affected by phase transformation between cubic and orthorhombic structure which occurs near room temperature.

In the present work samples prepared from powders synthesised by sol-gel technique [1] as well as from commercially available powders of LiMn_2O_4 (Alfa Aesar and Sigma-Aldrich) were studied by X-ray diffraction and impedance spectroscopy. In addition to standard XRD in Bragg-Brentano geometry and impedance measurements in the frequency range from 10 MHz to 0.1 Hz, simultaneous measurements of impedance spectra and X-ray pattern in non focusing geometry were performed in the temperature range from -25°C to $+100^\circ\text{C}$. Automated set-up combining Siemens X-ray Diffractometer with Inel position sensitive detector and AutoLab PGSTAT 30 Frequency Response Analyser was used for in-situ experiments. Rietveld refinements as well as separate analysis of selected reflection 400 were performed for phase and structure identification. The lattice parameters of the cubic and orthorhombic phases were determined. Correlation between the XRD profile parameters and conductivity calculated from impedance spectra was demonstrated.

Samples heat-treated at 800°C exhibited phase transition from cubic to orthorhombic structure upon cooling below room temperature. Structural transition was clearly visible in the X-ray pattern as splitting of sensitive reflections, e.g. 400 of cubic structure, and was accompanied by a decrease of conductivity by a factor of about 10 in the case of samples prepared from powders obtained by sol-gel method or supplied by Alfa Aesar. The phase transition was not complete even at -25°C in the sample prepared from powder supplied by Sigma-Aldrich and no stepwise change of conductivity was observed for this sample. Additional phases were found and characterised in commercial samples while the samples prepared by sol-gel method were single phase after heat-treatment at 800°C .

References

- [1] D. Lisovytskiy, Z. Kaszkur, N.V. Baumer, J. Pielaszek, M. Molenda, R. Dziembaj, J. Marzec, J. Molenda, J.R. Dygas, F. Krok, M. Kopec, *Molecular Physics Rep.* 35 (2002) 26.

PLAKATY – SESJA B
POSTERS – SESSION B

THE INFLUENCE OF THE LCO ON IPP MATRIX ORIENTATION IN IPP-LCO MOLECULAR COMPOSITES FIBRES

Marcin Bączek*, Jarosław Janicki

*Institute of Textile Engineering and Polymer Materials,
University of Bielsko-Biała, Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, Poland,*

**e-mail: mbaczek@ath.bielsko.pl*

Polypropylene has become essential material in fibre production for textiles and technical uses. However, such applications require extremely high tensile strength as well as excellent dimensional stability. In order to improve polymer properties they are reinforced very high strength and high modulus liquid crystalline polymers. LCP acts as reinforcing elements in the blends and its addition to a polymer matrix has a profound impacts on its physical and mechanical properties of the final product [1].

In this work, fibres obtained from a new category of high-performance polymeric materials, called *molecular composites*, have been studied. Molecular composites consist of two polymeric components with dissimilar characteristic: a stiff and strong rigid rod polymer dispersed at the molecular scale in a matrix of flexible polymer. Synthesized liquid crystalline oligoester LCO having three rings rod-like mesogen and aliphatic end groups was in this study applied as liquid crystalline polymeric component in blends. The molecular composite for fibres formation was prepared from iPP and LCO with 95% of iPP and 5% of LCO by weight.

This work is focused on the influence of the LCO on the degree of orientation of iPP crystallites in iPP-LCO fibres. This parameter was determined based on WAXS diffraction results. X-ray measurements were carried out using 2D-WAXS camera with Imaging Plate Detector. The comparative analysis of crystallites orientation for iPP-LCO and non-modified iPP was carried out by calculation of orientation function [2], [3]. This factor was evaluated from (110) and (040) planes of iPP.

References

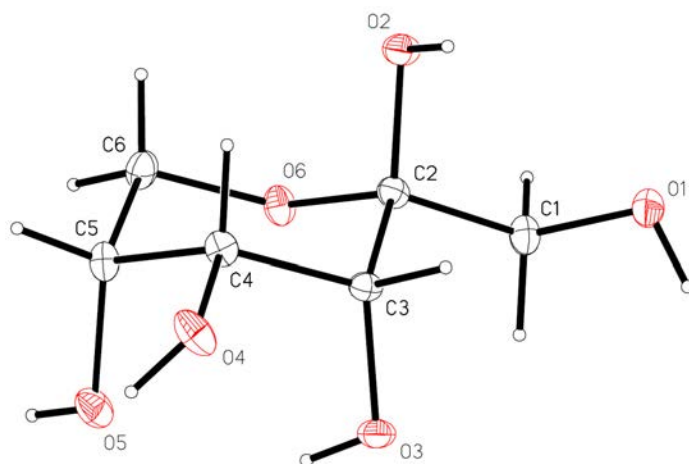
- [1] Janicki J., Nanostruktura i właściwości termiczne wybranych materiałów polimerowych (rozprawa habilitacyjna), Bielsko-Biała 2002,
- [2] Alexander L. E., X-ray Diffraction Methods in Polymer Science, Willey, New York 1969,
- [3] Urbańczyk G., Mikrostruktura włókna, WNT, Warszawa 1988

STRUKTURA KRYSZTALICZNA β -D-PSIKOPIRANOZY

Anna Kwiecień, Katarzyna Ślepokura, Tadeusz Lis

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

D-psikoza, $C_6H_{12}O_6$, należy do grupy cukrów rzadko spotykanych, występujących w naturze w niewielkich ilościach. Ostatnio cukry te cieszą się zainteresowaniem ze strony badaczy, ze względu na szerokie spektrum zastosowań, np., jako niskokaloryczne środki słodzące [1,2]. D-psikoza, będąca jednym z epimerów D-fruktozy, została wyizolowana i zidentyfikowana jako nieulegająca fermentacji substancja z melasy trzcinowej [3]. Ponadto D-psikoza wykazująca działanie antyoksydacyjne przeciw reaktywnym formom tlenu, może być stosowana jako czynnik wspomagający terapię pacjentów cierpiących na choroby neurodegeneracyjne, jak np. choroba Parkinsona [4].



Rys. 1. Struktura β -D -psikopiranozy, elipsoidy drgań termicznych dla atomów niewodorowych narysowane są z 50% prawdopodobieństwem

D-psikopiranoza krystalizuje jako anomer β z nieczęsto obserwowaną w piranozowych strukturach cukrów orientacją *trans-gauche* grupy hydroksymetylowej względem pierścienia cukrowego (Rys.1). Pierścień piranozowy przyjmuje konformację krzesłową 2C_5 (parametry połańdowania Cremera-Pople'a: $Q = 0.568(2)$ Å, $\Theta = 177.8(2)^\circ$, $\Phi = 358(3)^\circ$). Związek krystalizuje w układzie rombowym, w grupie przestrzennej $P2_12_12_1$, $Z = 4$, parametry komórki sieciowej $a = 7.727(2)$, $b = 8.672(2)$, $c = 11.123(3)$ Å, $V = 745.3(3)$ Å³, $T = 100(2)$ K. Struktura krystaliczna stabilizowana jest przez trójwymiarową sieć międzycząsteczkowych wiązań wodorowych typu $O-H \cdots O$ i $C-H \cdots O$.

Literatura

- [1] Livesey, G.; Brown, J. C. Jpn. J. Nutr. 1996, 126, 1601–1609.
- [2] Matsuo, T.; Suzuki, H.; Hashiguchi, M.; Izumori, K. J. Nutr. Sci. Vitamin (Tokyo) 2002, 48, 77–80.
- [3] Zerban, F. W.; Sattler, L. Ind. Eng. Chem. 1942, 34, 1180–1188.
- [4] Takata, M. K.; Yamaguchi, F.; Nakanose, K.; Watanabe, Y.; Hatano, N.; Tsukamoto, I.; Nagata, M.; Izumori, K.; Tokuda, M. J. Biosci. Bioeng. 2005, 100, 170 511–516.

CATENATED POLYMERIC MOLECULAR PATTERN IN THE STRUCTURE OF A CALCIUM(II) COMPLEX WITH PYRIDINE-2,3-DICARBOXYLATE (QUINOLINIC) AND WATER LIGANDS

Wojciech Starosta and Janusz Leciejewicz*

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

The structure of *catena*-tetraquo(μ -pyridine-2,3-dicarboxylato-*N,O*;O') calcium(II) is composed of Ca(II) ions, each coordinated by a N,O-bonding moiety of a ligand molecule, four water oxygen atoms and a carboxylate oxygen atom donated by an adjacent ligand, acting as bridging (Fig.1). The resulting molecular ribbons are propagating in the [100] crystal direction. Hydrogen bonds operating between carboxylate oxygen atoms and coordinated water molecules are responsible for the stability of the structure.

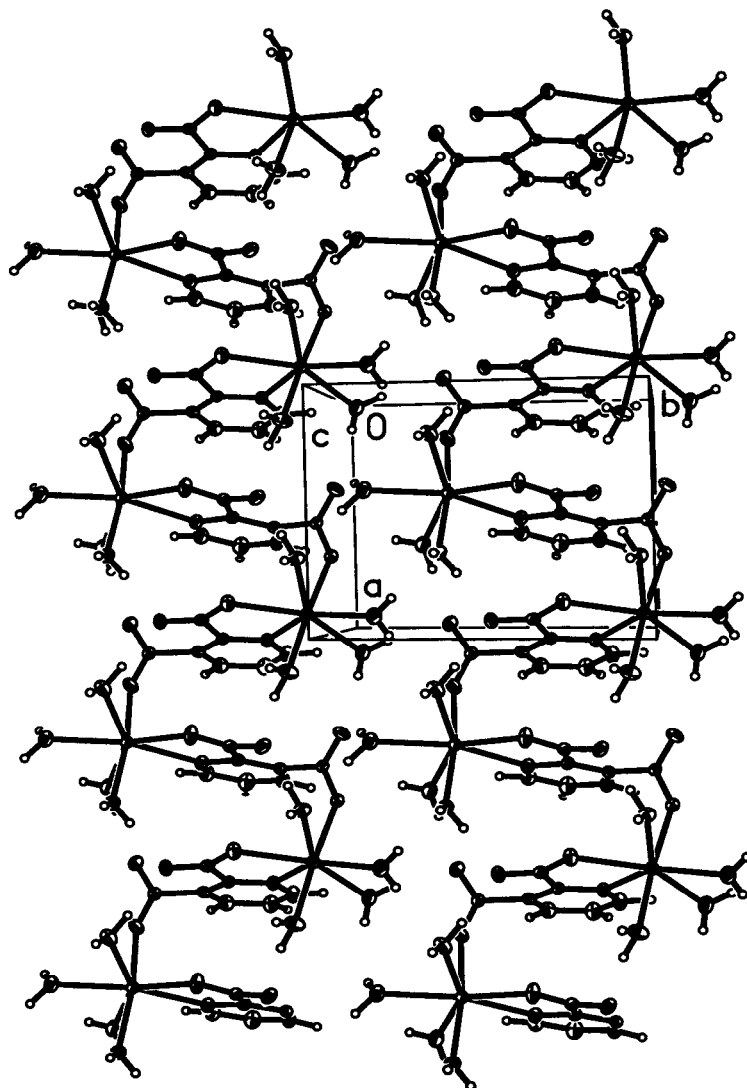


Fig.1. The alignment of a molecular ribbon in the unit cell of *catena*-tetraquo(μ -pyridine-2,3-dicarboxylato-*N,O*;O')calcium(II).

THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURES OF HYDRAZINE ADDUCTS OF THREE ISOMERIC PYRAZINE DICARBOXYLIC ACIDS

Wojciech Starosta and Janusz Leciejewicz*

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

The monoclinic unit cell of bis(hydrazineH) pyrazine-2,3-dicarboxylate contains singly protonated hydrazine cations and doubly deprotonated pyrazine-2,3-dicarboxylate anions (Fig.1). Atoms forming the pyrazine ring are coplanar (r.m.s. 0.0075(1) Å). Carboxylate groups form the angles with the pyrazine ring of 1.7(2)° (C7/O1/O2) and 89.3(2)° (C8/O3/O4). An extended hydrogen bond network is observed in which hydrazine N atoms act as donors in bonds to non-protonated carboxylate O and hetero-ring nitrogen atoms.

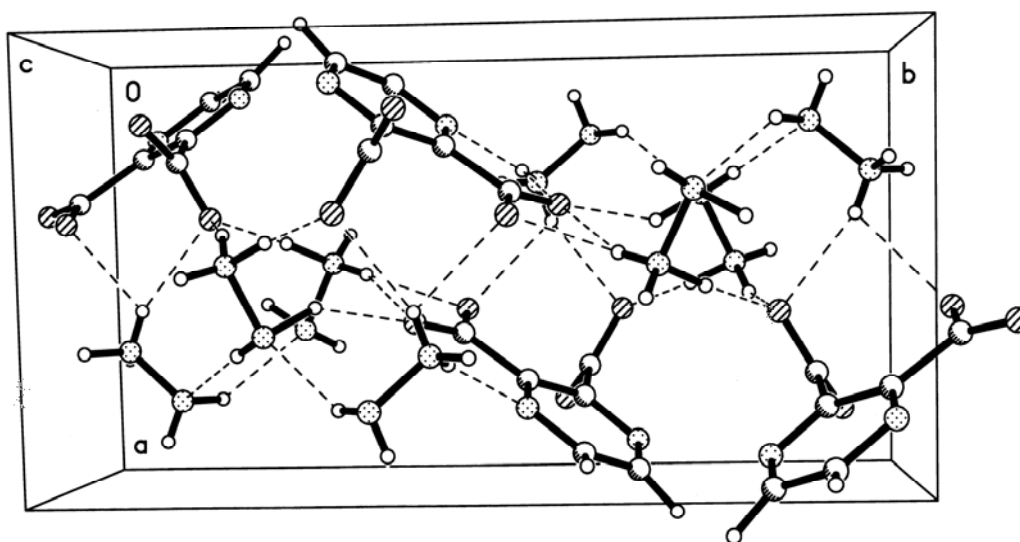


Fig.1. Packing diagram of bis(hydrazineH) pyrazine-2,3-dicarboxylate. Broken lines show the hydrogen bonds.

The monoclinic structure of hydrazine adduct of pyrazine-2,5-dicarboxylic acid is composed of doubly-deprotonated pyrazine-2,5—dicarboxylate anions and singly--protonated hydrazine cations (Fig.2). The anions have their geometrical centres located at the inversion centres and are planar [r.m.s. 0.0009(1) Å]. Both carboxylic groups form an angle of 11.7(1)° with the pyrazine ring plane. Hydrazine cations acting as donors bridge the anions *via* rather weak hydrogen bonds in which carboxylate O atoms are the acceptors giving rise to molecular layers.

B-4

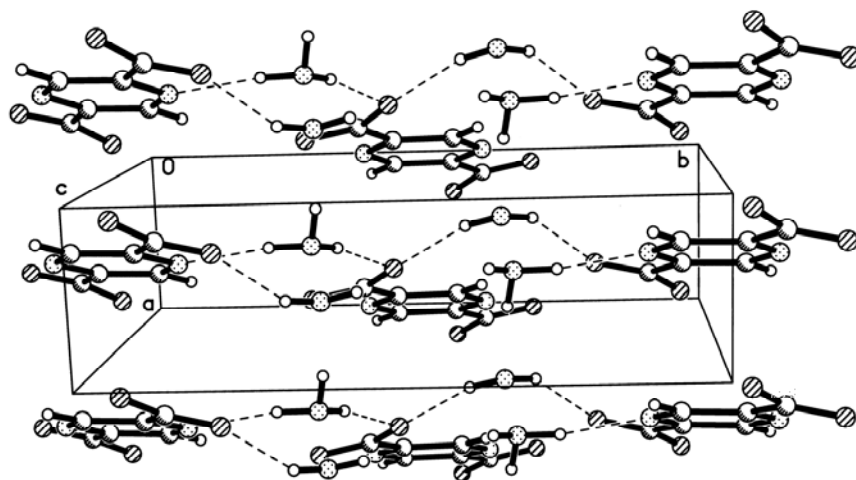


Fig.2. Packing diagram of hydrazine adduct with pyrazine-2,5-dicarboxylic acid.

The structure of the adduct with pyrazine-2,6-dicarboxylic acid is monoclinic. Its asymmetric unit cell contains, apart from two symmetry independent neutral hydrazine molecules, two symmetry independent acid molecules: one with protons attached to the carboxylate oxygen atoms as in the acid, the other one with proton bonded to the hetero-ring nitrogen atom (Fig.3). Acid molecules are bridged by short hydrogen bonds of 2.435(2) and 2.426(2) Å operating between carboxylate oxygen atoms belonging to adjacent symmetry independent acid molecules, forming molecular ribbons. Hydrazine molecules acting as donors link the ribbons by a network of hydrogen bonds.

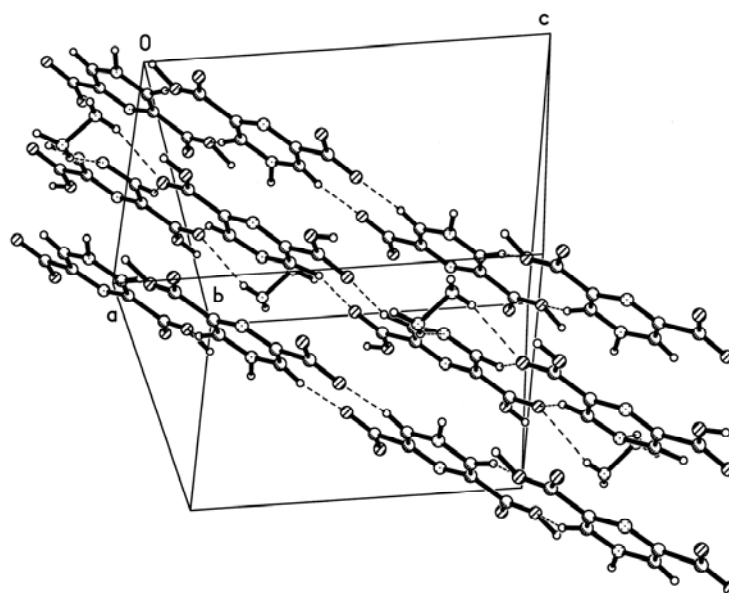


Fig.3. The alignment of molecules in the unit cell of an hydrazine adduct with pyrazine-2,6-dicarboxylic acid.

BADANIA ZWIĄZKÓW GĄBKI PROTONOWEJ DMAN Z WYBRANYMI KWASAMI ORGANICZNYMI

Wiesław Łasocha^{1,2}, Wojciech Nitek¹, Alicja Rafalska-Łasocha¹

¹*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków*

²*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, Niezapominajek 8, 30-239 Kraków*

1,8-Bis(dimetylamino)naftalen o wzorze ogólnym $C_{14}H_{18}N_2$ (znany jako DMAN) jest silną zasadą organiczną należącą do grupy tzw. gąbek protonowych. DMAN reaguje bardzo chętnie z substancjami będącymi dawcami protonów, tworząc kompleksy jonowe interesujące w badaniach układów biologicznych i w inżynierii krystalicznej.

Przeprowadziliśmy badania strukturalne trzech związków zasady DMAN z kwasami organicznymi o różnej mocy: 1) 2,4-dinitrofenolem, 2) 2,6-dinitrofenolem, 3) kwasem 2,3-pirydynodikarboksylowym.

Badane połączenia: wzór chemiczny, dane krystalograficzne:

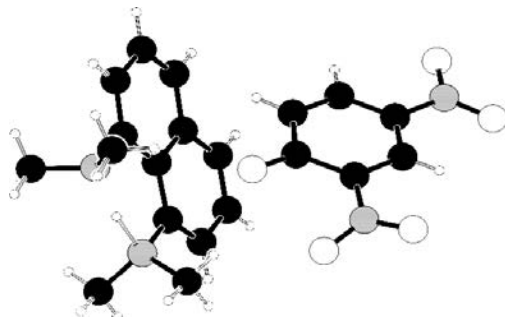
1) $C_{14}N_2H_{19}^+ \cdot C_6H_3(NO_2)_2O^-$, a,b,c, α,β,γ , 174(2), 10.318(2), 11.445(3), 102.97(2), 111.43(2), 94.63(3), $Z=2$, SG P-1, $R_1=5.48$, $wR_2=10.34$

2) $C_{14}N_2H_{19}^+ \cdot C_6H_3(NO_2)_2O^-$; a,b,c, β , 11.326(2), 12.407(3), 14.677(4), 107.957, $Z=4$, SG $p2_1/n$, $R_1=15.52$, $wR_2=15.52$

3) $C_{14}N_2H_{19}^+ \cdot C_5H_3N(COOH)(COO^-)$, H_2O , a,b,c, β , 11.449(3), 15.263(4), 22.891(5), 102.81(3), $Z=4$, SG $P2_1/n$, $R_1=6.39$, $wR_2=12.63$,

W/w związki otrzymano mieszając stechiometryczne ilości zasady DMAN oraz kwasów, rozpuszczonych w acetonitrylu. Uzyskane preparaty przekrystalizowano z acetonitrylu i poddano badaniom strukturalnym, analitycznym oraz dyfrakcyjnym badaniom proszkowym mającym na celu opracowanie ich charakterystyk dyfrakcyjnych dla ICDD. Badania wykonano przy użyciu aparatu rentgenowskiego Bruker-Nonius kappa-CCD.

Otrzymane kryształy charakteryzuje występowanie złożonego systemu wiązań wodorowych. Ich dokładny opis uwzględniający reguły M.Etter [1], oraz opis z wykorzystaniem grafów będzie przedstawiony na prezentowanym posterze. Charakterystyczną cechą sprotonowanych molekuł DMAN jest tworzenie wewnątrz -cząsteczkowych, niesymetrycznych wiązań wodorowych N-H...N.



Rys. Jednostka asymetryczna 2,4-dinitrofenolanu DMAN-u (C-czarny, O-biały, N-szary)

Badania wspierane przez grant ICDD oraz MNIł 1T09A 07730.

Literatura

[1] M.C. Etter, J. Phys. Chem, 1991, 95, 4601-4610

NOVEL RHENIUM(III) COMPLEXES WITH MONOCAPPED TRIGONAL PRISM GEOMETRIES

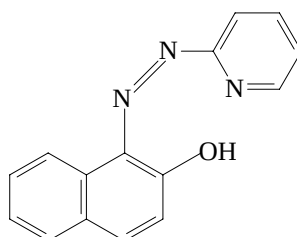
Barbara Machura¹, Rafał Kruszyński², Joachim Kusz³

¹*Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9th Szkolna St., 40-006 Katowice, Poland, E-mail: bmachura@poczta.onet.pl*

²*Department of X-ray Crystallography and Crystal Chemistry, Institute of General and Ecological Chemistry, Lodz University of Technology, 116 Żeromski St., 90-924 Łódź, Poland, E-mail: rafal.kruszynski@p.lodz.pl*

³*Institute of Physics, University of Silesia, 4th Uniwersytecka St., 40-006 Katowice, Poland.*

Co-ordination compounds of technetium and rhenium play an important role in the search for new radiopharmaceuticals for use in nuclear medicine. The γ -emitter ^{99m}Tc has widely been used as the most important nuclide for diagnostic purposes for many years, and ^{186}Re and ^{188}Re attract increasing interest, since these nuclides emit β^- particles with therapeutically useful energies. While all isotopes of technetium are radioactive, chemically analogous complexes of non-radioactive rhenium are frequently employed in model studies - they are used as references to identify the analogous radioactive compounds of both technetium and rhenium. In this context, the design, synthesis and reactivity of the rhenium complexes has become the aim of several laboratories, including ours. In our researches we focus on the synthesis and characterization of variable valent rhenium complexes with N- and O-donor ligands. Here we present X-Ray studies for two Re(III) complexes $[\text{ReBr}(\text{PAN})_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$ and $[\text{ReCl}(\text{PAN})_2]$ obtained in the reaction of $[\text{ReX}_3(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2]$ with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (HPAN; scheme 1).



Scheme 1. Structure of HPAN ligand

The central Re atom of the $[\text{ReX}(\text{PAN})_2]$ complexes is 7-coordinate, bonding to two nitrogen and one oxygen donors from each of two PAN ligands and having a seventh bond to halide ion. The overall arrangement of the donor atoms around rhenium can be described as slightly distorted capped trigonal prism, which is one of the three commonly observed geometries for 7-coordinate complexes (capped octahedron, capped trigonal prism and pentagonal bipyramid). The top and bottom triangle of trigonal prism is constructed of two nitrogen and one oxygen atoms while the halide ion occupies a capping site.

STRUKTURA MOLEKULARNA I ELEKTRONOWA KOMPLEKSU $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_3)_2]$

J. Kusz¹, R. Kruszyński², J. G. Malecki³, D. Tabak³

¹*Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, Katowice*

²*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, Łódź*

³*Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice*

Tytułowy kompleks otrzymany został w reakcji pomiędzy $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ i kwasem 8-hydroxy-2-metylo-chinolino-7-karboksylowym w roztworze metanолоwym. Otrzymany kompleks został scharakteryzowany w oparciu o spektroskopię w podczerwieni. Drgania CN układu chinolinowego występują przy 1620 cm^{-1} a niesymetryczne i symetryczne drgania grupy karboksylowej odpowiednio przy 1591 i 1358 cm^{-1} . Charakterystyczne pasmo z maksimum w 1434 cm^{-1} ($\nu_{\text{Ph(P-Ph)}}$) wskazuje na obecność ligandów PPh_3 w sferze koordynacji rutenu.

Kompleks krystalizuje jako solwat w postaci $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ w grupie $\text{P}2_1/n$. Jednostka asymetryczna zawiera połowę cząsteczki kompleksu, a atom Ru leży w specjalnej pozycji a przy $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ [1]. Położenie cząsteczki metanolu jest zaburzone przez symetrię – pozycja specjalna c ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$) co prowadzi do zajęcia dwóch asymetrycznych jednostek. Struktura cząsteczki jest stabilizowana jednym średniej mocy wiązaniem wodorowym $\text{O} \cdots \text{H}$ i dwoma słabymi wiązaniami $\text{C} \cdots \text{O}$ [2].

Atom rutenu w rozpatrywanym związku znajduje się w otoczeniu okraedrycznym z ligandami fosfonowymi i chinolinowymi w pozycjach *trans*. Ligandy pochodne kwasu chinolinowego są płaskie (niewielkie odchylenie wykazuje atom N(1) około $0.1790(18)\text{ Å}$). Atom rutenu jest odchylony od płaszczyzny utworzonej przez te ligandy o $0.5348(17)\text{ Å}$.

Na widmie absorpcyjnym w zakresie UV-Vis badany kompleks wykazuje maksima przy 422.0 , 269.4 i 205.8 nm . Analizę widma absorpcyjnego dokonano w oparciu o strukturę elektronową tego związku wyznaczoną na podstawie obliczeń w teorii DFT. Najniżej energetyczne pasma ma charakter przejść typu MLCT ($d \rightarrow \pi_{\text{qu}}^*$). Przejścia $d \rightarrow d$ obserwowane są w zakresie $400\text{--}300\text{ nm}$ z udziałem przejść przeniesienia ładunku ($d \rightarrow \pi_{\text{phosphine/qu}}^*$). Pasma przy najwyższej energii jest wynikiem przejść typu LLCT.

Wzbudzenie roztworu tego kompleksu w chlorku metylenu światłem o długości fali 398 nm skutkuje emisją z maksimum przy 473 nm . Emisja jest wynikiem wzbudzenia $d_{\pi} \rightarrow \pi_{\text{hq}}^*$.

Literatura

- [1] *International Tables for Crystallography*, Edit. T. Hahn, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht: Holland 1983. Vol. I, pp. 174-181.
- [2] G.A. Jeffrey and W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, (Springer-Verlag, 1994), G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, (Oxford University Press, 1999).

THE NEUTRON DIFFRACTION STUDY OF PYRIDINIUM PERRHENATE AT 350K, 300K AND 100K

Hanna Małuszyńska, Alain Cousson¹ and Piotr Czarnecki

Physics Department, A.Mickiewicz University, Umultowska 85, 6106124 Poznań

¹*Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex,
France*

Pyridinium perrhenate $[C_5NH_5]^+ReO_4^-$, hereafter $PyReO_4$, belongs to pyridinium salts with the recently discovered ferroelectric properties in at least one of their three temperature-dependent polymorphs [1,2].

The crystal structures of these compounds, their molecular dynamics and solid-solid phase transitions have been studied by X-ray diffraction, DSC, NMR and dielectric spectroscopy. Recently, the three structural modifications of pyridinium periodate were successfully determined by neutron diffraction [4].

Pyridinium perrhenate together with pyridinium periodate ($PyIO_4$) and pyridinium fluorochromate ($PyFCrO_3$) belongs to a subgroup of pyridinium ferroelectric salts which crystallize in orthorhombic system in $Cmcm$ space group of their prototype high symmetry phase at high temperatures [2-5]. The intermediate ferroelectric phase of all three compounds is orthorhombic, with $Cmc2_1$ space group. Both high and room temperature phases of $PyReO_4$ [2], $PyIO_4$ [3,4] and $PyFCrO_3$ [5] are isostructural with disordered pyridinium cations and ordered, except of $PyFCrO_3$, anions. The low temperature phase of these compounds is well ordered but only $PyReO_4$ [2] and $PyFCrO_3$ [5] are known to be orthorhombic and centrosymmetric (with $Pbca$ space group) and with the lattice parameter a doubled. Our very precise single crystal neutron diffraction data on $PyIO_4$ [4] have shown that below the second phase transition the $PyIO_4$ changes the system to monoclinic and space group to $C112_1$ preserving the ferroelectric properties.

The structure of $PyReO_4$ has been studied only by X-ray diffraction method at 350K, RT and 220K [2] and the obtained results of three phases were strongly biased by large absorption. Therefore we decided to undertake the neutron diffraction study in order to determine not only the correctness of the space group, but also to find the best model of the disordered pyridinium cations, essential for understanding the mechanism of phase transition and the origin of the ferroelectricity of $PyReO_4$.

Here we present the results of the neutron diffraction study at 350K, 300K and 100K of a single crystal of $PyReO_4$ performed on the P110 single-crystal diffractometer located on the hot source of the ORPHEE reactor at LLB at Saclay, France.

References

- [1] J. Wąsicki, P. Czarnecki, Z. Pająk, W. Nawrociak, W. Szczepański, *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 576.
- [2] P. Czarnecki, H. Małuszyńska, *J. Phys.: Condensed Matter*, **12** (2000) 4881.
- [3] H. Małuszyńska, P. Czarnecki, S. Lewicki, J. Wąsicki, M. Gdaniec, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13** (2001) 11053.
- [4] H. Małuszyńska, C. Scherf, P. Czarnecki, A. Cousson, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15** (2003) 5663.
- [5] Z. Pająk, H. Małuszyńska, B. Szafrąńska and P. Czarnecki, *J. Chem. Phys.*, **117** (2002) 5303.

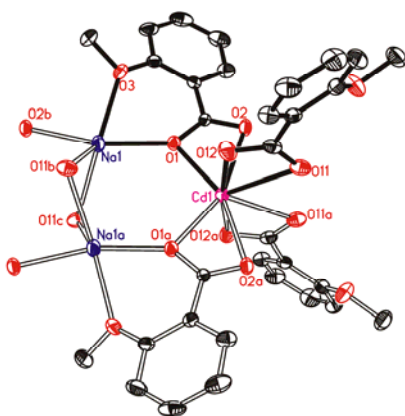
SYNTEZA I STRUKTURA KRYSTALICZNA HETEROMETALICZNYCH KOMPLEKSÓW SODU(I) I KADMU(II) Z KWASEM 2-METOKSYBENZOESOWYM

**Liliana Mazur^a, Monika Kalinowska^b, Włodzimierz Lewandowski^b
i Zofia Rzączyńska^a**

^a Zakład Chemii Ogólnej i Koordynacyjnej, Wydział Chemii UMCS, 20-031 Lublin

^b Zakład Chemii, Politechnika Białostocka, 15-435 Białystok

Zsyntezowano dwa nowe heterometaliczne związki kompleksowe Na(I) i Cd(II) z kwasem 2-metoksybenzoesowym (*o*-anyżowym) o wzorze ogólnym $[\text{Na}_2\text{Cd}(\text{o-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4]_n$ (**1**) i $\{\text{Na}_2\text{Cd}_3(\text{o-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_8(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**) oraz ustalono ich budowę metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów.



$[\text{Na}_2\text{Cd}(\text{o-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4]_n$ (1**)**

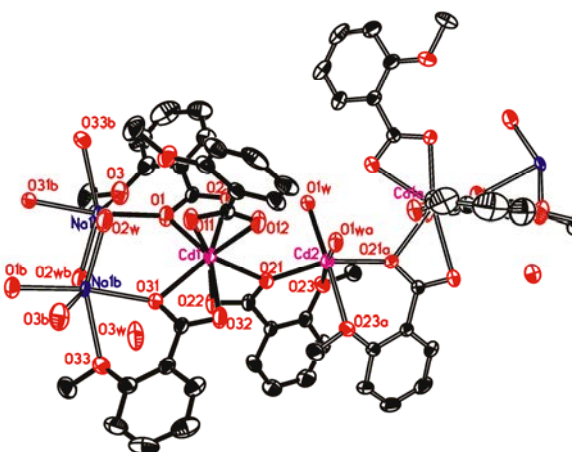
*C*2/*c*

$a = 23.167(5) \text{ \AA}$, $b = 6.560(1) \text{ \AA}$, $c = 20.469(4) \text{ \AA}$,
 $\beta = 100.87(3)^\circ$, $V = 3055(1) \text{ \AA}^3$

Jednostkę asymetryczną kryształu (**2**) stanowi jeden kationu Na(I), półtora kationu Cd(II), cztery cząsteczki liganda organicznego i trzy molekuły wody.

Położony na osi dwukrotnej kation Cd2 jest otoczony sześcioma atomami tlenu pochodzącymi od dwóch ligandów organicznych oraz dwóch cząsteczek wody, podczas gdy kation Cd1 charakteryzuje się zbliżoną do obserwowanej w kompleksie (**1**) budową sfery koordynacyjnej. Wzrost liczby koordynacyjnej sodu (LK=6) powodowany jest obecnością w jego otoczeniu molekuły wody i przekłada się na zmianę długości wiązań w obrębie sfery koordynacyjnej Na(I).

Część symetrycznie niezależną komórki elementarnej bezwodnego kompleksu (**1**) stanowi jeden kation Na(I), pół kationu Cd(II) oraz dwie molekuły organicznego liganda. Centralny jon Cd(II) przyjmuje symetrię osi dwukrotnej i jest koordynowany ośmioma atomami tlenu czterech reszt kwasowych, podczas gdy drugi spośród obecnych w strukturze jonów metalu, kation Na(I) (LK=5) jest koordynowany zarówno przez karboksylanowe atomy tlenu, jak też atom O3 grupy metoksylowej.



$\{\text{Na}_2\text{Cd}_3(\text{o-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_8(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2**)**

*C*2/*c*

$a = 27.328(3) \text{ \AA}$, $b = 10.825(1) \text{ \AA}$, $c = 24.548(3) \text{ \AA}$,
 $\beta = 109.05(1)^\circ$, $V = 6864.2(2) \text{ \AA}^3$

WYKORZYSTANIE METODY XRPD W IDENTYFIKACJI SKŁADNIKÓW KRYSTALICZNYCH W NIELEGALNYCH PRODUKTACH ANABOLICZNYCH I ANDROGENNYCH

Jan Maurin, Adam Mazurek, Janina Witowska-Jarosz

Narodowy Instytut Leków ul. Chełmska 30/34, 00-725 Warszawa

W ostatnich latach dyfraktometryczna analiza proszkowa znalazła zastosowanie w Narodowym Instytucie Leków do oznaczania jakościowego składu leków, w tym obecnych na rynku nielegalnych produktów anabolicznych i androgennych. Zasadę metody opisano szczegółowo w „Problemach Kryminalistyki” [1]. Badania wykonuje się na dyfraktometrze rentgenowskim D8 Advance firmy Bruker. Korzysta się z lampy z miedzianą anodą, stosując napięcie rzędu 40 kV i natężenia 40 mA, z użyciem równoległej wiązki promieniowania rentgenowskiego Cu K α . Rejestracja dokonywana jest licznikiem pozycyjnie czułym VÅNTEC-1. Interpretację przeprowadza się wykorzystując bazę danych PDF–2.

Analizy dyfraktometryczne wykonuje się w trakcie identyfikacji składników krystalicznych w nielegalnych wyrobach farmaceutycznych, jak i surowcach i półproduktach z nielegalnych wytwórni tych produktów.

Wyniki dyfraktometryczne są za pomocą innych metod, zwłaszcza spektrometrii masowej na spektrometrze masowym Finnigan MAT SSQ 7000. Na podstawie widm masowych rejestrowanych z wykorzystaniem różnych technik jonizacji potwierdzano struktury i masy cząsteczkowe badanych związków.

Nielegalne produkty anaboliczne i androgenne wykazują znaczne zróżnicowanie składu, spotyka się szeroką gamę składników masy tabletkowej. Najczęściej analizowanymi substancjami czynnymi powyższych produktów były pochodne testosteronu i metadienon. W bazie PDF–2 znajdują się karty 10–0548 i 05–0178 propionianu testosteronu C₂₂H₃₂O₃ i metadienonu 15-1193 (17 α -Methyl-17 β -hydroxy-1,4-androstadien-3-one C₂₀H₂₈O₂₀). W masie tabletkowej stwierdzano przede wszystkim brzusyt - CaH[PO₄] $\cdot$ 2H₂O. Ponadto obecne są: monohydrat laktozy, celuloza mikrokrystaliczna, skrobia oraz stearynian magnezu. Z dodatków mineralnych spotyka się także talk – Mg₃[(OH)₂Si₄O₁₀].

Literatura

- [1] A. Mazurek *Problemy Kryminalistyki* (2006) **252**, 58-64.
- [2] W. Krawczyk, *Nielegalne laboratoria narkotykowe*. Wydawnictwo Centralnego Laboratorium Kryminalistycznego KGP Warszawa 2005. 190.

BADANIA STRUKTURY CZĄSTECZEK I KRYSZTAŁÓW POCHODNYCH 1,3-TIAZEPINY

**Barbara Mirosław^A, Marta Struga^B, Jerzy Kossakowski^B, Anna E. Koziol^A,
Tadeusz Lis^C**

^A*Zakład Krystalografii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin*

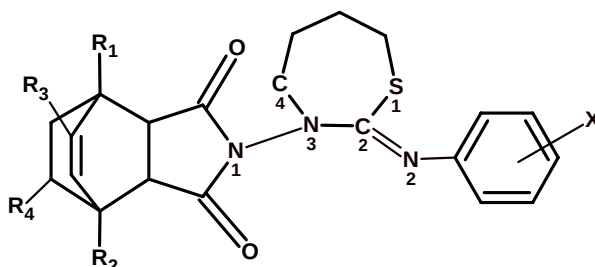
^B*Zakład Chemii Medycznej, Akademia Medyczna, 02-007 Warszawa*

^C*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, 50-504 Wrocław*

Pochodne zawierające pierścienie 1,3-tiazepiny stosowane są m.in. w leczeniu nadciśnienia tętniczego i niewydolności serca (np. Omapatrilat) [1-3]. Badane pochodne zostały otrzymane w ramach syntezy nowych związków o pożądanej aktywności biologicznej [4]. W niniejszym komunikacie przedstawione są wyniki badań strukturalnych pochodnych z nieskondensowanym pierścieniem tiazepinowym.

Pierścień tiazepiny przyjmuje w strukturach **I–IV** konformację skręconego krzesła (TC), przy czym w strukturach **I** i **II** występuje większa deformacja. W sieci krystalicznej **V** atomy S1 i C4 pierścienia tiazepiny są nieuporządkowane tworząc dwa konformery – skręcone krzesło (TC) i zdeformowaną łódkę (B). Obie konformacje mają zbliżone energie [5], jednak przeważa konformacja TC (88 %). Wartości kąta torsyjnego N1–N3–C2–N2 w **III–V** wskazują na płaski układ wiązań. W cząsteczkach **I** i **II** wartości tego kąta wynoszą odpowiednio -25.6(2), -21.0(6)°.

W badanych kryształach brak jest silnych oddziaływań międzycząsteczkowych. Kryształy **I** i **II** oraz **III** i **IV** tworzą pary izostruktalne.



	X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
I	4-jodo	-H	-H	-Me	-iPr
II	4-metylo	-H	-H	-Me	-iPr
III	4-chloro	-Me	-iPr	-H	-H
IV	3,4-dichloro	-Me	-iPr	-H	-H
V	4-metoksy	-Me	-iPr	-H	-H

Literatura

- [1] J.A. Robl, Ch-Q. Sun, J. Stevenson, D.E. Ryono, L.M. Simpkins, M.P. Cimarusti, T. Dejneka, W.A. Slusarchyk, S. Chao, L. Stratton, R.N. Misra, M.S. Bednarz, M.M. Asaad, H.S. Cheung, B.E. Abboa-Offei, P.L. Smith, P.D. Mathers, M. Fox, T.R. Schaeffer, A.A. Seymour & N.C. Trippodo *J. Med. Chem.*, **40** (1997) 1570.
- [2] J. Rongione, R. Brown, R. Dwight, *US Patent*, **6 300 503**, (2001).
- [3] J.C. Song & C.M. White, *Formulary*, **36** (2001) 698.)
- [4] M. Struga, J. Kossakowski, B. Mirosław, A.E. Koziol, A. Zimniak, *Heterocycles* (2008) w druku.
- [5] M.G. Levkovich, N.D. Abdullaev, R.F. Ambartsumova, *J. Struct. Chem.*, **38** (1997) 497.

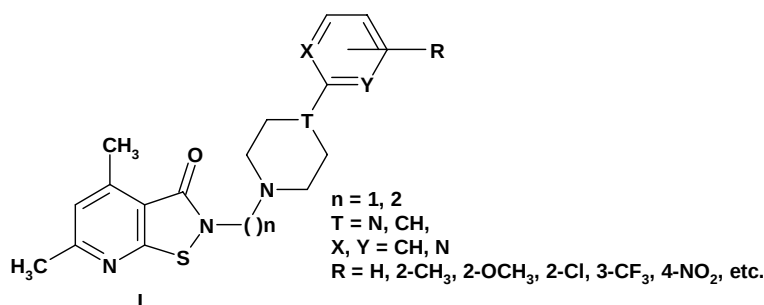
MONO I BICYKLICZNE UKŁADY HETEROAROMATYCZNE AROMATYCZNOŚĆ POCHODNYCH IZOTIAZOLOPIRYDYN

Agnieszka Mrozek¹, Zbigniew Karczmarzyk²

¹*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*

²*Wydział Chemiczny, Uniwersytet Podlaski, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce*

Heteroaromatyczne układy jedno i wielopierścieniowe są przedmiotem naszych badań pod kątem wpływu rodzaju i ilości atomów niewęglowych na ich aromatyczność. Dane krystalograficzne uzyskiwane są z badań własnych lub Cambridge Crystallographic Database a jako ilościową miarę aromatyczności stosujemy indeks HOMA. Ostatnie badania nad pochodnymi izotiazolopirydyn (schemat poniżej), w których występuje wiązanie N-S, spowodowały konieczność rozszerzenia zastosowania modelu HOMA dla tego typu wiązań.



Indeks HOMA określony jest zależnością [1]:

$$HOMA = 1 - \alpha(R_{opt} - R_{av})^2 - \alpha/n \sum (R_{av} - R_i)^2 = 1 - EN - GEO$$

gdzie: $R_{opt} = [k_s R_s + k_d R_d] / (k_s + k_d)$

W celu zdefiniowania stałych empirycznych dla wiązania N-S, niezbędna jest znajomość długości wiązań pojedynczego i podwójnego (R_s i R_d). Dane te uzyskaliśmy dla wybranych struktur modelowych wykonując obliczenia w programie NWChem 5.0 w bazie RHF/6-31G**. Cząsteczki startowe zostały wymodelowane za pomocą programu HYPERCHEM rel. 4.5 z wykorzystaniem metod półempirycznych (AM1).

Literatura

[1] Krygowski T.M., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **33**, 70 (1993)

BADANIA STRUKTURALNE WIĄZAŃ WODOROWYCH W MONOHYDRACIE KWASU 3,4-DIMETOKSYFENYLOOCTOWEGO

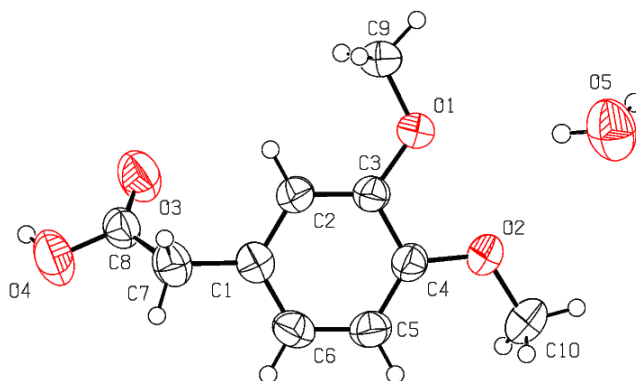
Barbara Hachula^a, Maria Nowak^b, Joachim Kusz^b

^a*Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Bankowa 14, 40-007 Katowice*

^b*Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice*

Określenie struktury krystalicznej monohydratu kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego (DMPAA) pozwoliło wyjaśnić mechanizm generacji widm podczerwonych (IR) wiązań wodorowych w kryształach molekularnych kwasów karboksylowych [1-5]. Początkowo badaniom spektroskopowym, w zakresie protonowych i deuteronowych drgań rozciągających, poddany został bezwodny DMPAA, którego struktura krystaliczna została opublikowana w pracy [6]. Poprzez odparowanie bezwodnej formy DMPAA z wodnego roztworu acetonu w temperaturze pokojowej uzyskano monohydrat DMPAA. Obecność silnych wiązań wodorowych O-H...O pomiędzy cząsteczkami kwasu i wody potwierdziła silna absorpcja IR w zakresie 3700-2200cm⁻¹.

Analizowany związek krystalizuje w układzie jednoskośnym, w centrosymetrycznej grupie przestrzennej P2₁/n (Z=4). Parametry sieciowe komórki elementarnej wynoszą: $a=11,362(2)\text{Å}$, $b=7,5474(15)\text{Å}$, $c=13,029(3)\text{Å}$, $\beta=90,8(3)^\circ$, $V=1117,1(4)\text{Å}^3$. Jednostka asymetryczna rozważanej substancji zawiera jedną molekułę kwasu 3,4-dimethoksyfenylooctowego oraz jedną molekułę wody (rys. 1).

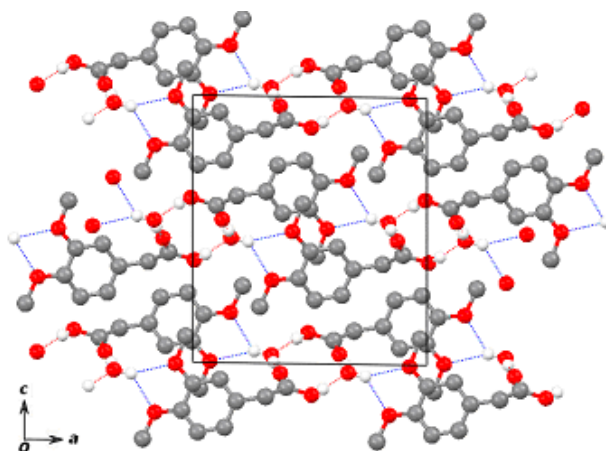


Rys. 1. Molekuła monohydratu DMPAA w temperaturze 298K wraz z przyjętą numeracją atomów. Elipsoidy drgań termicznych narysowano na poziomie 50% prawdopodobieństwa.

Struktura kryształu jest stabilizowana przez wiązania wodorowe typu O-H...O, występujące pomiędzy molekułami kwasu i wody. Rezultatem tych międzycząsteczkowych oddziaływań jest tworzenie się syntonów supramolekularnych tj.: (i) wiązania wodorowe O4-H1O...O5(x+1, y, z) oraz O5-H15O...O3(-x+1, -y, -z+1) generują centrosymetryczny motyw $R^4_4(12)$, ułożony równolegle do osi krystalograficznej c , który obejmuje dwie molekuły wody i dwie molekuły kwasu (rys. 2); (ii) dwucentrowe wiązanie wodorowe, występujące pomiędzy atomem tlenu cząsteczki wody O5 i atomami tlenu grupy karboksylowej O1 i O2, tworzy wzdłuż osi

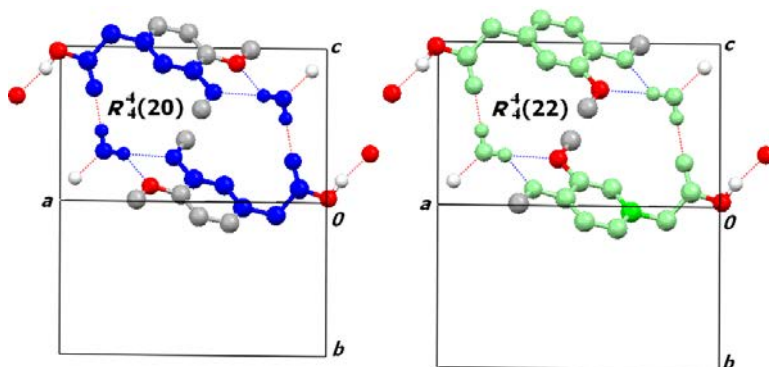
B-13

krystalograficznej a motyw $R^2_1(5)$, obejmujący jedną molekulę wody i jedną molekulę kwasu (rys. 2).



Rys.2. Projektcja sieci krystalicznej monohydratu DMPAA wzdłuż osi krystalograficznej b . Liniami przerywanymi oznaczono wiązania wodorowe. Dla przejrzystości rysunku pominięto atomy wodoru nie uczestniczące w wiązaniach wodorowych.

Przedstawione powyżej motywy wiązań wodorowych generują większe syntony supramolekularne: $R^4_4(20)$ i $R^4_4(22)$, które tworzą trójwymiarową sieć krystaliczną (rys. 3).



Rys. 3 Fragment struktury krystalicznej molekuly monohydratu DMPAA przedstawiający tworzenie sieci krystalicznej przez syntony supramolekularne $R^4_4(20)$ (lewy) i $R^4_4(22)$ (prawy). Dla przejrzystości rysunku pominięto atomy wodoru nie uczestniczące w wiązaniach wodorowych.

Literatura

- [1] H. Flakus, M. Jabłońska, *J. Mol. Struct.*, **707** (2004) 97.
- [2] H. Flakus, M. Jabłońska, P. G. Jones, *Spectrochim. Acta Part A*, **65** (2006) 481.
- [3] H. Flakus, B. Stachowska, *Chem. Phys.*, **330** (2006) 231.
- [4] H. Flakus, A. Tyl, *Chem. Phys.*, **336** (2007) 36.
- [5] H. Flakus, B. Hachuła, *Chem. Phys.*, **345** (2008) 49.
- [6] D. Chopra, A. R., Choudhury, T. N. Guru Row, *Acta Cryst.* **E59** (2003) o433.

SYNTEZA I STRUKTURA KRYSTALICZNA TRICHLOROOCYTANU 3,5-DIAMINO-2H-1,2,4- TIADIAZOLIOWEGO

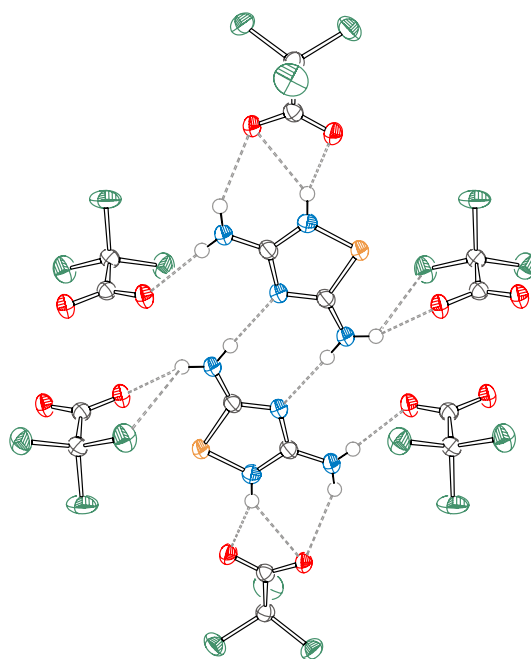
Andrzej Okuniewski, Jarosław Chojnacki i Barbara Becker

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

Sole miedzi(II) utleniają tiomocznik (*tur*) najczęściej z wydzielaniem siarki elementarnej i cyjanamidu [1]. Natomiast w warunkach elektrowyodrębnienia miedzi kationy Cu^{2+} są redukowane i tworzą kompleksy typu $[\text{Cu}(\text{tur})_n]^+$ [2]. Utlenianie nie zachodzi jedynie gdy obecne są dodatkowe ligandy *N*-donorowe – powstają wtedy kompleksy miedzi(II). W prezentowanym przypadku reakcja trichloroocytanu miedzi(II) z tiomocznikiem doprowadziła do jeszcze innego produktu. Otrzymano trichloroocytan 3,5-diamino-2H-1,2,4-tiadiazoliowy (**1**), jako że związki tiokarbonylowe w środowisku utleniającym wykazują również tendencję do heterocyklizacji.

Wstępne obserwacje wskazują, wbrew postulatowi literaturowemu [1, 3], że w wyniku powyższej reakcji nie wydzielano siarki elementarnej. Co więcej, formalny stopień utlenienia atomu siarki w (**1**) jest taki sam jak w siarce pierwiastkowej.

Bladożółte kryształy o pokroju igieł wyodrębnione z mieszaniny poreakcyjnej zbadano metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej. (**1**) krystalizuje w układzie tetragonalnym – grupa przestrzenna $P4_2/n$, $a = b = 14.1486(4)$ Å, $c = 10.4580(5)$ Å. Krawędź c komórki elementarnej jest krótsza od dwóch pozostałych – stąd pokrój igieł. Wewnątrz każdej komórki znajduje się po 8 heterocyklicznych kationów i anionów trichloroocytanowych. Wzdłuż krawędzi c położone są cztery czterokrotne osie śrubowe 4₂. Struktura stabilizowana jest przez rozległą sieć wiązań wodorowych.



Rys. 1. Sieć wiązań wodorowych w strukturze związku (**1**)

Literatura

- [1] G. Rábai, R.T. Wang, K. Kustin, *Int. J. Chem. Kinet.* **25** (1993) 53.
- [2] P. Cofré, A. Bustos, *J. Appl. Electrochem.* **24** (1994) 564.
- [3] L. Forlani, C. Boga, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (2002) 768.

STATISTICAL DISTRIBUTIONS OF BIJVOET DIFFERENCES

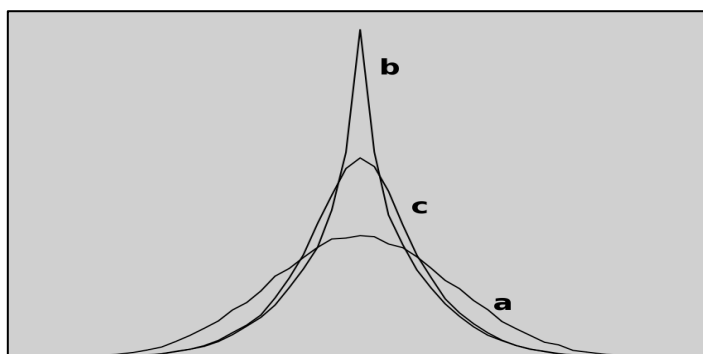
Andrzej Olczak

*Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź,
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*

Resonant scattering of X-rays has many applications in crystallography. It enables absolute crystal structure determination for small molecule compounds, and heavy atom localization and solution of the phase problem for macromolecular structures. *A priori* knowledge of the average intensity differences between Friedel opposites may be helpful in the evaluation of the sample for a given experiment [1]. *A posteriori*, the values of the calculated parameters can be compared with the experimental ones and serve as indicators of the quality of the experiment. To calculate these parameters a special webpage has been designed [2].

Although very useful the averages do not provide a full insight into the nature of statistical properties of the anomalous X-ray scattering by crystals. Much more information is contained in statistical distributions of the Bijvoet pairs. It is often assumed that these distributions are of Gaussian type [3]. Srinivasan and Parthasarathy proved (for some idealized situations) that this is not the case [4]. In fact, the Gaussian distribution is appropriate only for a very special situation, namely: *one* strong anomalous scatterer present in a structure composed otherwise of non-anomalous scattering atoms. Derivation of the appropriate formulas in the general case (all atoms treated as anomalous scatterers of any occupancy) is very difficult. To overcome this difficulty we have carried out Monte Carlo simulations of the Bijvoet pairs for samples of a known content.

As an example the figure below shows three distributions of intensity differences between Friedel opposites for a small organic compound containing: (a) 1 Cl atom – Gaussian distribution, (b) 2 Cl atoms, (c) 1 Cl atom of 0.5 occupancy and 1 Cl atom of 1.0 occupancy. As one can see these distributions are very different.



This means that the knowledge of a statistical distribution of the differences can answer some question about the content of the structure prior to its solution.

References

- [1] H. D. Flack and U. Shmueli, *Acta Cryst.* **A63** (2007) 257-265.
- [2] A. Olczak, L. Sieroń, <http://alfa.p.lodz.pl/assc>
- [3] R. W. W. Hooft, L. H. Straver, and A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **41** (2008) 96-103.
- [4] S. Parthasarathy and R. Srinivasan, *Acta Cryst.* (1964) 1400-1407.

STRUKTURA KRYSTALICZNA TIPOCHODNYCH PROMINALU

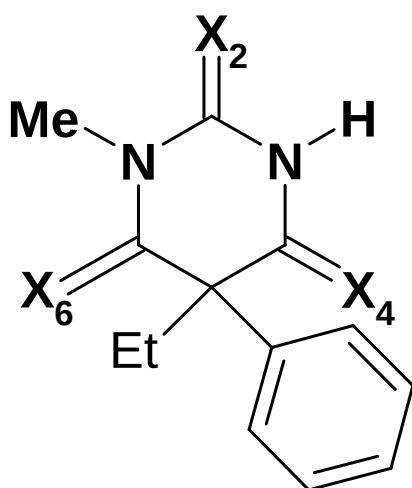
Andrzej Olech¹, Anna Stasiewicz-Urban², Katarzyna Stadnicka¹

¹ Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

² Uniwersytet Jagielloński, Wydział Farmaceutyczny, ul. Medyczna 9, 30-688 Kraków

W reakcjach tionowania prominalu (*N*-metyloluminalu, czyli *N*-metylofenobarbitalu) przy pomocy odczynnika Lawessona spośród siedmiu tiopochodnych (wszystkie będące racematami) przewidywanych teoretycznie udaje się wyodrębnić tylko cztery [1] przedstawione na schemacie 1.

Badania strukturalne tych tiopochodnych podjęto w celu wyjaśnienia obserwowanych preferencji w kolejności podstawiania atomów tlenu grup karbonylowych siarką. W pierwszym etapie następuje tionowanie w pozycji 2 albo 4, ditionowanie zachodzi w pozycjach 2 i 4 (z ominięciem pozycji 6) i dopiero wyczerpujące tionowanie pozwala otrzymać tritiopochodną 2,4,6. Analogiczne tionowanie luminalu prowadzi natomiast do otrzymania wszystkich siedmiu możliwych tiopochodnych, licząc łącznie z odmianami enancjomerycznymi. Warto zauważyć, że o ile dla barbituranów były prowadzone liczne badania strukturalne, które doprowadziły do odkrycia wielu odmian polimorficznych, to struktura tiobarbituranów jest wciąż słabo poznana [2,3].



Schemat 1.

Symbol związku	X ₂	X ₄	X ₆
2-TP	S	O	O
4-TP	O	S	O
2,4-DTP	S	S	O
2,4,6-TTP	S	S	S

Dane krystalograficzne dla zbadanych struktur krystalicznych tiopochodnych prominalu wymienionych w schemacie 1. przedstawiono w tabeli 1. Z przeprowadzonej analizy wpływu tiopodstawników wynika, że różnice w geometrii cząsteczek i występowanie odmiennych systemów wiązań wodorowych w badanych strukturach można skorelować z typem tiopodstawienia.

B-16

Tabela 1. Dane krystalograficzne dla tiopochodnych prominalu:

Symbol	2-TP	4-TP	2,4-DTP	2,4,6-TTP
Grupa przestrzenna	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	+P2 ₁ /n
a [Å]	12.9315(3)	11.5609(3)	6.9600(3)	13.8686(2)
b [Å]	7.1804(2)	9.5538(3)	14.9707(7)	7.2346(4)
c [Å]	15.2362(5)	11.7268(3)	13.1556(10)	14.9844(5)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	113.077(1)	101.521(2)	103.454(2)	110.681(1)
γ [°]	90	90	90	90
V [Å³]	1301.52(6)	1269.13(6)	1330.47(13)	1406.56(9)
Z, D_x [g/cm³]	4, 1.339	4, 1.373	4, 1.390	4, 1.390

Literatura

- [1] A. Stasiewicz-Urban, „Synteza siarkowych pochodnych barbituranów, ich właściwości fizykochemiczne oraz reaktywność grup (tio)karbonylowych”, Praca doktorska, Collegium Medicum UJ, Kraków 2007.
- [2] A.A. Dvorkin, S.G. Soboleva, Yu.A. Simonov, S.A. Andronati, T.I. Malinovskii, Dokł. Akad. Nauk. SSSR, **262** (1982) 99.
- [3] H. Takechi, K. Kubo, H. Takahashi, T. Matsumoto, *Acta Cryst. E* **63** (2007) o701.

RENTGENOGRAFICZNE BADANIE (XRD) SKŁADU FAZOWEGO SUPLEMENTÓW DIETY WSPOMAGAJĄCYCH ODCHUDZANIE

Monika Oracz, Waldemar Maniukiewicz

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

Suplementy diety to preparaty będące skoncentrowanym źródłem składników wykazujących efekt odżywczy lub „inny” fizjologiczny. Najczęściej w postaci takich preparatów sprzedawane są witaminy, składniki mineralne oraz inne substancje, w tym wspomagające odchudzanie. W Polsce zainteresowanie stosowaniem suplementów diety w ostatnim czasie bardzo wzrosło. Suplementy diety stanowią obecnie 17% sprzedawanych w Polsce preparatów bez recepty. Ich sprzedaż wykazuje nadal tendencje wzrostową np. według badań przeprowadzonych przez PMR w 2006 rynek suplementów diety w Polsce wyniósł blisko 1 mld złotych, i wykazał wzrost o 33% w stosunku do poprzedniego, rok 2007 przyniósł kolejny wzrost o ok. 25%. Badania TNS OBOP przeprowadzone w maju 2006 roku dowiodły, że co piąty Polak sięga po suplementy diety. Jednym z głównych powodów, dla których Polacy sięgają po suplementy diety jest potrzeba wspomagania odchudzania. Skuteczność takich preparatów jest jednak bardzo często kwestionowana [1,2,3]. Wśród suplementów diety obecnych na rynku polskim mających wspomagać odchudzanie najczęściej jako składnik aktywny występują: L-karnityna, błonnik oraz chitozan.

Jednym z polimerów pochodzenia naturalnego, który wzbudza duże zainteresowanie jest chitozan. Chitozan, za wyjątkiem pewnych grzybów, rzadko występuje w przyrodzie. Otrzymuje się go w procesie deacetylacji chityny, w którym na skutek reakcji hydrolizy następuje wymiana grup acetylowych na aminowe. Według producentów suplementów diety chitozan wspomaga metabolizm wskutek czego możliwe jest obniżenie poziomu cholesterolu i glukozy we krwi.

Do przeprowadzenia analizy wykorzystano 9 dostępnych na rynku suplementów diety preparatów zawierających chitozan. W celu określenia składu fazowego w badanych próbkach wykonano Rentgenowską Analizę Fazową przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego X'PERT MPD firmy PANalytical. Badane próbki wykazują dość znaczne zróżnicowanie składu jakościowego. Z jednej strony zróżnicowana jest postać krystaliczna chitozanu a z drugiej występuje szeroka gama dodatków. Najważniejsze dodatki w badanych preparatach to: witamina C, węglany wapnia i magnezu, tlenek wapnia, stearynian magnezu, celuloza, azotan celulozy, krzemionka, wodorofosforan(V)wapnia.

Literatura

- [1] Matthew D. Gadues; Judith S. Stern. *Journal of the American Dietetic Association*. (2005) **105**, 72-77.
- [2] Fang-Hasuean Liao, Ming-Jer Shieh, Nen-Chung Chang, Yi-Wen Chien *Nutrional Research* (2007). **27**, 146-151.
- [3] S.S. Koide *Nutrional Research*, (1998). **18**, 1091-1101.

BADANIA STRUKTURALNE WYBRANYCH MOLIBDENIANÓW AMIN – ANALIZA PDF

Marcin Oszajca¹, Maciej Grzywa¹, Bartłomiej Gawel¹, Wiesław Łasocha^{1,2}

¹ Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki,
Zespół Strukturalnej Dyfraktometrii Proszowej, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

² Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Wiele materiałów istotnych z technologicznego punktu widzenia w toku krystalizacji nie tworzy monokryształów umożliwiających badania przy użyciu metod opartych na dyfrakcji monokryształów. W badaniach próbek proszkowych można wyróżnić następujące etapy: pomiar, wskaźnikowanie, określanie grupy przestrzennej, rozwiązywanie oraz udokładnianie struktury krystalicznej. Dla wszystkich etapów prac zostały opracowane programy uwzględniające specyfikę pracy z próbkami polikrystalicznymi. Wydawać się mogło iż dyfraktometria proszkowa osiągnęła pełnię swych możliwości. Wkrótce jednakże pojawiły się nowe metody badawcze zarówno na etapie uściślenia jak i rozwiązywania struktur.

Na etapie udokładniania struktury standardową metodą pracy jest metoda Rietvelda. Metoda ta pozwala uzyskać prawidłowe parametry strukturalne poprzez dopasowywanie profilu dyfrakcyjnego obliczonego na bazie modelu struktury do całego zarejestrowanego obrazu dyfrakcyjnego. Innym sposobem udokładniania jest zaproponowana i rozpowszechniana przez grupę prof. S. Billinge z Michigan State University metoda wykorzystująca funkcję PDF (*pair distribution function*). Metoda ta pracuje w przestrzeni rzeczywistej co pozwala na dość intuicyjną interpretację uzyskanych funkcji. W przeciwieństwie do metody Rietvelda metoda PDF analizuje zarówno intensywności pików Braggowskich jak i intensywności promieniowania rozproszonego pomiędzy refleksami Bragga (*diffuse scattering*). Pozwala to na jednoczesną analizę uporządkowania krótkiego i dalekiego zasięgu i co za tym idzie badania lokalnych odchyłeń od średniej struktury określanej przez uporządkowanie dalekiego zasięgu [1].

W pierwszym etapie prac poddaliśmy badaniom strukturalnym tri- i penta-molibdenian p-bromoaniliny. Przy użyciu klasycznych metod dyfraktometrii proszkowej wyznaczono i udokładniono metodą Rietvelda modele struktur obu połączeń. Wyznaczone modele struktur stały się bazą do wygenerowania obrazów dyfrakcyjnych do badań metodami PDF. Wykonano testy działania programów PDFGETX2 [2], PDFFIT2 i PDFGUI [3] opracowanych w MSU, oraz przetestowano szereg ich opcji, głównie możliwości poprawienia stabilności uściślenia przez zastosowanie bloków zmiennych. Wyniki są bardzo obiecujące dla próbek o złożoności ok. 25 atomów w jednst.asym, (dla danych symulowanych o jakości pomiaru synchrotronowego). Badania dla danych rzeczywistych (lampa Mo) są na końcowym etapie opracowań numerycznych i będą tematem dalszych prac.

Literatura

- [1] T. Egami, S. J. L. Billinge, *Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials*, Pergamon Press Elsevier, Oxford England 2003
- [2] X. Qiu, J. W. Thompson, S. J. L. Billinge, *J. Appl. Cryst.*, **37**, (2004) 678–678
- [3] C. L. Farrow, P. Juhás, J. W. Liu, D. Bryndin, E. S. Božin, J. Bloch, Th. Proffen, S. J. L. Billinge, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 335219 (2007)

**CHLORO(PIPERAZYNODITIOKARBOKSYLANO-S,S')-
(TRIFENYLOFOSFINA)NIKIEL(II) SOLWATOWANY
CHLOROFORMEM**

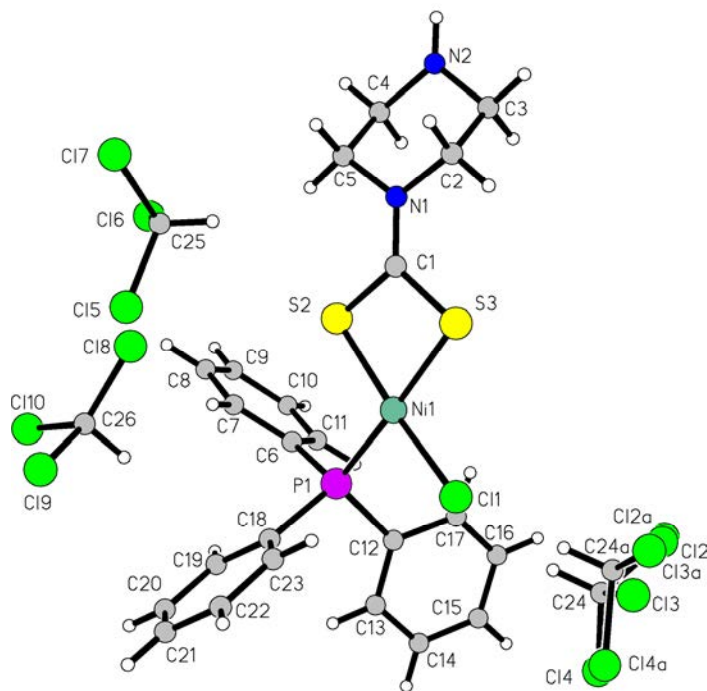
Jarosław Chojnacki, Damian Paliwoda, Anna Kropidłowska i Barbara Becker

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

Ditiokarbaminiany metali są związkami o szerokim spektrum zastosowań i istotnym znaczeniu przemysłowym. Wykorzystuje się je między innymi jako środki ochrony roślin [1] i w procesie wulkanizacji kauczuku [2]. N,N-podstawiona reszta ditiokarbaminianowa jest jednym z częściej stosowanych ligandów S-donorowych.

W ramach badań nad związkami kompleksowymi metali o rdzeniu bogatym w siarkę opisaliśmy ostatnio kilka kompleksów niklu, których centrum ma skład NiClPS_2 [3-5]. Rysunek przedstawia budowę kolejnego zsyntezowanego związku, z atomem Ni, tak jak poprzednio, znajdującym się w płaskim kwadratowym otoczeniu czterech ligandów. Związek jest solwatowany przez dwie cząsteczki rozpuszczalnika (chloroform) użytego w trakcie syntezy.

Solvatację przez chloroform już poprzednio odnotowaliśmy w przypadku $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\}\text{Cl}(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})] \cdot 0.5\text{CHCl}_3$ [3]. Istotnym elementem tamtej struktury były, wywołane obecnością chloroformu, słabe, ale jednak wyraźnie zaznaczające się oddziaływania $\text{Cl}_3\text{C}-\text{H} \cdots \text{S}$. W obecnie badanym kompleksie takich oddziaływań w zasadzie nie ma. Zauważalne są natomiast kontakty $\text{N}-\text{H} \cdots \text{Cl}-\text{Ni}$ oraz $\text{S} \cdots \text{Cl}-\text{C}$. Zwraca także uwagę nieuporządkowanie czasteczek chloroformu.



Rys. 1. Struktura $[\text{NiCl}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}\}(\text{PPh}_3)_3]\cdot 2\text{CHCl}_3$. Współczynnik obsadzenia dla każdej z czterech pozycji CHCl_3 wynosi 0,5.

Literatura

- [1] E.D. Caldas, J. Tressou, P.E. Boon, *Food and Chem. Toxicol.*, **44** (2006), 1562-1571
- [2] J. Travas-Sejdic, J. Jelencic, M. Bravar, Z. Frobe, *Eur. Polym. Journal*, **32** (1996) 1395-1401
- [3] A. Kropidłowska, J. Janczak, J. Gołaszewska i B. Becker, *Acta Cryst.* **E63** (2007) m1947.
- [4] A. Kropidłowska, J. Chojnacki, J. Gołaszewska i B. Becker, *Acta Cryst.* **E63** (2007) m1643.
- [5] A. Kropidłowska, I. Turowska-Tyrk i B. Becker, *Acta Cryst.* **E64** (2008) m748.

SYNTEZA WYBRANYCH BIS(TRICHLOROOCYANÓW) α,ω -DIAMIN ALIFATYCZNYCH I ANALIZA STRUKTUR ICH KRYSZTAŁÓW

Agnieszka Paul i Maciej Kubicki

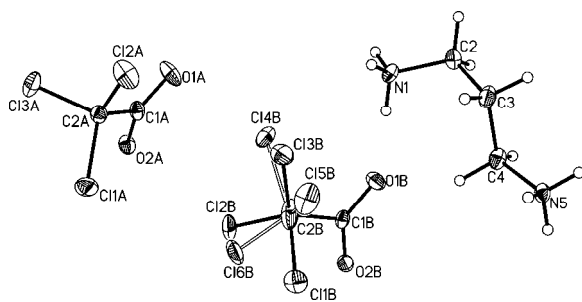
Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań.

Otrzymano serię monokryształów soli kwasu trichlorooctowego i α,ω -diaminoalkanów (2:1) Ogólnie, kryształy soli o parzystej ilości atomów węgla w diaminie były łatwiejsze do otrzymania, a ich struktura łatwiejsza do rozwiązania i udokładnienia.

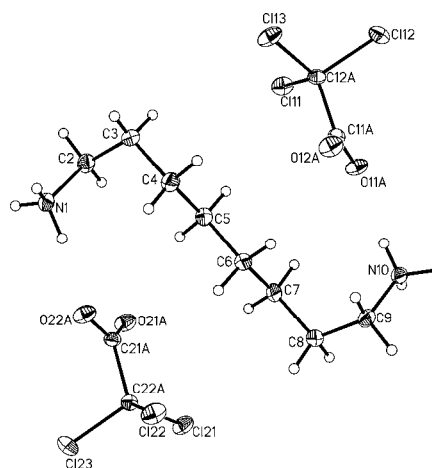
W części kryształów występuje nieporządek w grupie CCl_3 - niektóre atomy chloru zajmują dwie alternatywne pozycje; dla bis(trichlorooctanu) 1,7-diaminoheptanu nieporządek pojawia się już na poziomie atomu węgla połączonego z atomami chloru.

Konformacja kationu zmienia się wraz z długością łańcucha węglowego, co spowodowane może być najkorzystniejszą energią sieci i najkorzystniejszym upakowaniem.

Główne oddziaływania to, jak oczekiwano, średniej mocy wiązania wodorowe typu $\text{N-H}\cdots\text{O}$ oraz oddziaływania halogenowe. Więcej wiązań halogenowych obserwuje się w strukturach bardziej nieuporządkowanych, a w bis(trichloro)putrescynie takich oddziaływań wręcz nie ma. W niektórych strukturach obserwuje się wyraźne warstwy oddzielone skierowanymi ku sobie grupami chlorowymi. Analizowanie sieci wiązań wodorowych przy użyciu metody grafów w przypadku dużej liczby tych wiązań jest skomplikowane i często prowadzi do niejasności. Można wskazać, że elementem powtarzającym się we wszystkich strukturach jest pierścień o motywie $\text{R}^2_4(8)$.



Struktura nieuporządkowana (n=3)



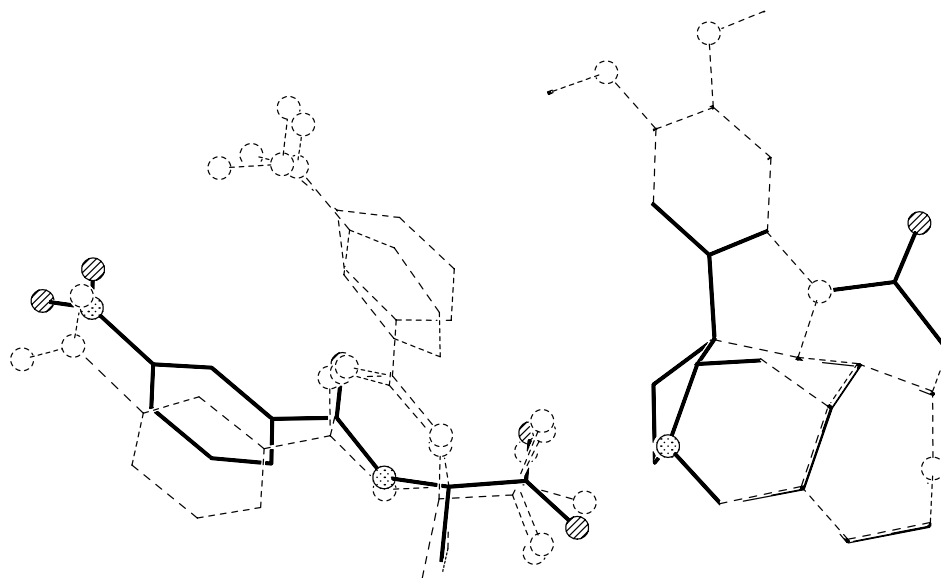
Struktura uporządkowana (n=8)

KWAZIIZOMORFICZNE KRYSZTAŁY SOLI DIASTEREOMERYCZNYCH BRUCYNY

Agata Białońska i Edyta Paul

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

Brucyna jest jednym z najczęściej stosowanych czynników rozdzielających mieszaniny racemicznych kwasów poprzez krystalizację frakcyjną soli diastereomerycznych [1]. Jednak, podczas próby rozdzielu *N*-3-nitrobenzoilo-DL-alaniny [2] otrzymano kryształy mieszane, *N*-3-nitrobenzoilo-(DL)-alaninian brucyny–etanol-woda (1/0,75/1) (**1**). Z roztworu etanolowego (lub metanolowego) zawierającego równomolowe ilości brucyny i *N*-3-nitrobenzoilo-D-alaniny, otrzymano kryształy, *N*-3-nitrobenzoilo-D-alaninian brucyny–etanol-woda (1/0,75/0,75) (**2**) (lub *N*-3-nitrobenzoilo-D-alaninian brucyny–metanol (1/2) (**2a**)). Z roztworu metanolowego zawierającego równomolowe ilości brucyny i *N*-3-nitrobenzoilo-L-alaniny, otrzymano kryształy *N*-3-nitrobenzoilo-L-alaninian brucyny–metanol–woda (1/1,6/0,4) (**3**). Wszystkie powyższe produkty, **1** – **3** należą do układu rombowego (grupa przestrzenna: $P2_12_12_1$), charakteryzują się podobnymi parametrami komórki elementarnej i są względem siebie kwaziizomorficzne. Kationy brucyny tworzą charakterystyczne pofałdowane warstwy, pomiędzy którymi znajdują się aniony i cząsteczki rozpuszczalnika. Deprotonowana grupa karboksylowa anionu jest akceptorem jonowego wiązania wodorowego $N-H^+ \dots O^-$, którego donorem jest protonowany aminowy atom azotu kationu brucyny. Cząsteczki rozpuszczalnika wykazują duży stopień nieuporządkowania w **1**, **2** i **3**.



Literatura

- [1] J. Jaques, A. Collet S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates and Resolution*, Krieger Publishing Company, Malabar, FL, 1991.
- [2] A. J. Zambito, W. L. Peretz, E. E. Howe, *J. Am. Chem. Soc.*, **71** (1949) 2541.

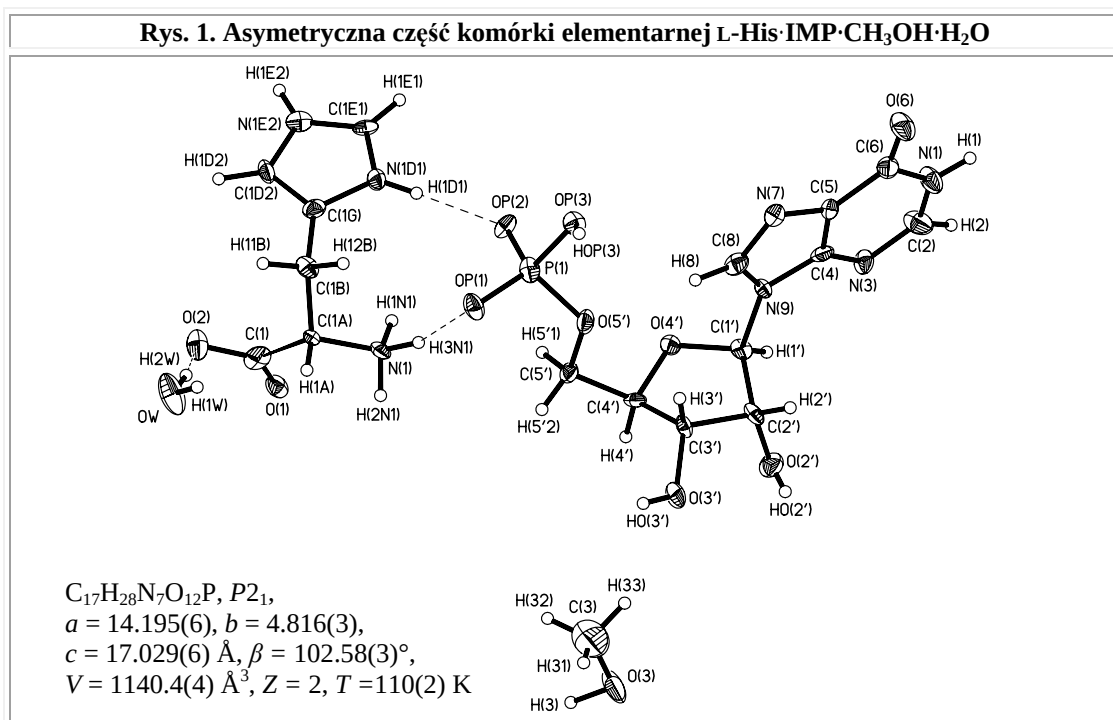
STRUKTURA KOMPLEKSU L-HISTYDyny Z 5'-MONOFOSFORANEM INOZyny

Rafał Petrus, Katarzyna Ślepokura

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

Kompleksy kwasów nukleinowych z białkami biorą udział prawie we wszystkich procesach biochemicznych, odgrywają kluczową rolę w terapii antywirusowej i antynowotworowej. Kryształy L-His·IMP·CH₃OH·H₂O otrzymano w wyniku współkryształizacji soli disodowej 5'-fosforanu inozyny (Na₂IMP) z chlorowodorkiem histydyny (L-His·HCl) w stosunku molowym 1:2, z roztworu MeOH/H₂O (1:4).

Rys. 1. Asymetryczna część komórki elementarnej L-His·IMP·CH₃OH·H₂O



Kryształ zbudowany jest z monoanionów IMP, kationów L-His, cząsteczek wody oraz metanolu. Hipoksantyna zorientowana jest w pozycji *anty* względem pierścienia cukrowego ($\chi = -139.20^\circ$), który z kolei przyjmuje konformację kopertową ³E ($P = 13.6(5)^\circ$, $\tau_m = 33.9(3)^\circ$). Jony IMP i L-His oddziałują ze sobą poprzez podwójne wiązania wodorowe N1–H3N1...OP1 oraz N1D1–H1D1...OP2 (Rys. 1). Każdy kation L-His tworzy też wiązanie N1E2–H1E2...N7 z innym anionem IMP. Strukturę dodatkowo stabilizują oddziaływania wodorowe typu IMP...IMP oraz L-His...L-His. Oddziaływania w kryształach zostaną porównane z oddziaływaniami obserwowanymi w innych kompleksach nukleotydów z aminokwasami [1, 2, 3].

Literatura

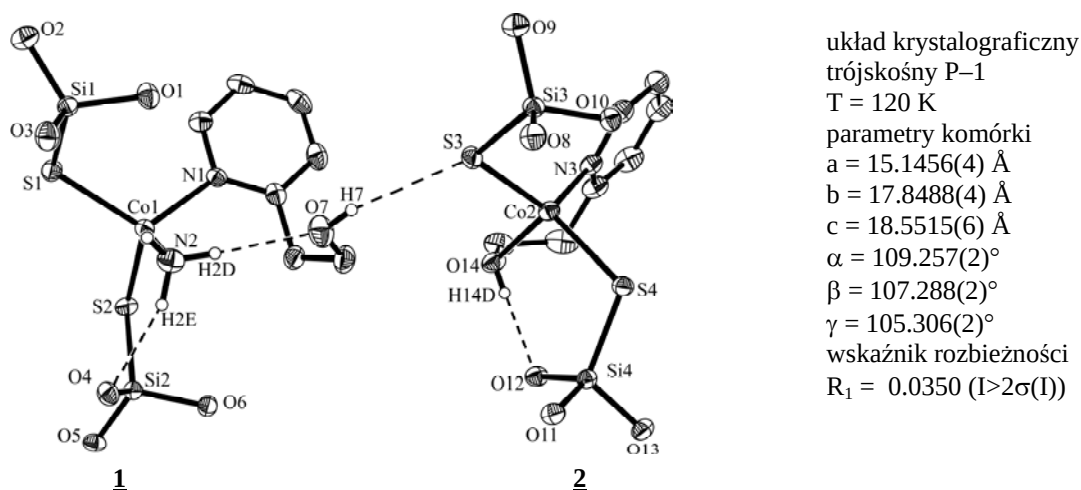
- [1] Ishida T., Doi M., Inoune M., *Nucleic Acids Res.* (1988), 16 (13), 6175-6190.
- [2] Ishida T., Iyo H., Ueda H., Doi M., Inoune M., Nishimura S., Kitamura K., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1* (1991), 1847.
- [3] Mukhopadhyay B.P., Ghosh S., Banerjee A., *J. Chem. Cryst.* (1995), 25, 477.

KRYSZTAŁ MIESZANY ZWIĄZKÓW [Co{SSi(OBu^t)₃}₂(C₇H₉NO)(NH₃)] ORAZ [Co{SSi(OBu^t)₃}₂(C₇H₉NO)]

Agnieszka Pladzyk, Anna Dołęga, Katarzyna Baranowska

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

Celem prowadzonych badań jest otrzymanie biomimetycznych kompleksów modelujących miejsca wiązania metali w wybranych metaloproteinach. W wyniku reakcji [Co{μ-SSi(OBu^t)₃}₂{SSi(OBu^t)₃}(NH₃)]₂ z 2-(2-hydroksyetylo)pirydyną otrzymano kryształy mieszane dwóch cząsteczkowych kompleksów kobaltu(II) [Co{SSi(OBu^t)₃}₂(C₇H₉NO)(NH₃)] **1** i [Co{SSi(OBu^t)₃}₂(C₇H₉NO)] **2**. W związku **1** 2-(2-hydroksyetylo)pirydyna jest ligandem jednodonorowym, a dodatkowym ligandem na atomie Co^{II} jest cząsteczka amoniaku, zaś w związku **2** 2-(2-hydroksyetylo)pirydyna pełni rolę liganda chelatującego. W obu kompleksach atom kobaltu występuje na tym samym stopniu utlenienia i posiada tę samą walencyjność, ale tworzy różne centra koordynacji: związek **1** posiada rdzeń CoN₂S₂, a związek **2** CoNOS₂.

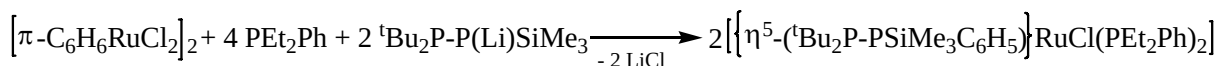


CHEMIA ZWIĄZKÓW FOSFANOFOSFINIDENOWYCH. KOMPLEKS RU(II)-BADANIA STRUKTURALNE

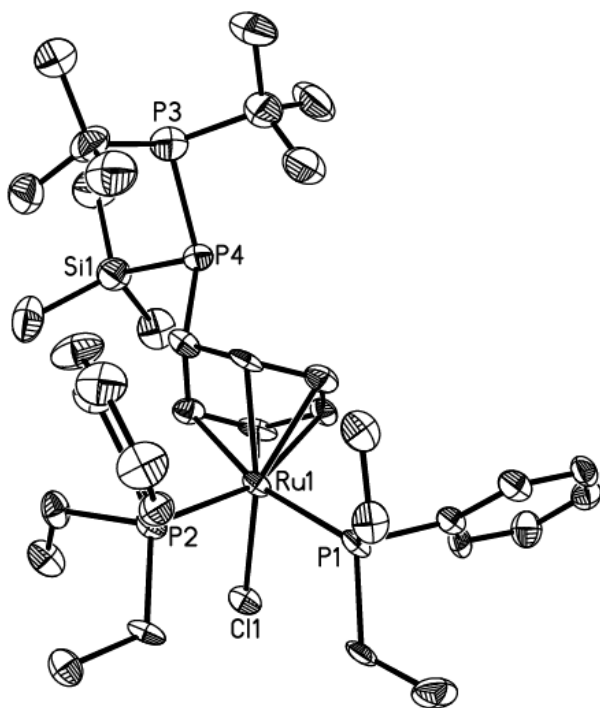
Łukasz Ponikiewski, J. Pikies

*Politechnika Gdańska, Katedra Chemii Nieorganicznej, ul. G. Narutowicza 11/12,
80-952 Gdańsk; email: lukas_ponikiewski@vp.pl*

Od kilku lat zespół prof. Pikies prowadzi badania nad syntezą i reaktywnością soli litowych difosfanów. Do tej pory udało się zsyntezować i zbadać, zarówno chemicznie, jak i krystalograficznie szereg nowych soli litowych difosfanów [1]. Dla nowo otrzymanych związków badano ich reaktywność w reakcji z solami metali, tj. Ni, Pd [2], Pt [3], Zr [4], Ti [5]. Prezentowany kompleks jest pierwszym związkiem rutenu z liganden fosfanofosfinidenowym. Otrzymano go w reakcji:



Uzyskany związek krystalizuje w postaci bezbarwnych kryształów w układzie jednoskośnym, grupie przestrzennej $P2_1/c$. Parametry komórki: $a = 18.054(4)$, $b = 13.800(3)$, $c = 19.238(4)\text{\AA}$, $\beta = 93.94(3)^\circ$.



Centralny atom rutenu otoczony jest przez dwa atomy fosforu pochodzące z dwóch cząsteczek dietylofenylofosfiny oraz atom chloru. Dodatkowo do atomu metalu przyłączony jest wiązaniem π -cykloheksadien. Nowością w tym przypadku jest powstanie wiązania pomiędzy węglem z układu pierścieniowego a atomem fosforu z ugrupowania $\text{}^t\text{Bu}_2\text{P-PSiMe}_3$.

Rys.1. Struktura $[\{\eta^5\text{-}(\text{}^t\text{Bu}_2\text{P-PSiMe}_3\text{C}_6\text{H}_5)\}\text{RuCl}(\text{PEt}_2\text{Ph})_2]$ (elipsoidy 50%, na rysunku pominięto atomy wodoru).

Literatura

- [1] Domanska-Babul W., Baranowska K., Grubba R., Matern E., Pikies J., Polyhedron, (2007) 26 (18) 5491-5496;
- [2] Baum E., Matern E., Robaszkiewicz A., Pikies J., Z. Anorg. Allg. Chem., 632, (2006) 1073-1077;
- [3] Domanska-Babul W., Chojnacki J., Matern E., Pikies J., J. Organomet. Chem., (2007) 3640-3648;
- [4] Pikies J., Baum E., Matern E., Chojnacki J., Grubba R., Herman A., Robaszkiewicz A., Chem. Commun., (2004) 2478-2479;
- [5] Baum E., Matern E., Pikies J., Robaszkiewicz A., Z. Anorg. Allg. Chem., 630 (2004) 1090-1095

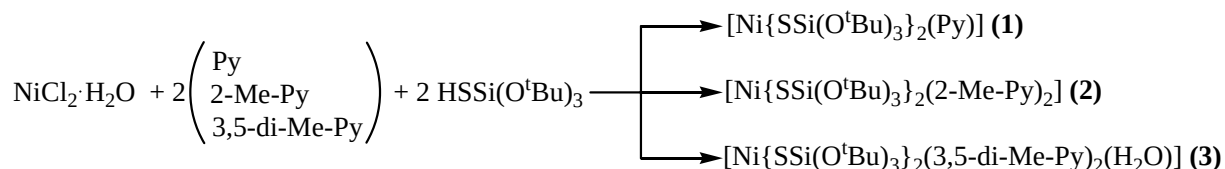
TRI-*TERT*-BUTOKSYSILANOTIOLANOWE KOMPLEKSY NIKLU(II) Z LIGANDAMI PIRYDYNOWYMI. BADANIA STRUKTURALNE

Łukasz Ponikiewski, Wiesław Wojnowski

*Politechnika Gdańska, Katedra Chemii Nieorganicznej,
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, email: lukas_ponikiewski@vp.pl*

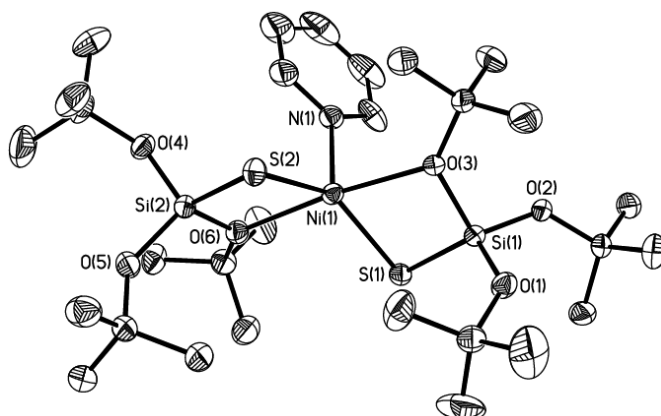
Od wielu lat w Katedrze Chemii Nieorganicznej w zespole profesora Wojnowskiego prowadzone są badania nad chemią związków krzemosiarkowych [1, 2]. Przedstawione poniżej wyniki uzupełniają wiedzę na temat reakcji tri-*tert*-butoksylsilanotiolu z metalami przejściowymi a uzyskane kompleksy są pierwszymi silanotiolanami niklu(II).

Przedstawione poniżej związki kompleksowe otrzymano w reakcji:



Przeprowadzone badania chemiczne i krystalograficzne pozwoliły zbadać wpływ i położenie grup metylowych w cząsteczce pirydyny na geometrie koordynacyjną atomu

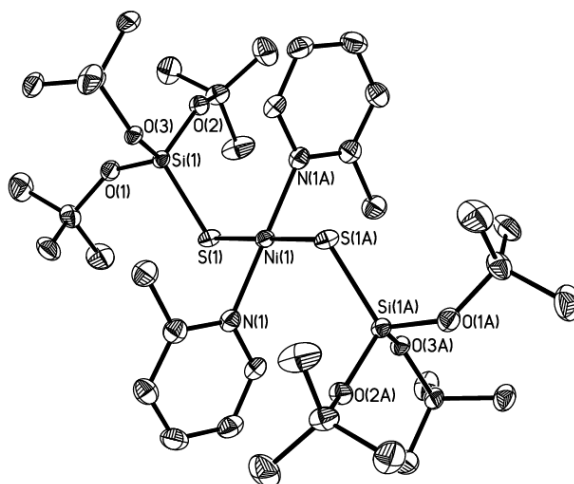
centralnego w prezentowanych związkach. W otrzymanych trzech kompleksach rdzeń cząsteczki ma inną budowę: NiNO_2S_2 **(1)**, NiN_2S_2 **(2)**, NiN_2OS_2 **(3)**.



Rys.1. Struktura $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2(\text{Py})]$ (elipsoidy 50%, na rysunku pominięto atomy wodoru).

W przypadku pierwszego związku atom niklu koordynowany jest przez jeden atom azotu pochodzący z cząsteczki pirydyny oraz dwa atomy siarki z ugrupowań silanotiolanowych. Sferę koordynacyjną niklu uzupełniają dwa atomy tlenu pochodzące z grup *tert*-butoksyłowych. W kompleksie tym ligand tri-*tert*-butoksylsilanotiolanowy zachowuje się jak ligand chelatowy. Związek **(1)** krystalizuje w postaci fioletowych kryształów w układzie tetragonalnym, w grupie przestrzennej I4. Parametry komórki: $a = b = 29.8403(4)$, $c = 8.8287(2)$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

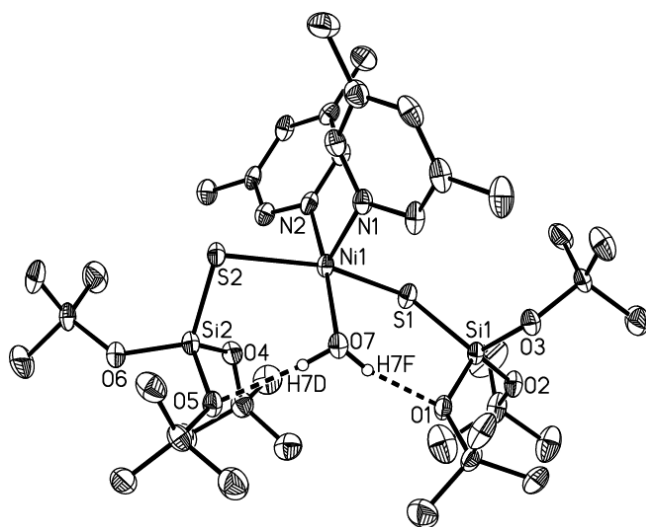
Kolejny kompleks, w tym przypadku z 2-metylo-pirydyną, ma budowę płaską kwadratową. Atom niklu koordynowany jest przez dwa atomy azotu z ugrupowań pirydynowych i dwa atomy siarki pochodzące z grup tri-*tert*-butoksylanotiolanowych. Fioletowe kryształy (**2**) krystalizują w układzie trójskośnym, grupie przestrzennej $P\bar{1}$ o parametrach komórki: $a = 9.1340(9)$, $b = 9.4596(9)$, $c = 14.6500(13)$, $\alpha = 77.398(8)$, $\beta = 75.775(9)$, $\gamma = 62.361(10)$.



Rys. 2. Struktura $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2(2\text{-Me-Py})_2]$ (elipsoidy 50%, na rysunku pominięto atomy wodoru).

Ostatnim związkiem kompleksowym jest związek otrzymany w reakcji z 3,5-di-Me-Pirydyną. Atom niklu jest tutaj otoczony przez dwa atomy azotu pochodzące z ugrupowań pirydynowych i dwa atomy siarki z ugrupowań tiolanowych. W sferze koordynacyjnej niklu znajduje się również atom tlenu pochodzący z wbudowanej w strukturę cząsteczki wody. Tworzy ona wiązania wodorowe z tlenami z grup *tert*-butoksyłowych, w wyniku czego stabilizuje to również cała strukturę. Związek (**3**)

krystalizuje w układzie rombowym, w grupie przestrzennej $Pbca$ o parametrach komórki: $a = 16.136(3)$, $b = 20.538(4)$, $c = 31.615(6)$, $\alpha = \beta = \gamma = 90$.



Rys. 3. Struktura $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2(3,5\text{-di-Me-Py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (elipsoidy 50%, na rysunku przedstawiono tylko atomy wodoru dla cząsteczki wody, pozostałe pominięto).

Badania finansowane przez Komitet Badan Naukowych z grantu nr3T09A12028.

Literatura

- [1] W. Wojnowski, M. Wojnowski, K. Peters, E. M. Peters, H. G. von Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem., 530 (1985) 79
- [2] W. Wojnowski, K. Peters, E. M. Peters, H. G. von Schnering, Z. Kristallogr. 174 (1986) 297

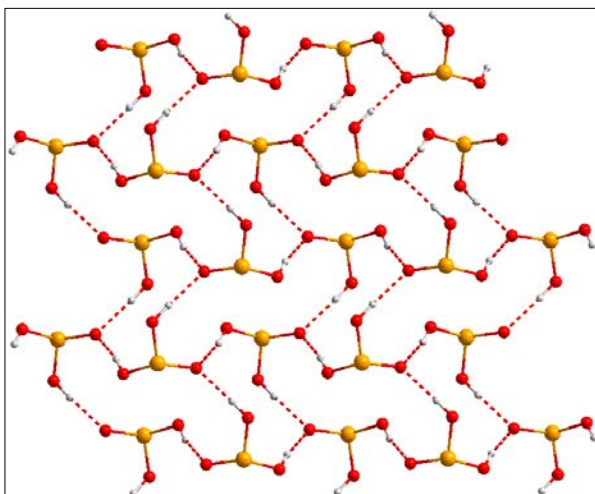
STRUKTURA KRystaliczna I Sieci Wiązań Wodorowych Fosfonopochodnych Kwasu Benzoesowego

Grzegorz Próchniak¹, V. Videnova-Adrabińska¹, J. Zoń¹, M. Daszkiewicz²,
A. Pietraszko²

¹ Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

² Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław

Organiczno-nieorganiczne związki hybrydowe stanowią potencjalne materiały przydatne w katalizie, technikach separacyjnych, do przenoszenia gazów lub leków. W swojej istocie są one polimerami koordynacyjnymi, w których ligandy organiczne służą jako łączniki pomiędzy centrami metalicznymi. Racjonalne projektowanie sieci koordynacyjnych (MOF) wymaga uwzględnienia zarówno preferencji koordynacyjnych jonu metalu, jak i interaktywnej informacji zakodowanej w ligandzie. [1] Z tego powodu zapotrzebowanie na nowe ligandy rośnie. Pomimo, że fosfonowe i sulfonowe odpowiedniki kwasów karboksylowych coraz częściej są używane jako ligandy organiczne, struktura samych kwasów najczęściej jest nieznana. Poniżej przedstawimy strukturę krystaliczną i przeanalizujemy organizację cząsteczkową kwasu 3-fosfonobenzoesowego **1**, $C2/c$ oraz 4-fosfonobenzoesowego **2**, $P2_1/c$. Cząsteczki kwasu w obu kryształach są zorganizowane w warstwach przy pomocy dwóch różnych wiązań wodorowych utworzonych pomiędzy grupami fosfonowymi (patrz Rys. poniżej). Relacje pomiędzy pierścieniami aromatycznymi ułożonymi po obu stronach warstwy są podporządkowane wymogom symetrycznym dwuwymiarowej sieci wiązań wodorowych. Grupy karboksylowe w pozycji 3-, lub 4- służą do połączenia sąsiednich warstw w trójwymiarową sieć supramolekularną. Upakowanie w obu kryształach generuje regiony hydrofobowe, utworzone z dwóch różnie zorientowanych stosów aromatycznych.



Literatura

- [1] (a) S.R. Batten, R. Robson; Interpenetrating Nets: Ordered, Periodic Entanglement; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, **37**, 1460 – 1494; (b) G. Fearey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange; Crystallized Frameworks with Giant Pores: Are There Limits to the Possible?; *Acc. Chem. Res.* 2005, **38**, 217-225

STRUKTURA KRystaliczna KOMPLEKSÓW KWASU 3-SULFOBENZOWEGO Z WYBRANYMI JONAMI METALI

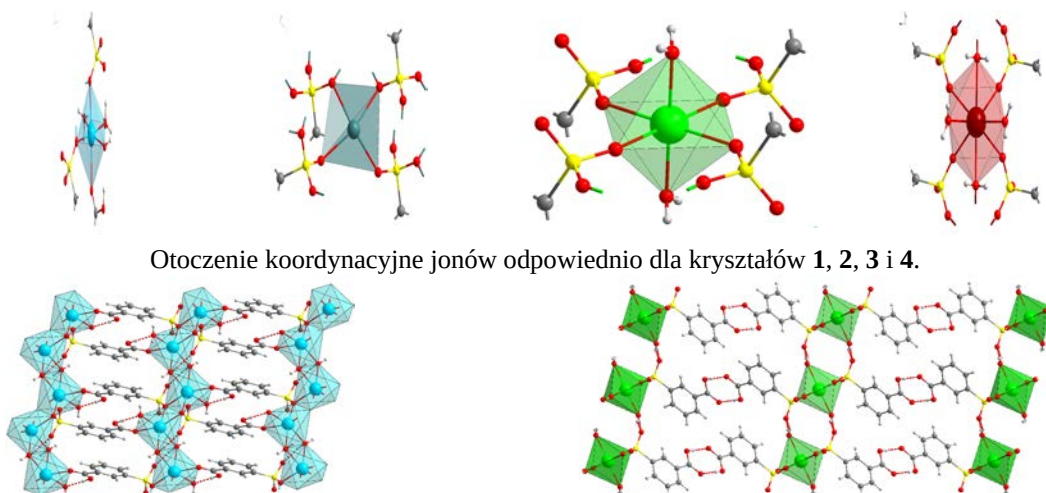
Grzegorz Próchniak¹, V. Videnova-Adrabińska¹, M. Daszkiewicz²,
A. Pietraszko²

¹ Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

² Instytut Niskich temperatur i Badań Strukturalnych, PAN, Wrocław

Poszukiwanie nowych materiałów o zadanych właściwościach jest jednym z podstawowych kierunków rozwoju technologii i nauki. Potencjalną drogą do uzyskania materiałów krystalicznych o pożądanых właściwościach jest umiejętność zaprojektowania kryształu. [1] Do osiągnięcia dobrej kontroli nad strukturą konieczne jest zbadanie i uszeregowanie możliwych form upakowania w sieciach krystalicznych, zdolności koordynujących ligandów, preferencji koordynacyjnych jonów metali oraz geometria tworzonych drugorzędowych jednostek budowlanych (SBU's) [2]. Prezentujemy tutaj struktury krystaliczne kwasu 3-sulfobenzoesowego z wybranymi jonami metali.

Następujące kryształy uzyskano metodą zbliżoną do metody hydrotermalnej: 1-karboksybenzeno-3-sulfonian sodu $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **1**, *P*-1, 1-karboksybenzeno-3-sulfonian srebra (I) **2**, *C2/c*, 1-karboksybenzeno-3-sulfonian wapnia $\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ **3**, *C2/c*, 1-karboksybenzeno-3-sulfonian strontu $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **4**, *Pccn*. Centra metaliczne dla kryształów **3** i **4** znajdują się w pozycji szczególnej, podczas gdy monododatnie jony w strukturach **1** i **2** znajdują się w pozycji ogólnej. Obserwowana geometria koordynacyjna jonu metalu w badanych strukturach jest różna: tetraedr w **2**, oktaedr w **1** i **3** oraz antypryzma w **4**. W kryształach **2**, **3** i **4** jednostki koordynacyjne są utworzone wykorzystując tylko grupy sulfonowe w roli liganda, natomiast w kryształach **1** w jednostce partycypują również grupy karboksylowe, co ma istotny wpływ na dalsze upakowania tych jednostek.



Otoczenie koordynacyjne jonów odpowiednio dla kryształów **1**, **2**, **3** i **4**.



Uporządkowanie jednostek SBU w kryształach **1** (po lewej) oraz dla kryształów **2**, **3** i **4** (po prawej).

Literatura

- [1] M.J. Zaworotko; Molecules to Crystals, Crystals to Molecules... and Back Again?; *CrystGrowth&Des.*; 2007, **7**, 1 4-9
- [2] M. Eddaoudi, D.B. Moler, H. Li, B. Chen, T.M. Reineke, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi; Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks; *Acc. Chem. Res.* 2001, **34**, 319-330

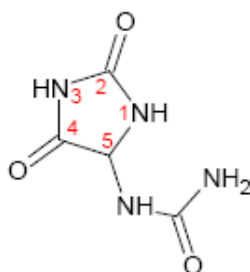
STRUKTURA I BADANIA SPEKTROSKOPOWE PRODUKTU STAŁEGO OTRZYMANEGO Z UKŁADU [Cu(II)-ALANTOINA-DMSO]

Mariola Puszyńska-Tuszkán¹, Marek Daszkiewicz², Maria Cieślak-Golonka¹

¹ Zakład Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej, Politechnika Wrocławska,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

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

Alantoina, 5-ureidohydantoina, $C_4H_6N_4O_3$, jest heterocykliczną pochodną mocznika należąca do grupy związków zwanych ureidami [1]. Jest związkiem naturalnym o znaczeniu farmakologicznym; środkiem stosowanym w leczeniu ran i owrzodzeń [2].

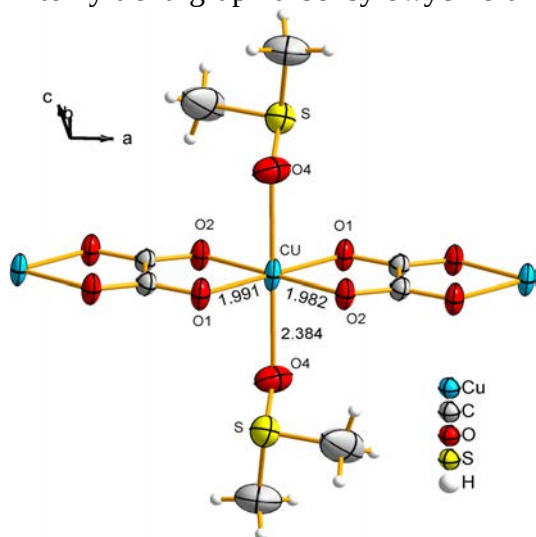


Celem pracy była synteza oraz charakterystyka stałych produktów otrzymanych z układu [Cu(II)-alantoina-DMSO], ponieważ brak jest w literaturze danych na temat zdolności koordynacyjnych alantoiny, jak również charakterystyki jej jako liganda.

W niniejszej pracy zbadano strukturę monokryształu wyizolowanego z roztworu liganda i $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ w DMSO. Jak się okazało w warunkach eksperymentu alantoina uległa dekompozycji dając w efekcie jon szczawianowy, który utworzył kompleks z jonami miedzi o wzorze $[Cu(COO)_2(DMSO)_2]$.

Prezentowany kompleks Cu(II) krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupie przestrzennej $P2_1/c$, $a=5,1785(7)$ Å, $b=13,6311(18)$ Å i $c=8,5386(12)$ Å, $\beta=107,54(2)$. Atomy tlenu grup karboksylowych oraz atomy tlenu grup karboksylowych sąsiedniego kompleksu tworzą płaskie (kwadratowe)

otoczenie centralnego jonu miedzi(II). Sfera koordynacyjna Cu(II) ma kształt wydłużonego oktaedru, gdzie w pozycjach aksjalnych znajdują się atomy tlenu pochodzące od DMSO.



Jeden z autorów (MD) pragnie wyrazić wdzięczność Fundacji na rzecz Nauki Polskiej za przyznanie stypendium programu START.

Literatura

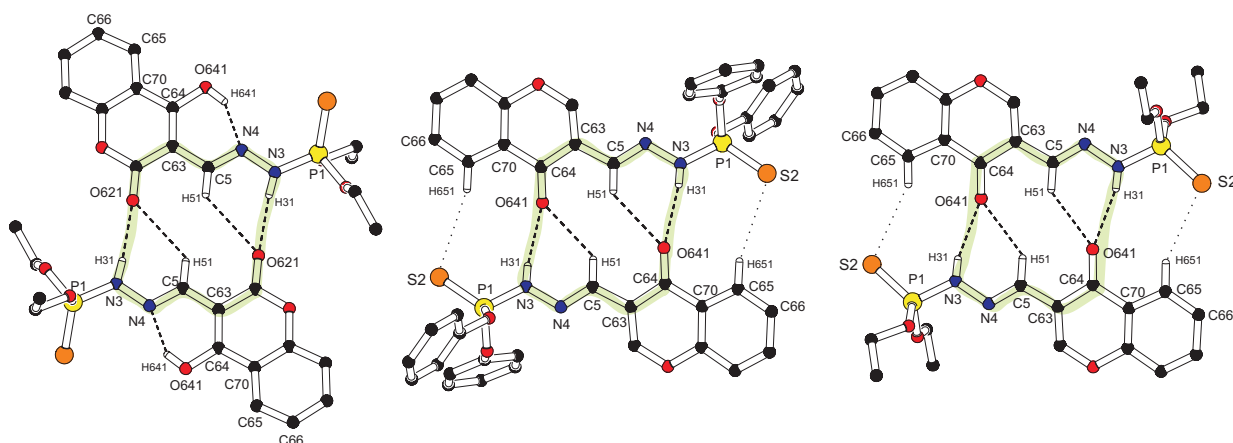
- [1] An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals (2001);
- [2] V. Shevstopolov, P. Guskov, et. al., Biology Bulletin, 33, (2006), 437-440;

CENTROSYMMETRIC BIFURCATED HYDROGEN BONDS IN CHROMONE DERIVATIVE CRYSTAL STRUCTURES

Agnieszka J. Rybarczyk-Pirek, Sławomir J. Grabowski

*Department of Crystallography and Crystal Chemistry, University of Łódź
ul. Pomorska 149/153, 90-236 Łódź*

X-ray research on chromone derivatives revealed existence of similar centrosymmetric dimers in three different crystal structures [1]. The molecules in a single dimer are connected by bifurcated system of N-H...O=C and C-H...O=C hydrogen bonds. In the case of the two crystal structure additional short C-H...S interactions, which seem to support structure of dimer, are observed. Moreover for one compound the system of intermolecular hydrogen bonds is assisted by additional S(6) RAHB of the type O-H...N.



Such a complicated system of interaction turned our attention to the problem of their influence on each other. Further investigation were performed with the help of DFT method and by the use of AIM theory. In particular AIM methods were used for evaluation if the C-H...S interactions could be classified as a non-conventional hydrogen bonds.

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

References

- [1] A. J. Rybarczyk-Pirek, S. J. Grabowski, J. Nawrot-Modranka, *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 9232-9239.

TWO NOVEL 3-AMINOFLAVONE COMPLEXES WITH TRANSITIONAL METAL IONS

**Agnieszka J. Rybarczyk-Pirek¹, Justyn Ochocki², Łukasz Glinka², Arno Pfitzner³
Karolina Warzycha³, Sławomir J. Grabowski¹**

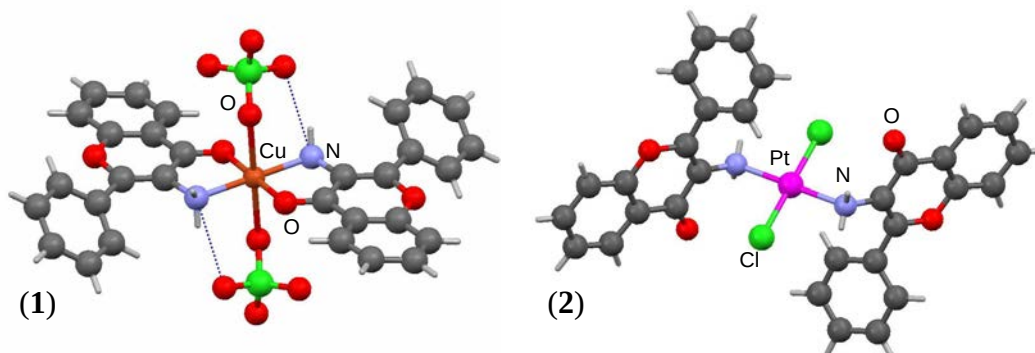
¹*Department of Crystallography and Crystal Chemistry, University of Lodz,
ul. Pomorska 149/153, 90-236 Łódź*

²*Laboratory of Bioinorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy, Medical University of
Lodz, ul. Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź*

³*Institute für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, 93040 Regensburg*

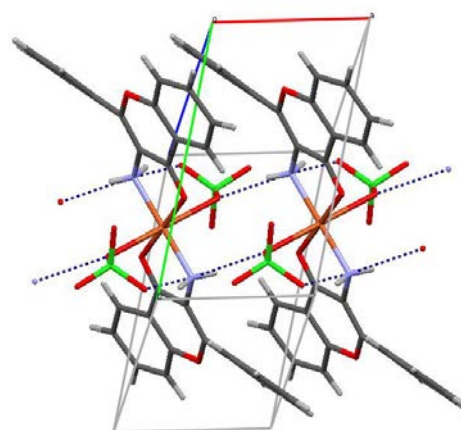
The biological relevance of flavonoids derivatives initiated synthesis of a new class of transition metal complexes of potential antitumor activity [1], in which 3-aminoflavone acts as a ligand molecule.

The X-ray crystallographic studies presented here were undertaken to obtain detailed information about molecular structure, coordination number and geometry of the two new Cu (**1**) and Pt (**2**) complexes. We were interested in potential binding sites of the 3-aminoflavone ligand, in particular whether N atom or O atom or both of them are attached to the metal center.



The both crystal structures are composed of discrete monomers with the central ions located on inversion centres. The Cu(II) cation is six-coordinated. Two 3-aminoflavone ligands occupy equatorial sites and two perchlorate anions are in apical positions, giving rise to a distorted elongated octahedral coordination. The Pt(I) cation is four-coordinated by two 3-aminoflavone ligands and two chloride anions arranged in square plane *trans* geometry.

In both crystal structures intermolecular N-H...O hydrogen bonds, related by inversion centre, link molecules into infinite chains of rings.



Hydrogen bonds in crystal structure (**1**)

References

- [1] E. Zyner, J. Graczyk, J. Ochocki, *Die Pharmazie*, **54** (1999) 945-946.

CRYSTAL STRUCTURE AND WEAK INTERACTIONS IN THE NEW DICATIONIC DERIVATIVE OF DIBENZOTETRAAZA[14]ANNULENE

Lesław Sieroń¹, Dariusz Pawlica², Łukasz Dudek², Julita Eilmes²

¹*Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź,
Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland*

²*Department of Chemistry, Jagiellonian University,
Ingardena 3, 30-060 Kraków, Poland*

We have recently reported preparation and the crystal structure of meso-substituted dibenzotetraaza[14]annulene –based DNA/RNA binding agents [1]. It has been further found that their interaction with DNA, RNA and synthetic polynucleotides depended strongly on the size, rigidity and structure of positively charged substituents attached to macrocyclic moiety [2]. A range of the new derivatives of dibenzotetraaza[14]annulene have been recently prepared as a result of synthetic efforts aiming at *fine tuning* their DNA/RNA binding properties.

Here we report on the crystal structure of 7,16-bis[3-(trimethylammonio)-propyl]-5,14-dihydrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecine dibromide methanol solvate.

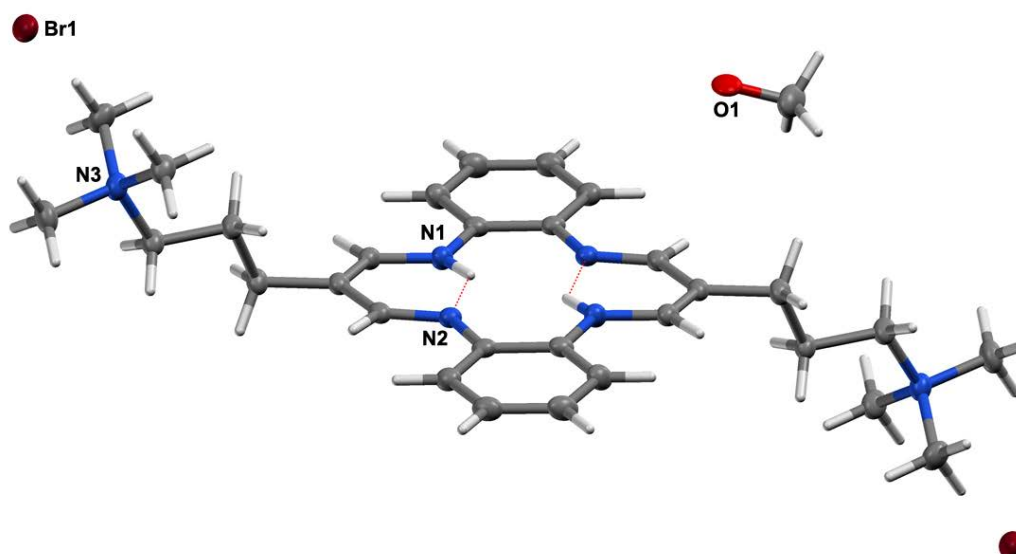


Fig. 1. A molecular view of the title compound at 90 K. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

Bibliography

- [1] D. Pawlica, M. Radic Stojkovic, L. Sieroń, I. Piantanida, J. Eilmes, *Tetrahedron* **62** (2006) 9156-9165.
- [2] M. Radić-Stojković, I. Piantanida, M. Kralj, M. Marjanović, M. Žinić, D. Pawlica, J. Eilmes, *Bioorg. Med. Chem.* **15** (2007) 1795-1801.

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF NEW POLYMERIC 2,4-DICHLOROPHENOXYACETE CALCIUM(II) AND COBALT(II) COMPLEXES

Lesław Sieroń, Joanna Kobyłecka and Anna Turek

*Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź,
Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland*

As phenoxyalkanoic acids show a considerable biological activity, their biochemical 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, was 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). It is a biologically active component of about 30 pesticides registered for distribution in Poland.

The present work is a part of our study on the properties of metal complexes with herbicides of phenoxyalkanoic group and on the herbicide-soil-plants interaction.

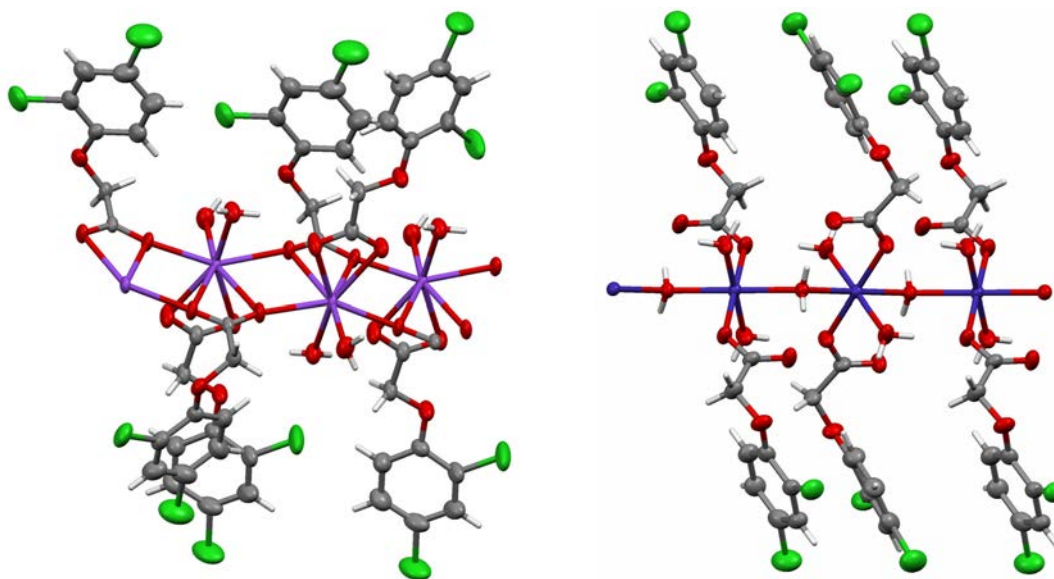


Fig. 1. Structure of the polymeric chain in 2,4-D complexes with Ca(II) and Co(II), respectively.

*This work was financially supported by the State Committee for Scientific Research
(Grant No T09B 141 28)*

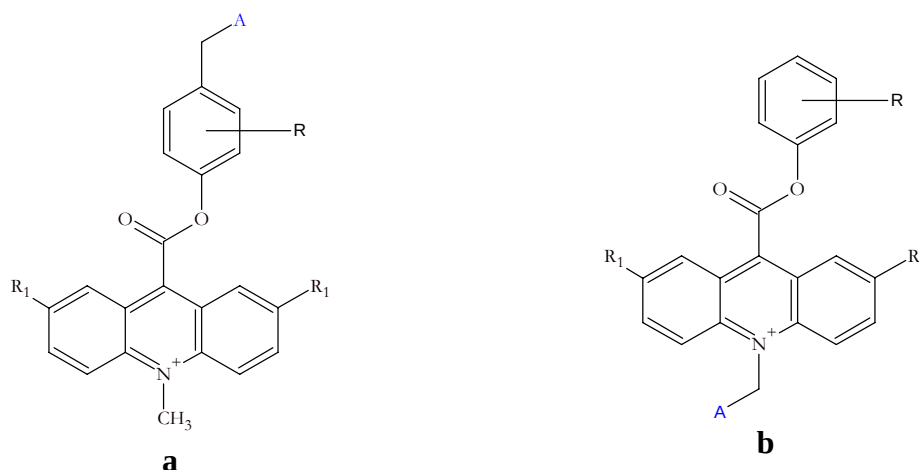
STRUKTURALNE ZAGADKI POCHODNYCH ESTRÓW FENYLOWYCH KWASU 9-KARBOKSYLO-10-METYLOAKRYDYNIOWEGO

Artur Sikorski, Karol Krzymiński, Jerzy Błażejowski

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, ul. J. Sobieskiego 18, 80-952 Gdańsk

Estry fenyłowe kwasu 9-karboksylo-10-metyloakrydyniowego są znanymi chemiluminogenami i stąd interesującymi obiektami badań ukierunkowanych na potencjalne zastosowania [1]. Cechuje je kilkuprocentowa wydajność kwantowa chemiluminescencji, metody analityczne, w których są one wykorzystywane charakteryzują się wysoką czułością a w procesie znakowania makromolekuły istnieje niewielkie ryzyko pozbawienia jej specyficznych, biologicznych właściwości [2,3]. Jeśli użyć je jako fragmenty znaczników chemiluminescencyjnych, mogą służyć do wykrywania i ilościowego oznaczania substancji reagujących ze znacznikiem – w tym makromolekuł występujących w materii ożywionej.

W diagnostyce molekularnej zastosowanie mają dwa rodzaje estrów fenyłowych kwasu 9-karboksyloakrydyniowego (rysunek 1) [4,5].

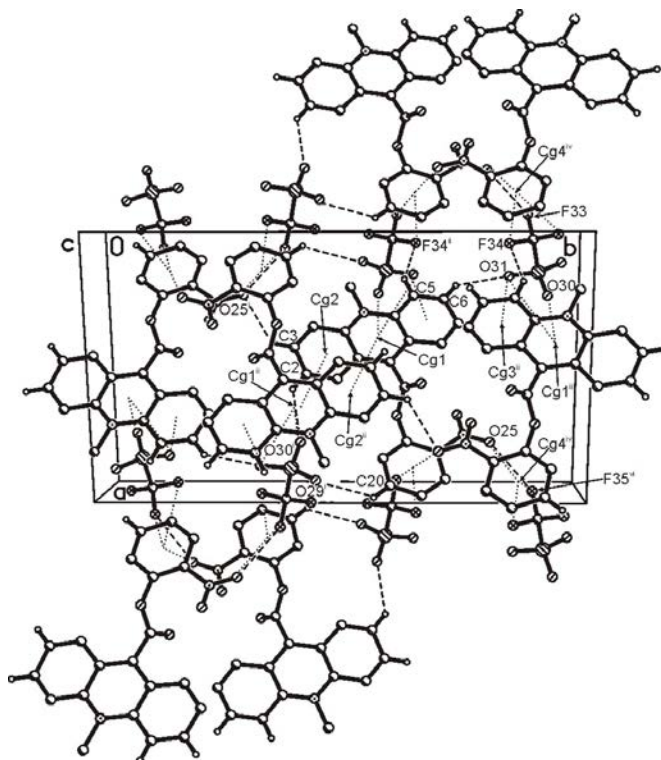


Rysunek 1. Estry fenyłowe kwasów 9-karboksyloakrydyniowych stosowane w immunodiagnostyce [6].

Pierwsze z nich (rysunek 1a) to związki, w których łącznik (A) (tak zwany *linker*) znajduje się we fragmencie znacznika uwalnianym w procesie jego utlenienia. Druga grupa (rysunek 1b) to znaczniki zawierające łącznik (A) we fragmencie chemiluminogenym pozostającym, po utlenieniu, w cząsteczce emitującej promieniowanie.

Obie grupy połączeń mają nieco inne właściwości i znajdują różne zastosowania. Wykorzystywano je, między innymi, do znakowania immunoglobuliny G [6], estradiolu [7], tyroksyny [8], progesteronu [9], czy tyrotropiny [10]. Możliwości stosowania tego typu połączeń w diagnostyce molekularnej są ogromne i do tej pory nie do końca poznane.

W prezentacji przedstawiona zostanie struktura oraz analiza oddziaływań międzycząteczkowych występujących w sieciach krystalicznych trifluorometano-sulfonianach estrów fenylowych kwasu 9-karboksylo-10-metylo-akrydynowego (rysunek 2). Podjęta zostanie również próba powiązania cech strukturalnych z trwałością i podatnością na procesy utleniania wykorzystując – uzyskane w drodze obliczeń – dane dotyczące gęstości elektronowej oraz populacji orbitali LUMO w miejscach zaangażowanych bezpośrednio w procesy utleniania w jakich połączenia te uczestniczą, gdy generowana jest chemiluminescencja.



Rysunek 2. Oddziaływania międzycząteczkowe w sieci krystalicznej trifluorometano-sulfonianu 9-(2-nitrofenoksykarbonylo)-10-metyloakrydynowego [11].

Praca finansowana w ramach grantu Nr. N204 123 32/3143,
kontrakt Nr. 3143/H03/2007/32

Literatura

- [1] G. Zomer, J.F.C. Stavenuiter, R.H. Van der Berg i E. H. Jansen, *Prakt. Spectrosc.*, 12, 505 (1991).
- [2] W. W. Steward, *Nature*, 17, 292 (1981).
- [3] A. Adamczyk, Y. Chen, P.G. Mattingly, J.A. Moore i K. Shreder, *Tetrahedron*, 55, 10899 (1999).
- [4] N. Sato, H. Mochizuki, K. Hiroshi i T. Kanamori, *Eur. Pat. Appl.*, 0609885 A1, Int. Cl.:C07D 219/04, *Bull* 94/32, Mochida Pharmaceutical Co. Ltd., 1994.
- [5] L.J. Arnold i N.Ch. Nelson, *Eur Pat. Appl.*, 0312 248A2, 1989.
- [6] L. Weeks, L. Beheshti, F. McCapra, A.K. Campbell i J.S. Woodhead, *Clin. Chem.*, 29, 1474 (1983).
- [7] S.C. Chang, C.K.Klukas, S.J. Law i Ch.A. Vitkuskas, *Eur. Pat. Appl.*, 0361 817 A2, Int. Cl.: C07D 219/04, *Bull*. 90/14, (1989).
- [8] M.L. Strugges, I. Weeks, C.N. Mpoko, I. Laing i J.S. Woodhead, *Clin. Chem.*, 33, 532 (1986).
- [9] A.P. Richardson, J.B. Kim, G.J. Barnard, W.P. Collins i F. McCapra, *Clin. Chem.*, 31, 1664 (1985).
- [10] I. Weeks, J.M. Strugges, K. Siddle, M.K. Jones i J.S. Woodhead, *Clin. Endocrinol.*, 20, 489 (1984).
- [11] A. Sikorski, A. Niziołek, K. Krzyminiński, T. Lis i J. Błazejowski, *Acta Cryst.*, E64, o372 (2008).

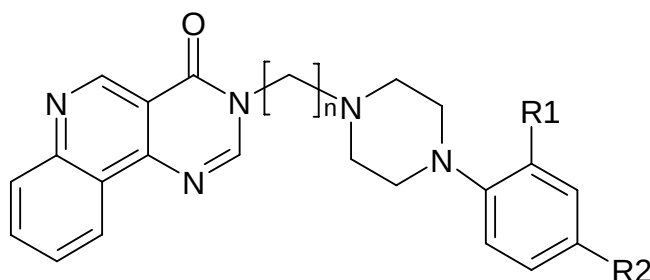
STRUKTURA POCHODNYCH ARYLOPIPERAZYN

Małgorzata Szczesio

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

Wiele pochodnych arylopiperazyn wykazuje aktywność wobec receptorów serotoninowych: 5-HT_{1a}, 5-HT_{2a} i 5HT₇. Serotonina, która jest aminą biogenną, powoduje zmiany patologiczne powodujące lęki, depresje i psychozy[1,2].

Wykonano rentgenograficzną analizę strukturalną kilku pochodnych arylopiperazyn (wzór poniżej) o zwiększonej aktywności farmakologicznej, otrzymanych przez dr Wiesławę Lewgowd (Zakład Farmacji Szpitalnej Uniwersytetu Medycznego w Łodzi), jako fragment prac nad modyfikacją struktury proponowanych leków poprzez poprawie ich parametrów farmakologicznych.



n	R1	R2	Grupa przestrzenna	Stałe sieciowe			R ₁
2	Cl	H	P-1	7,3735(3) 103,602(4)	11,5149(6) 97,836(4)	13,2238(7) 95,340(4)	3,92
2	OCH ₃	H	P2(1)/c	15,3974(6)	21,8072(9) 98,8170(10)	7,2599(3)	4,55
3	Cl	H	P2(1)/c	18,8951(17)	16,4124(15) 90,486(7)	7,7095(7)	4,86
3	H	OCH ₃	Cc	18,0754(15)	18,0111(15) 101,3140(10)	7,0613(6)	2,44

Praca finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (projekt nr N405165633).

Literatura

- [1] P.B. Hedlund, J.G. Sutcliffe; Trends Pharmacol. Sci. 25,481 (2004)
- [2] A. Stańczak, W. Lewgowd, W. Pakulska; Pharmazie 53,156 (1998)

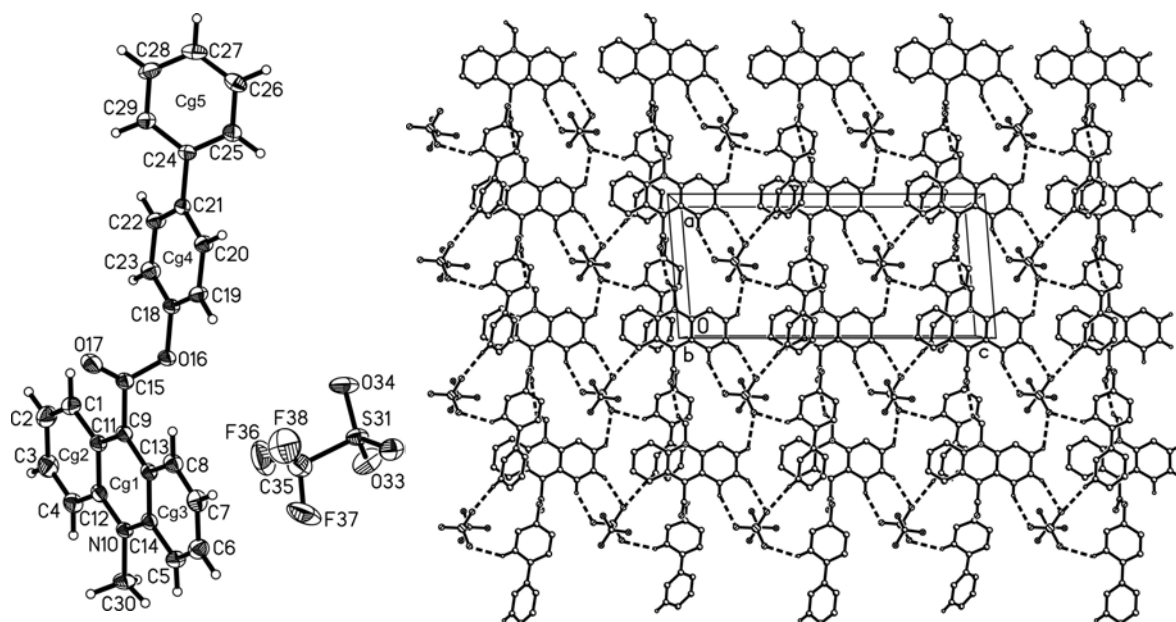
STRUKTURA KRYSTALICZNA TRIFLUOROMETANOSULFONIANU 9-[(BIFENYL-4-OKSY) KARBONYLO]-10-METYLOAKRYDYNIOWEGO

Damian Trzybiński, Karol Krzymiński, Artur Sikorski, Jerzy Błażejowski

Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Sobieskiego 18, 80-952 Gdańsk

Estry akrydyniowe zasługują na szczególną uwagę w kontekście diagnostyki medycznej. Jest to związane ze zdolnością tej grupy połączeń do emisji światła – chemiluminescencji [1]. W obecności peroksydazy i nadtlenku wodoru, pochodne te są efektywnie utleniane do N-alkiloakrydonu [2]. Wydajność kwantowa procesu jest duża, co sprawia, że metoda znajduje obecnie wiele zastosowań, między innymi do wykrywania analitów, takich jak: antygeny, białka, przeciwciała, kwasy nukleinowe oraz oligonukleotydy, a także do wykrywania peroksydazy oraz nadtlenku wodoru [1]. Wytworzona ilość światła jest bezpośrednio uzależniona od ilości analitu [3].

W niniejszym komunikacie przedstawiona zostanie struktura krystaliczna trifluorometanosulfonianu 9-[(bifenyl-4-oksy)karbonylo]-10-metyloakrydyniowego (grupa przestrzenna: $P2_1/c$, $a = 9.462(2)\text{\AA}$, $b = 12.456(5)\text{\AA}$, $c = 20.790(7)\text{\AA}$, $\beta = 94.559(3)^\circ$; $R_1 = 4,07\%$, $wR_2 = 10,61\%$ dla $I > 2\sigma(I)$).



Praca finansowana w ramach grantu Nr. N204 123 32/3143, kontrakt Nr. 3143/H03/2007/32

Literatura

- [1] Becker, M., Lerum, V., Dickson, S., Nelson, N. C. & Matsuda, E. (1999). *Biochemistry*, 38, 5601-5611.
- [2] Rak, J., Skurski, P. & Błażejowski, J. (1999). *J. Org. Chem.* 64, 3002-3008.
- [3] Kaltenbach, M. S. & Arnold, M. A. (1992). *Microchim. Acta*, 108, 205-219.

BADANIA STRUKTURALNE MUSKELINY**Michał Walczak, Adriana Kiędzierska, Jacek Otlewski***Uniwersytet Wrocławski, Wydział Biotechnologii, Zakład Inżynierii Białka*

Muskelina jest ludzkim białkiem wielodomenowym o niepoznanej dotąd strukturze i funkcji. Wstępne przewidywania topologii wykazały, że jest ona zbudowana z dużego regionu niestrukturyzowanego oraz czterech domen: dyskoidynowej, LisH, ctIh oraz sześciokrotnie powtórnego motywu typu Kelch, który tworzy strukturę tzw. β -śmigła. Badania biologiczne nad innymi białkami zawierającymi wyżej wymienione domeny pokazały, że zaburzenia w ich sekwencji aminokwasowej powodują bardzo poważne schorzenia neurologiczne. Muskelina jest jedynym białkiem ludzkim zawierającym wszystkie wymienione domeny. Poznanie struktury tego białka z rozdzielczością atomową ułatwiłoby przyporządkowanie mu odpowiedniej funkcji molekularnej i fizjologicznej, a w przyszłości mogłoby ułatwić diagnozowanie chorób neurologicznych.

Wielkość muskeline uniemożliwia rozwiązanie jej struktury za pomocą spektroskopii NMR, dlatego zdecydowano się podjąć próbę wykrystalizowania białka, a następnie określenia struktury za pomocą metod rentgenograficznych. Najtrudniejszym krokiem w tej metodzie jest uzyskanie kryształów białka, co jest jeszcze trudniejsze w przypadku białek wielodomenowych. Z tego względu topologia muskeline została przewidziana w oparciu o metody modelowania homologicznego (meta-serwer, bioinfo.pl), a następnie przy użyciu dynamiki molekularnej wybrano strukturę najbardziej stabilną termodynamicznie. Kolejny etap optymalizacji modelu miał na celu eksperymentalne potwierdzenie obecności mostków disiarczkowych w białku za pomocą MALDI MS (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry).

Otrzymano kryształy dla całego białka, jednak okazały się one bardzo niestabilne i wymagają dalszej optymalizacji. Eksperyment krystalizacji domeny dyskoidynowej dotychczas się nie powiódł. W celu zwiększenia prawdopodobieństwa krystalizacji domeny, proponuje się, w oparciu o przewidziany model, zmutowanie niektórych powierzchniowych aminokwasów (głównie lizyn, glutaminianów i asparaginianów) do reszt aminokwasowych generujących mniejszą entropię powierzchniową (alanin, seryn i treonin) nie zmieniających przy tym struktury białka.

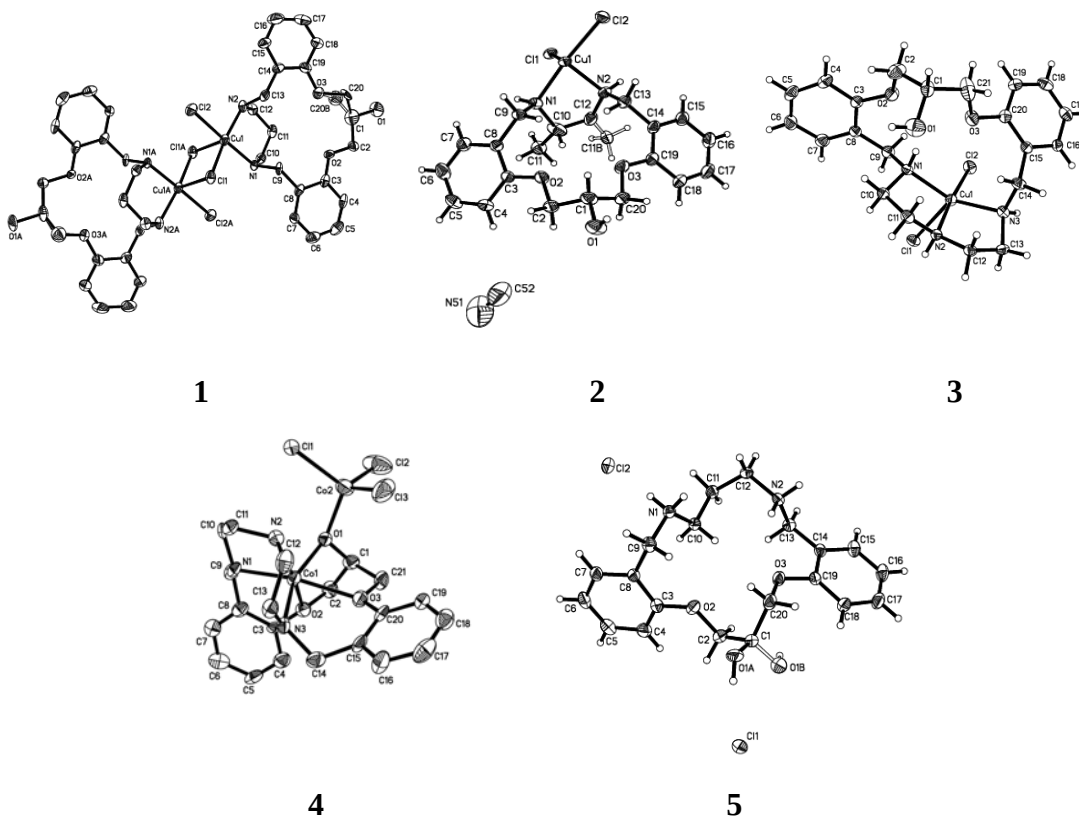
W przyszłości planuje się zbadanie właściwości enzymatycznych muskeline oraz znalezienie ligandów oddziałujących z badanym białkiem.

ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE METALI PRZEJŚCIOWYCH Z LIGANDAMI MAKROCYKLICZNYMI

Magdalena Welke, Anna Kozakiewicz, Andrzej Wojtczak

*Zakład Krystalochemii i Biokrystalografii Wydział Chemii UMK,
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń.*

Ligandy makrocykliczne mają zdolność wiązania jonów metali grupy I i II układu okresowego. Po zastąpieniu niektórych atomów tlenu atomami azotu z łatwością kompleksują jony metali bloku *d*, a obecność wiązania iminowego dodatkowo wpływa na różnorodność geometrii powstających połączeń koordynacyjnych [1]. Związki z ligandami typu zasad Schiffa mogą stanowić modele metaloenzymów i metaloprotein oraz innych związków zawierających metaliczne centra aktywne [2].



Przeprowadzono badania strukturalne czterech związków kompleksowych (**1**, **2**, **3**, **4**), w których jonami centralnymi są jony miedzi lub kobaltu, w roli ligandów występują związki makrocykliczne- etery azakoronowe. Związek **1** jest dimerem, w którym ligandami mostkującymi są dwa jony chlorkowe. Pozostałe związki przyjmują postać monomeryczną o sferze koordynacyjnej zniekształconego tetraedru lub piramidy kwadratowej. Dla związków miedzi nie zaobserwowano koordynacji przez atomy tlenu liganda makrocyklicznego. Dane krystalograficzne uzyskano również dla chlorowodoru liganda **5**. Zbadano także strukturę dijdrowego kompleksu kobaltu z mostkującym jonem O^{2-} **4**.

Literatura

- [1] A. A. Khandar, S. A. Hosseini-Yazdi (2003) *Polyhedron*, **22**, 1481-1487.
 [2] A. A. Khandar, S. A. Hosseini-Yazdi, S. A. Zarei (2005) *Inorg. Chim. Acta.*, **358**, 3211-3217.

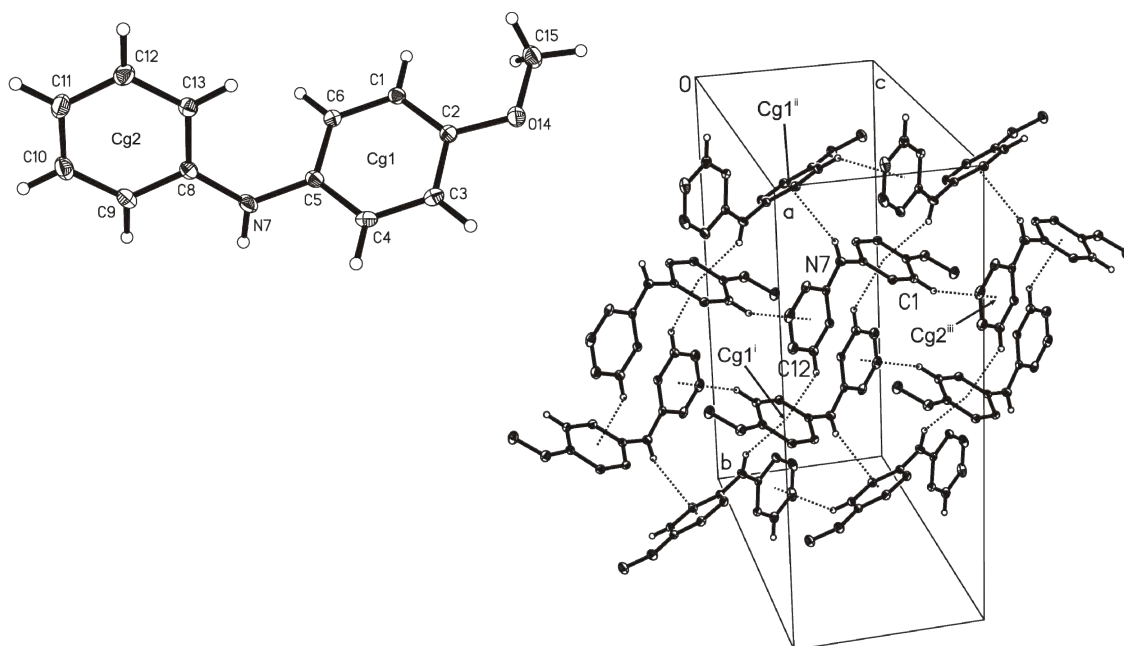
BADANIA STRUKTURALNE 4-METOKSY-N-FENYLOANILINY

M. Wera, K. Krzyński, A. Sikorski, J. Błażejowski

Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Sobieskiego 18, 80-952 Gdańsk

Difenyloaminy znajdują zastosowanie w produkcji niesteroidowych leków przeciwzapalnych [1] oraz służą jako wskaźniki w wykrywaniu utleniaczy[2] oraz DNA[3]. Należy do nich również 4-metoksy-N-fenyloanilina, która dodatkowo jest prekursorem stosowanym w syntezie pochodnych akrydyniowych, wykorzystywanych jako fragmenty chemiluminescencyjnych znaczników w diagnostyce medycznej. Znaczniki te są stosowane do oznaczania takich analitów jak enzymy, hormony, czy przeciwciała.

Kryształy 4-metoksy-N-fenyloaniliny zostały otrzymane w wyniku krystalizacji z etanolu w postaci żółtych bloczków (układ rombowy, grupa przestrzenna *Pccn* ($a = 15,090(3)$ Å, $b = 18,394(4)$ Å, $c = 7,596(2)$ Å; $R_1=4,44\%$, $wR_2=13,1\%$ dla $I > 2\sigma(I)$).



Praca finansowana w ramach grantu Nr. N204 123 32/3143,
kontrakt Nr. 3143/H03/2007/32

Literatura

- [1] T. Shaw, R.J. Lee and L.D. Partridge, *Neurosci. Lett.*, 190 (1995) 121–124.
- [2] T. Sugihara, G. Rao and R.P. Hebbel, *Free Radical Biol. Med.*, 14 (1993) 381–387.
- [3] G.J. Gendimenico, P.L. Bouquin and K.M. Trampusch *Anal. Biochem.*, 173 (1988) 45–48.

STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI KOORDYNACYJNE 1,2,3-TRIS(TETRAZOL-1-YLO)PROPANU W REAKCJI Z JONAMI Zn(II) i Fe(II)

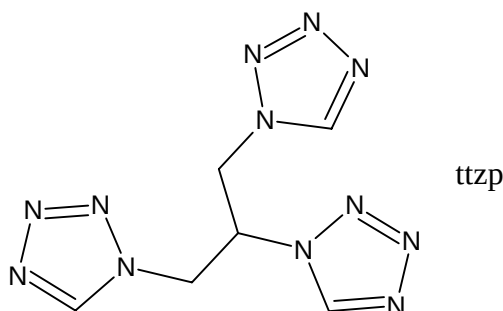
Agata Bialońska, Robert Bronisz, Mikołaj F. Rudolf, Marek Weselski

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

1-podstawione-tetrazole w reakcji z jonami metali tworzą związki kompleksowe.[1] Pomimo istnienia w cząsteczce trzech atomów donorowych zdolnych do utworzenia wiązania koordynacyjnego, w większości przypadków w wiązanie zaangażowany jest atom azotu N4 pierścienia tetrazolowego.

Związki kompleksowe jonów metali z ligandami zawierającymi dwie grupy donorowe mogą tworzyć polimery koordynacyjne. W zależności od liczby koordynacyjnej jonu metalu jak również od sposobu mostkowania tworzą się polimery o różnej topologii i wymiarowości[2].

W celu sprawdzenia wpływu liczby grup donorowych na wymiarowość i architekturę polimerów koordynacyjnych, został zaprojektowany i otrzymany nowy tripodalny ligand 1,2,3-tris(tetrazol-1-ylo)propan (ttzp), zawierający w cząsteczce trzy 1-podstawione pierścienie tetrazolowe.



Uważamy, że wprowadzenie dodatkowej, trzeciej grupy donorowej pozwoli na otrzymanie nowych sieci koordynacyjnych o architekturach niedostępnych przy zastosowaniu bis(azolylo)alkanów jako ligandów [3].

W komunikacie zostanie pokazana struktura 1,2,3-tris(tetrazol-1-ylo)propanu (ttzp), oraz struktury trójwymiarowych sieci koordynacyjnych kompleksów $[Zn(ttzp)_2](ClO_4)_2 \cdot 3MeCN$ i $[Fe(ttzp)_2](ClO_4)_2 \cdot 3MeCN$.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2011 jako projekt badawczy Nr 2493/B/H03/2008/34

Literatura

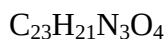
- [1] P.N. Gaponik, S.V. Voitekhovich, O.A. Ivashkevich, *Russ. Chem. Rev.* 75 (6), 507-539 (2006)
- [2] B. Moulton, M. Zaworotko, *Chem. Rev.* 2001, 101, 1629-1658
- [3] R. Bronisz, *Praca doktorska*, Uniwersytet Wrocławski, 1999

STRUKTURA KRYSTALICZNA NOWEJ POCHODNEJ DICYJANOPIROLIDYNY

Katarzyna Wesółowska, Małgorzata Domagała, Sławomir J. Grabowski

*Katedra Krystalografii i Krystalochemii, Uniwersytet Łódzki,
ul. Pomorska 149/153, 90-236 Łódź*

N-metylo-3,4-dicyjano-2,5-difenylo-3,4-dikarbometoksypirolidyna, to nowy związek, otrzymany w reakcji cykloadycji [2+3] dipolarnej ylidu azometinowego wygenerowanego poprzez termiczne otwarcie pierścienia azirydynowego z dicyjanofumaranem dimetylu.



Grupa przestrzenna $P 2_1/c$

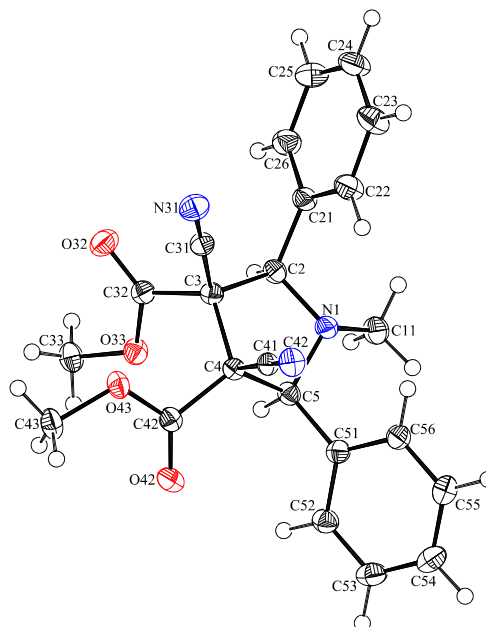
$$a = 15,781(5)$$

$$b = 10,768(5)\text{\AA}$$

$$c = 12,891(5)\text{\AA}$$

$$\beta = 105,27(1)^\circ$$

$$Z = 4$$



Zaobserwowano nietypowe ułożenie podstawników w otrzymanej pochodnej dicyjanopirolidyny. Zarówno pierścienie fenylowe jak i grupy cyjanowe znajdują się w konfiguracji *cis* względem pierścienia heterocyklicznego. Zaprezentowane zostaną wyniki obliczeń DFT przeprowadzonych dla wybranych modelowych konformerów badanej struktury.

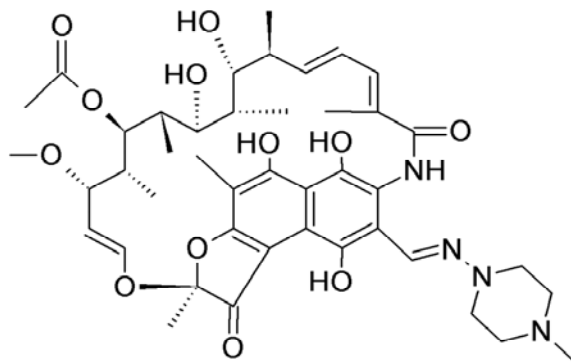
W nawiązaniu do znalezionych w strukturze krystalicznej badanego związku oddziaływań międzycząsteczkowych typu C-H...N, przedstawione zostaną wyniki obliczeń DFT wraz z topologiczną analizą Badera i analizą NBO dla oddziaływań tworzących się z udziałem grup cyjanowych.

Autorzy składają podziękowania ACK Cyfronet AGH w Krakowie za umożliwienie wykonania obliczeń.

SOLWATY RIFAMPICYNY

Barbara Wicher, Krystian Pyta, Piotr Przybylski i Maria Gdaniec*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, 60-780 Poznań*

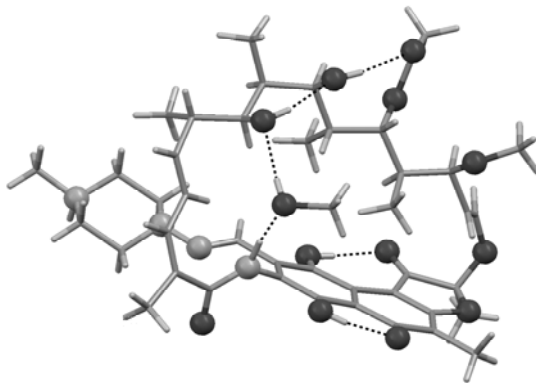
Rifampicyna (RIF), antybiotyk z grupy ansamycyn o szerokim spektrum działania, stosowana jest przede wszystkim w leczeniu gruźlicy. Obecnie znane są dwie formy polimorficzne tego leku oraz szereg solwatów, jednak struktura krystaliczna określona została jedynie dla pentahydratu [1]. Znacznie intensywniej badane były krystaliczne kompleksy białkowe tego związku (ludzki PXR [2], rybozyłowa transferaza ADP [3], bakteryjna DNA-zależna-RNA-polimeraza [4]). Prowadzone przez nas badania krystalograficzne miały dostarczyć szczegółowej informacji o strukturze RIF, gdyż badania spektroskopowe wskazywały na jej występowanie w postaci różnych form tautomerycznych oraz na dużą labilność konformacyjną prowadzącą do zmian w systemie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych [5].



Rifampicyna

W wyniku prowadzonych badań otrzymano do tej pory cztery solwaty RIF w postaci monokryształów odpowiednich do badań rentgenograficznych:

- a) RIF : 3 CH₃OH (I); b) RIF : 2 CH₃OH : 3 H₂O (II);
c) RIF : 0.5 CH₃OCH₃ : 10.5 H₂O (III); d) RIF : 2 CH₃CCl₃ (IV).



Rys. 1. Cząsteczka RIF w solwacie I z cząsteczką metanolu mostkującą grupę amidową z grupą hydroksylową na łączniku alifatycznym

Otrzymane wyniki wskazują, że RIF może występować w kryształach w postaci różnych form tautomerycznych. W solwatach I, II oraz III obserwuje się przeniesienie protonu z grupy OH układu naftalenowego na piperydynowy atom azotu, w wyniku czego powstaje forma zwitterjonowa RIF. W formach I-III obserwuje się trzy różne systemy wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych i trzy różne konformacje RIF. Powtarzający się schemat wiązań wodorowych obejmuje silne wiązanie pomiędzy atomami tlenu w położeniu *peri* układu naftalenowego, wiązanie między grupą C=O z układu furanowego a grupą OH układu naftalenowego oraz pomiędzy grupami OH z alifatycznego łączniczka. W solwacie IV otrzymanym z aprotycznego rozpuszczalnika, gdzie nie następuje przeniesienie protonu z grupy OH do atomu azotu piperydiny, pojawia się silne wiązanie pomiędzy karbonylowym atomem tlenu grupy amidowej a grupą hydroksylową z układu naftalenowego.

Literatura

- [1] M. Gadret, M. Goursolle, J.M. Leger, J.C. Colleter, *Acta Cryst.*, **B31** (1975) 1454.
- [2] J.E. Chrencik, J.O. Orans, L.B. Moore, Y. Xue, L. Peng, J.L. Collins, G.B. Wisely, M.H. Lambert, S.A. Kliewer & M.R. Redinbo, *Mol. Endocrinol.*, **19** (2005) 1125.
- [3] J. Baysarowich, G. Wright, M.S. Junop, *RCSB Protein Data Bank* (2006) PDB code 2hw2.
- [4] E.A. Campbell, N. Korzheva, A. Mustaev, K. Murakami, S. Nair, A. Goldfarb & S. A. Darst, *Cell*, **104** (2001) 901.
- [5] S.Q. Henwood, W. Liebenberg, L.R. Tiedt, A.P. Lötter & M.M. de Villiers, *Drug Develop. Ind. Pharm.*, **27** (2001) 1017.

STEREOELECTRONIC EFFECTS GOVERNING CONFORMATION OF NOVEL β -AMINOPHOSPHONIC ACIDS. AN X-RAY AND AB INITIO QUANTUM CHEMISTRY STUDY

Jakub Wojciechowski^a, Henryk Krawczyk^b, Łukasz Albrecht^b i Wojciech M. Wolf^a

*Institute of General and Ecological Chemistry^a, Institute of Organic Chemistry^b,
Technical University of Łódź, 90-924 Łódź, Poland*

Investigated compounds are novel α -substituted- β -aminophosphonic acids which are structurally similar to phosphorus herbicides commonly used in agriculture [1]. X-ray analysis based on a low temperature data and a standard monopole model accompanied by the *ab initio* B3LYP and MP2 calculations showed high level of electron density delocalizations in all investigated structures and antiperiplanar arrangement around the central C_α - C_β bond. The negative charge is located on the phosphonic group. The phosphorus atom is located within the center of distorted tetrahedron. The largest distortions follow from the Coulombic repulsion interactions between the oxygen atoms bearing the negative charge. This effect was further investigated with the natural bond orbital methodology [2]. Wavefunctions were calculated at the B3LYP/6-31G++(d,p) level of theory for the X-ray determined coordinates. In all compounds the main electron density delocalizations involve back-donation from the n_π lone pairs of the phosphonic oxygen atoms to the σ^* orbital of the adjacent P- C_α bond. Those interactions act against the depletion of electron density in the phosphorus originated by the neighboring electronegative oxygen atoms. The molecular conformation is stabilized by the mutual *anti* σ - σ^* stereoelectronic interactions of the P- C_α and N- C_β bonds. In all crystals N atom of the terminal amine group is protonated and adopts virtually tetrahedral geometry with all three hydrogen atoms involved in the intermolecular hydrogen bonding. The crystal structure of 1-(aminomethyl)vinylphosphonic was further examined using the high resolution low temperature X-ray data and the multipole atom model. Experimental electron density was carefully examined and compared with the densities calculated at the MP2 and B3LYP levels of theory. The Bader's theory Atoms in Molecules [3] was applied.

References

- [1] Krawczyk H., Albrecht Ł., Wojciechowski J., Wolf W.M. Tetrahedron (2008) **64**, 5051.
- [2] Weinhold F. & Landis C. R. *Valency and Bonding* Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [3] Bader R. F. W., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford University Press, Oxford, 1990.

STERICALLY HINDERED CONFORMATIONS OF TWO NOVEL PHOSPHONIC ACID DIETHYL ESTERS BEARING THE 4-ARYL- 3,4-DIHYDROCOUMARINE MOIETIES

Jakub Wojciechowski^a, Henryk Krawczyk^b, Łukasz Albrecht^b i Wojciech M. Wolf^a

*Institute of General and Ecological Chemistry^a, Institute of Organic Chemistry^b,
Technical University of Łódź, 90-924 Łódź, Poland*

The 4-aryl-3,4-dihydrocoumarin moiety is found in several natural compounds which show a wide range of biological activities. Among them, the anti-inflammatory, anti-oxidative and anti-aging properties are best recognized. Recently we developed a novel synthesis of the dihydrocoumarins based on CF₃SO₃H promoted Friedel-Crafts reaction of electron-rich hydroxyarenes with the (*E*)-3-aryl-2-(diethoxyphosphoryl) acrylic acid [1]. Compounds (1) and (2) are key products of that synthesis. In their crystals exocyclic substituents, namely the diethoxyphosphoryl and phenyl groups occupy axial positions in respect to the δ -valerolactone ring. The former group adopts an sterically infavoured synperiplanar conformation along the P-C bond. This arrangement is stabilized by electrostatic attraction of the oppositely charged phosphoryl O4 with the carbonyl C1 atoms. In (II) the O5-C22-C23 the diethoxy group is additionally involved in the C-H- π (arom) interactions. The origin of those effects based on quantum chemistry ab initio calculations will be presented in detail.

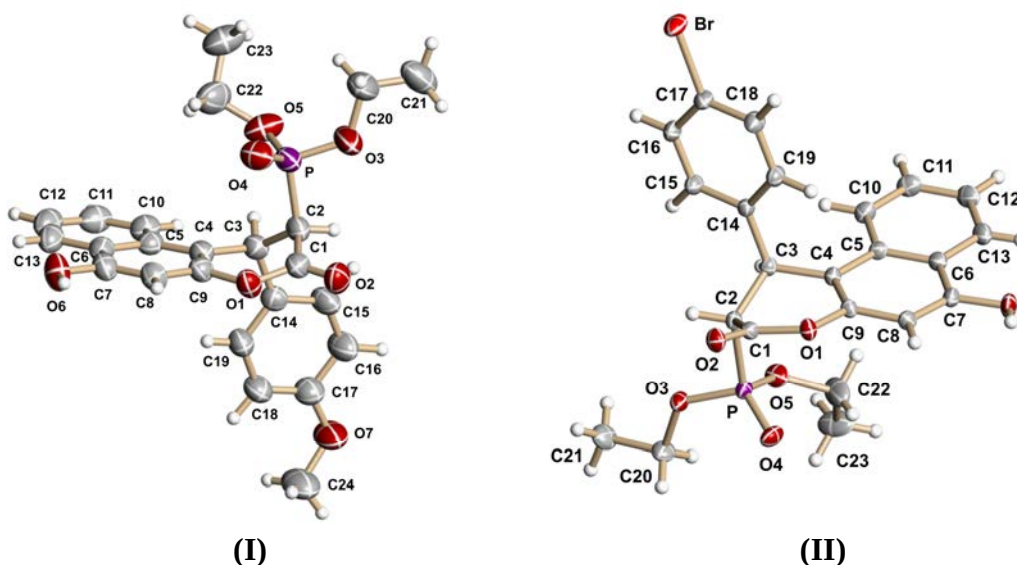


Figure 1. View of (I) and (II). Displacement ellipsoids are at the 50% probability level.

Reference

[1] Krawczyk H., Albrecht Ł., Wojciechowski J., Wolf W.M. Tetrahedron (2007) **63**, 12583.

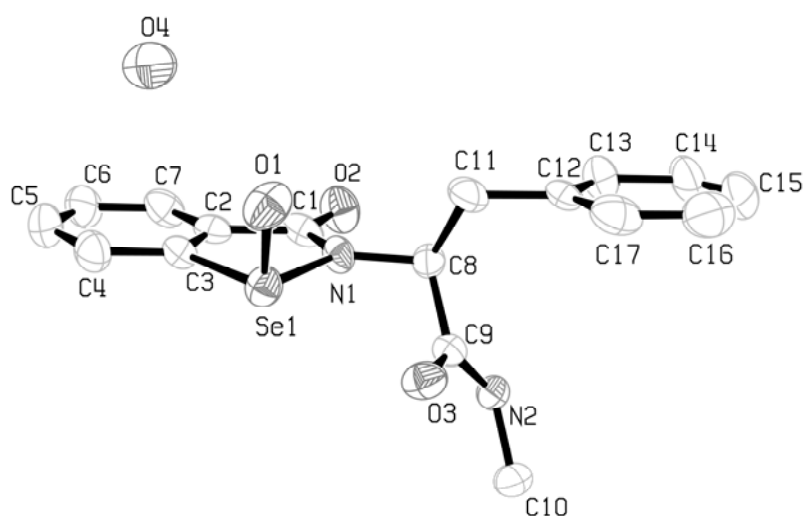
**SUPRAMOLECULAR ASSEMBLY AND GRAPH DESCRIPTION
OF HYDROGEN BOND NETWORK IN
MONOHYDRATES OF (1*S*,1'*S*) AND (1*R*,1'*R*)-ENANTIOMERS OF
2-[(1'-BENZYL-1'-METHYLCARBAMOYL)METHYL]
BENZISOSELENAZOL-3(2*H*)-ONE 1-OXIDE**

**Grażyna M. Wójcik^a, Izabela Mossakowska^a, Magdalena Chojnacka^b,
Krystian Kloc^b and Jerzy Palus^b**

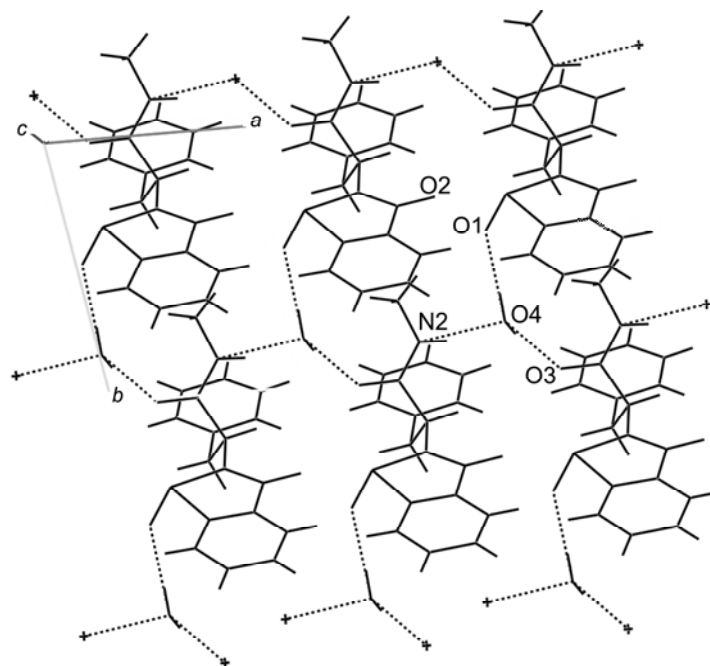
^a*Institute of Physical & Theoretical Chemistry, Wrocław University of Technology,
50-370 Wrocław, Wyb. Wyspiańskiego 27, Poland,*

^b*Department of Chemistry, Group of Organic Chemistry, Wrocław University of
Technology, 50-370 Wrocław, Wyb. Wyspiańskiego 27, Poland
Correspondence email: grazyna.m.wojcik@pwr.wroc.pl*

The title compounds crystallise in the P1 space group of the triclinic system with one oxide molecule and one water molecule in the unit cell. Fig. 1 shows the molecule (I). The molecules are mutually related by the mirror plane lying in the plane of the benzoselenazolyl ring. The benzoselenazolyl ring and the phenyl ring are parallel in both molecules. The bond lengths and angles have generally the same values (within standard deviations) in the two molecules.



In both crystals the sterically overcrowded oxide molecules are arranged into layers parallel to the *b,c* planes. The layers are formed by the molecules, which are translationally equivalent along the *c* axis. The benzoselenazolyl ring of the first molecule and the phenyl ring of the second molecule overlap along the *b* axis. Every oxide molecule, possessing both rings, is thus involved into two stacking interactions with two other molecules. These interactions expand along the *c* axis forming molecular strands. The water molecules intercalate the oxide layers and link them through three strong hydrogen bonds. The hydrogen bond networks for (I) viewed along the *c* axis is shown in Fig. 2.



The hydrogen bond networks in the studied crystals are enough complicated to facilitate their description using the graph method [1]. In both crystals the network consists of the infinite chains along the *a* crystallographic axis. The $C_2^2(6)$ graph motif along [100] denotes the interaction. Another hydrogen bond links the water molecule to an oxide along the *b* axis. This hydrogen bond may be described by the graph $D_1^1(3)$ motif. As a result of these two first-level hydrogen bonding networks a ring system $R_6^6(24)$ is formed.

The constructor graph representations [2] of the hydrogen bonding interactions viewed along the *c* axis is used to facilitate the visualization of the hydrogen bonding networks in the studied crystals. The difference between the two graph representations results from the opposite directions of the hydrogen bond vectors related to the crystallographic axes in the isomers' crystals.

References

- [1] Bernstein, J., Davis, R. E., Shimon, L. & Chang, N.-L. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1555-1573.
- [2] Guzei, I. A., Spencer, L. C., McGaff, R. W., Kieler, H. M. & Robinson, J. R. (2007). *Acta Cryst. C* **63**, o255-o258.

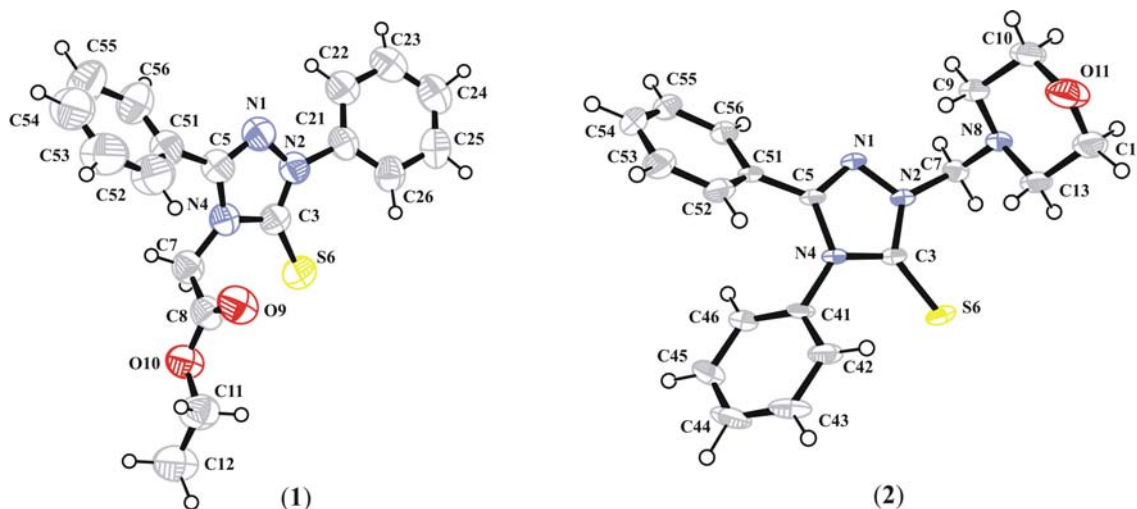
STRUKTURA KRystaliczna TRIPODSTAWIONYCH POCHODNYCH 1,2,4-TRIAZOLO-5-TIONU

Waldemar Wysocki¹, Monika Pitucha², Zbigniew Karczmarzyk¹, Maria Dobosz²

¹*Instytut Chemii, Akademia Podlaska, ul. 3-go Maja 54, 08-110 Siedlce*

²*Katedra i Zakład Chemii Organicznej Wydziału Farmaceutycznego,
Akademia Medyczna, ul. Staszica 6, 20-081 Lublin*

Pochodne 1,2,4-triazolo-5-tionu wykazują szerokie spektrum aktywności biologicznej obejmujące działanie antybakteryjne, przeciwgrzybiczne, antynowotworowe, przeciwbólowe i przeciwzapalne [1, 2]. W prezentowanym komunikacie przedstawiamy struktury krystaliczne dwóch tripodstawionych analogów 1,2,4-triazolo-5-tionu, octanu 1,3-difenylo-5-tiookso-1,2,4-triazol-4-yloetylu (**1**) i 3,4-difenylo-1-(morfolin-4-ylometylo)-1,2,4-triazolo-5-tionu (**2**), o potencjalnym działaniu antybakteryjnym. Badania rentgenowskie tych związków miały na celu potwierdzenie ich struktury molekularnej oraz wyznaczenie parametrów geometrycznych i konformacyjnych w aspekcie analizy SAR w grupie badanych 1,2,4-triazolo-5-tionów.



Dane krystalograficzne (**1**): C₁₈H₁₇N₃O₂S, M_r = 339.41, układ jednoskośny, P2₁/c, a = 4.997(2), b = 16.751(4), c = 20.888(9) Å, β = 98.66(4)°, V = 1728.5(1) Å³, Z = 4, D_x = 1.304 gcm⁻³, μ = 1.788 mm⁻¹, CuKα, λ = 1.54178 Å, T = 293 K, R = 0.0687 dla 1707 refleksów.

Dane krystalograficzne (**2**): C₁₉H₂₀N₄OS, M_r = 352.45, układ trójskośny, P1̄, a = 8.903(2), b = 9.437(1), c = 11.764(1) Å, α = 75.16(1)°, β = 69.59(2)°, γ = 78.84(1)°, V = 889.6(3) Å³, Z = 2, D_x = 1.316 gcm⁻³, μ = 1.728 mm⁻¹, CuKα, λ = 1.54178 Å, T = 293 K, R = 0.0446 dla 3481 refleksów.

Literatura

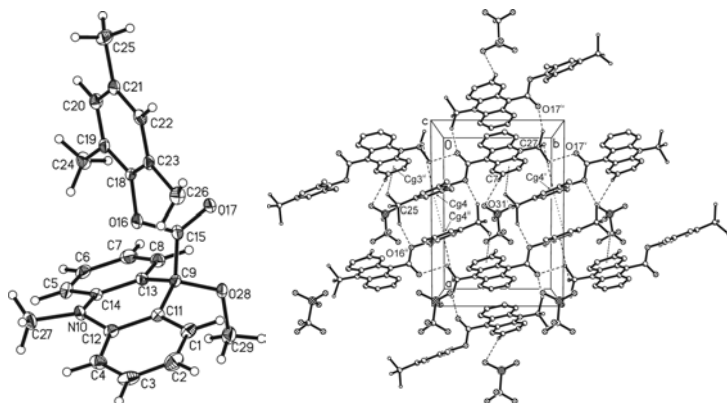
- [1] A. Foroumadi, S. Mansouri, Z. Kiani, A. Rapmani, *Eur. J. Med. Chem.*, **38** (2003) 851.
- [2] Y. Dündar, B. Çakir, E. Küpeli, M. F. Şahin, N. Noyanalpan, *Turk. J. Chem.*, **31** (2007) 301.

**NIEOCZEKIWANA DROGA SYNTEZY POCHODNYCH KWASU
9-KARBOKSYLOAKRYDYNOWEGO – STRUKTURA
KRYSTALICZNA I MECHANIZM POWSTAWANIA
TRIFLUOROMETANOSULFONIANU 9-(2,4,6-
TRIMETYLOKARBONYLO)-10-METYLOAKRYDYNOWEGO**

**B. Zadykowicz, A. Niziolek, K. Krzyński, D. Trzybiński, A. Sikorski,
J. Błażejowski**

*Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, J. Sobieskiego 18, 80-952 Gdańsk
beataz@chem.univ.gda.pl*

Podstawione przy endocyklicznym atomie azotu estry akrydyniowe stanowią jedną z najważniejszych grup związków stosowanych jako indykatory i znaczniki chemiluminescencyjne. Układy tego typu służą do określenia stężeń substancji o znaczeniu biologicznym (przeciwciał, antygenów, enzymów, hormonów i innych) [1]. Chemiluminescencja tych związków generowana jest pod wpływem działania alkalicznego roztworu nadtlenu wodoru. Molekułą odpowiedzialną za emisję promieniowania jest elektronowo wzbudzony 10-metylo-9-akrydon, tworzący się w trakcie utlenienia kationu akrydyniowego [2, 3].



Trifluorometanosulfonian 9-(2,4,6-trimetylofenoksykarbonylo)-10-metyloakrydynowy został zsyntezowany w trzech krokach: kwas

9-karboksyloakrydynowy przekształcono do chlorku kwasowego, który następnie został zestryfikowany odpowiednim fenolem

oraz w ostatnim etapie przeprowadzono *N*-metylowanie endocyklicznego atomu azotu akrydyny. Przeprowadzone badania krystalograficzne zasugerowały krystalizację prezentowanego związku w formie dwóch różnych typów kryształów [4]. W komunikacie przedstawiona zostanie struktura krystaliczna, mechanizm tworzenia oraz właściwości dwóch otrzymanych produktów.

Badania finansowane z funduszy państwowych na naukę w latach 2007-2010; projekt N204 123 32/3143 (umowa 3143/H03/2007/32). Obliczenia kwantowo-chemiczne wykonano w Trójmiejskim Akademickim Centrum Komputerowym (TASK) w Gdańsku, korzystając z pakietu GAUSSIAN 03.

Literatura

- [1] M. Adamczyk, J.R. Fino, P.G. Mattingly, J.A. Moor, Y. Pan, *Bioorg.Med.Chem.Lett.*, **14** (2004) 2313.
- [2] J. Rak, P. Skurski, J. Błażejowski, *J. Org. Chem.*, **64** (1999) 3002.
- [3] C. Dodeigne, L. Thunus, R. Lejeune, *Talanta*, **51** (2000) 415.
- [4] A. Niziolek, B. Zadykowicz, K. Krzyński, D. Trzybiński, A. Sikorski, J. Błażejowski, *J. Mol. Struct.*, *przesłane do druku*.

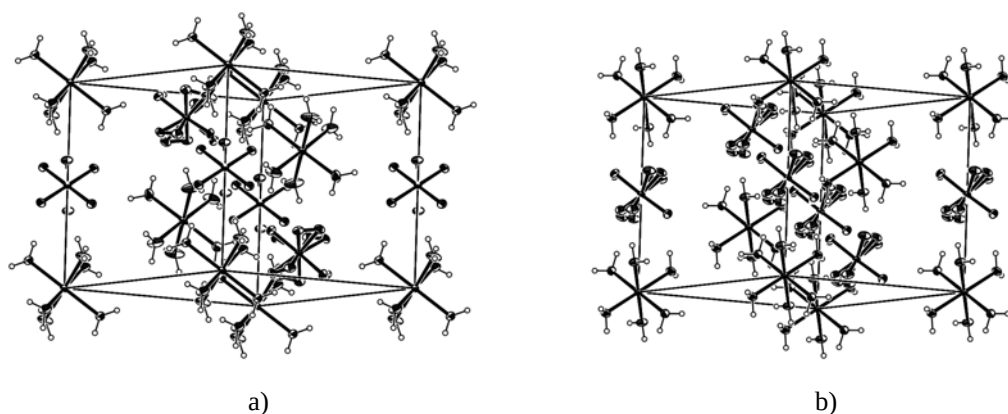
WPŁYW JONU CENTRALNEGO NA SYTUACJĘ FAZOWĄ W GRUPIE ZWIĄZKÓW $M^{II}SiF_6 \cdot 6H_2O$

Sylwia Zelek, Wojciech Nitek, Maciej Hodorowicz, Stanisław Hodorowicz

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

Od wielu lat nie słabnie zainteresowanie grupą związków o wzorze ogólnym $ABF_6 \cdot 6H_2O$, gdzie A odpowiada dwuwartościowemu metalowi (Fe, Co, Ni, Zn, Mn, Mg), natomiast B to czterowartościowy pierwiastek np.: Si, Sn, Ti, Ge [1]. W każdym przypadku w ich budowie można wyróżnić obecność jonów $[A(H_2O)_6]^{2+}$ i $(BF_6)^{2-}$. Popularność tych związków wynika z faktu, iż wykazują one przejścia fazowe w temperaturach bliskich pokojowej.

Celem jaki sobie postawiono jest sprawdzenie czy i jak jon centralny wpływa na parametry i rodzaj przejścia fazowego. Jednym z etapów drogi zmierzającej do uzyskania odpowiedzi na postawione pytania są dyfrakcyjne badania rentgenowskie, których celem ma być opis zmian struktury krystalicznej kryształów badanych związków na skutek przejścia fazowego oraz próba korelacji zmian parametrów komórki ze zmianą temperatury eksperymentu dyfrakcyjnego, na podstawie której można by podjąć próbę opisu kinetyki przemiany. W tym celu przeprowadzono syntezę, z węglanów odpowiednich metali i kwasu heksafluorokrzemowego, trzech układów $ABF_6 \cdot 6H_2O$ o składzie: $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ (Rys. 1.a), $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$ (Rys. 1.b), $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$. Dla otrzymanych monokryształów przeprowadzono pomiary dyfraktometryczne w temperaturach pokojowej i poniżej temperatury przejścia fazowego [2], [3].



Rys. 1. Upakowanie komórki elementarnej $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ (a), $NiSiF_6 \cdot 6H_2O$ (b).

Literatura

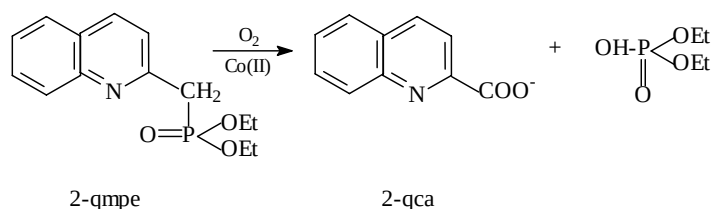
- [1] W. Zapart, J. Phys. Chem. B., 107 (2003) 4208
- [2] G. Jehanno, F. Varret, *Acta Cryst. A.*, **31** (1975) 857
- [3] S. Ray, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Acta Cryst. B.*, **29** (1973) 2741

STRUCTURAL EVIDENCE FOR THE FORMATION OF Co(II) COMPLEX OF QUINOLIN-2-CARBOXYLATE AS RESULT OF OXIDATIVE CLEAVAGE OF C-P BOND IN (QUINOLIN-2-PYRIDYLMETHYL)PHOSPHONATE LIGAND

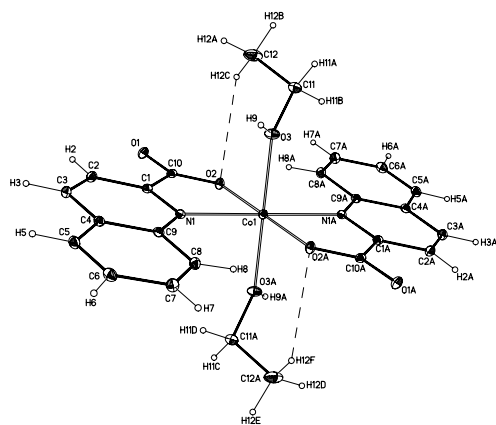
Bogumila Żurowska, Anna Brzuszkiewicz

Faculty of Chemistry, University of Wrocław, 50-383 Wrocław, Poland

The compound of the formula $[\text{Co}(\text{2-qmpe})_2\text{Cl}_2]$ is formed in the reaction of $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with the diethyl (quinolin-2-ylmethyl)phosphonate ligand, (2-qmpe). In solution this compound undergoes slowly transformation to $[\text{Co}(\text{2-qca})_2(\text{EtOH})_2]$ where 2-qca = quinoline-2-carboxylate ion. Thus, an oxidative decomposition process of starting 2-qmpe ligand through the cleavage of the C-P bond occurs according to the scheme:



Crystals of the compound are monoclinic, space group $P2_1/n$, $Z = 2$, with cell parameters: $a = 5.839(4)$, $b = 9.560(6)$, $c = 19.6750(10)$ Å, $\beta = 91.10(5)^\circ$, $V = 1098.1(10)\text{Å}^3$.



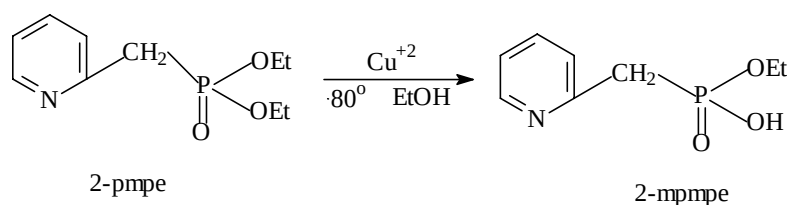
STRUCTURE OF DIMERIC Cu(II) COMPOUND WITH ETHYL (PYRIDYN-2-YLMETHYL)PHOSPHONATE

Bogumila Żurowska¹, Anna Brzuszkiewicz¹, Justyn Ochocki²

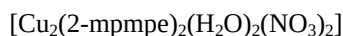
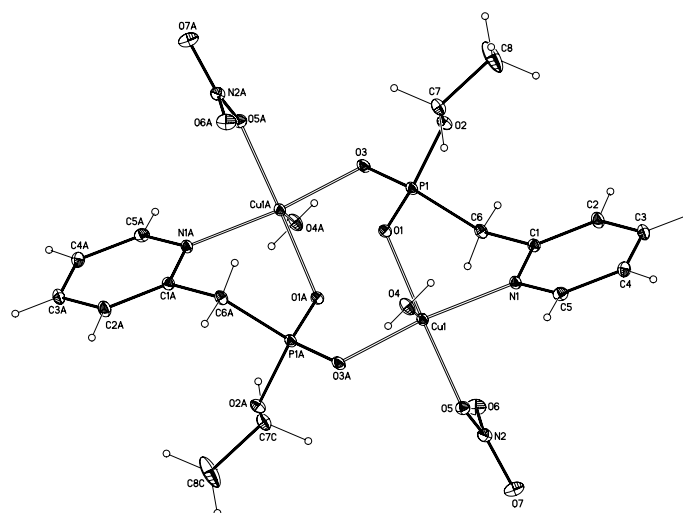
¹*Faculty of Chemistry, University of Wrocław, 50-383 Wrocław, Poland*

²*Department of Bioinorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy, Medical University, 90-151 Łódź, Poland*

The interaction of diethyl (pyridyn-2-ylmethyl)phosphonate (2-pmpe) in EtOH at 80°C with Cu(NO₃)₂·6H₂O leads to a partial hydrolysis of the starting ligand and formation of the compound of the formula [Cu₂(2-mpmpe)₂(H₂O)₂(NO₃)₂], where 2-mpmpe = monoethyl (pyridyn-2-ylmethyl)phosphonate.



Crystals of the compound are monoclinic, space group $P2_1/n$, $Z = 2$, with cell parameters: $a = 7.523(2)$, $b = 12.174(4)$, $c = 14.079(4)$ Å, $\beta = 93.42(3)$, $V = 1287.1(7)$ Å³



This complex is the first example dinuclear copper(II) compound in which copper ions are double bridged by OPO phosphonate groups in *syn-anti* conformation.

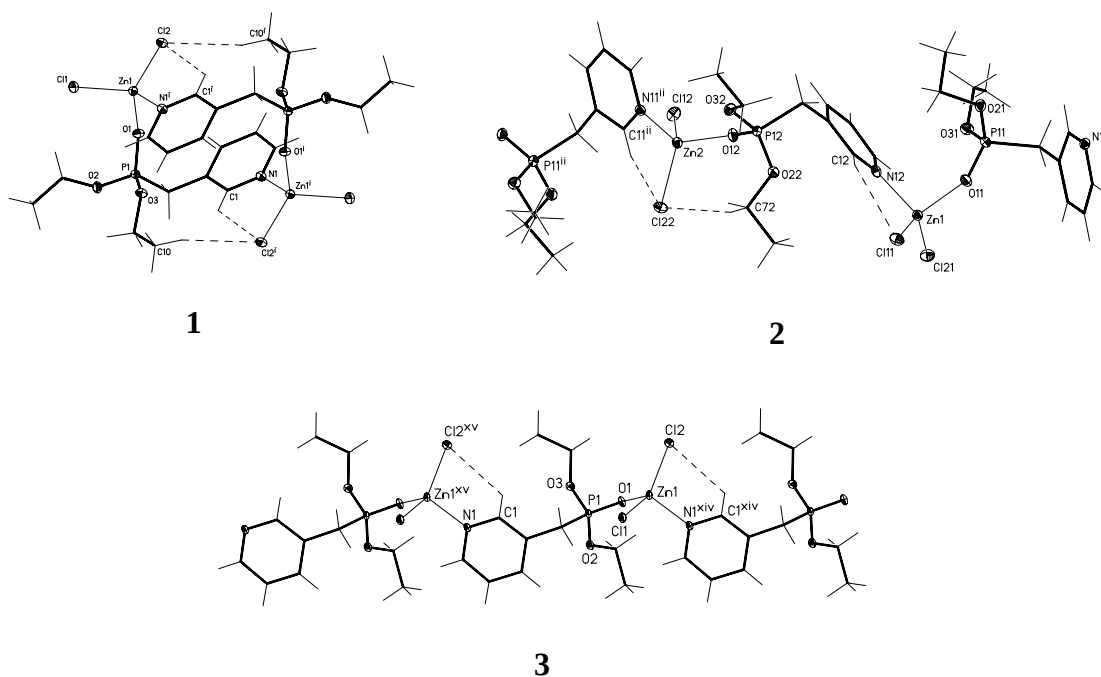
**POLYMORPHIC FORMS OF Zn(II) COMPOUND WITH
DIETHYL (PYRIDIN-3-YLMETHYL)PHOSPHONATE (3-pmpe)
LIGAND: Zn(3-pmpe)Cl_2**

Bogumiła Żurowska¹, Katarzyna Ślepokura¹, Tadeusz Lis¹, Justyn Ochocki²

¹*Faculty of Chemistry, University of Wrocław, 50-383 Wrocław, Poland*

²*Department of Bioinorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy, Medical University,
90-151 Łódź, Poland*

X-ray analyses show that in the reaction of ZnCl_2 with didentate ligand diethyl (pyridin-3-ylmethyl) phosphonate (3-pmpe) in methanol three crystalline polymorphs are formed: $[\text{Zn(3-pmpe)Cl}_2]_2$ (**1**) and $[\text{Zn(3-pmpe)Cl}_2]_n$ (**2** and **3**). In these crystals 3-pmpe acts as a didentate N,O-bridging ligand and Zn(II) are in a slightly distorted tetrahedral ZnNOCl_2 environment. Zn^{2+} ions in **1** are doubly bridged by the 3-pmpe ligands, resulting in the formation of dinuclear species. In polymeric compounds **2** and **3** Zn(II) ions are singly bridged by the 3-pmpe, resulting in the formation of one-dimensional chains.



Crystals of compound **1** are triclinic, space group $P\bar{1}$, $Z = 2$, with cell parameters: $a = 8.228(2)$, $b = 8.982(2)$, $c = 10.329(3)$ Å, $\alpha = 78.97(3)$, $\beta = 89.92(3)$, $\gamma = 81.04(3)^\circ$, $V = 739.8(3)$ Å³.

Crystals of compound **2** are monoclinic $P2_1$, $Z = 4$, with cell parameters: $a = 7.742(2)$, $b = 28.246(6)$, $c = 7.864(2)$ Å, $\beta = 117.60(3)^\circ$, $V = 739.8(3)$ Å³.

The third polymorphous form (polymeric **3**) is triclinic, $P\bar{1}$, $Z = 2$ with cell parameters: $a = 8.850(3)$ Å, $b = 9.060(4)$ Å, $c = 10.305(4)$ Å, $\alpha = 113.50(4)^\circ$, $\beta = 98.91(3)^\circ$, $\gamma = 95.27(3)^\circ$, $V = 1524.0(6)$ Å³.

WYSOKOCIŚNIENIOWA MONOKRYSTALICZNA DYFRAKTOMETRIA W LABORATORIUM RENTGENOWSKIM Z UŻYCIEM DETEKTORA CCD

Armand Budzianowski i Andrzej Katrusiak

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

Strukturalne badania dyfraktometryczne w wysokich ciśnieniach można podzielić na cztery etapy. Po przygotowaniu komory wysokociśnieniowej należy umieścić w niej badany kryształ. Kolejne etapy to zamontowanie i wycentrowanie komory na dyfraktometrze i wykonanie pomiaru dyfraktometrycznego, korekcja i redukcja danych, oraz w ostatnim kroku rozwiązanie i udokładnienie struktury [1-3].

W badaniach wysokociśnieniowych istotnym zagadnieniem jest dobór sprzętu pomiarowego. Należy odpowiedzieć na szereg ważnych pytań i jakie powinien ten sprzęt spełniać oczekiwania, żeby móc wykonać pomiar dla kryształu zamkniętego w komorze ciśnieniowej. Typowy dyfraktometr wymaga szeregu modyfikacji w celu dostosowania go do wymogów pomiarów wysokociśnieniowych [4]. Utrudnione jest centrowanie optyczne próbki w komorze, ale można je znacznie ułatwić stosując precyzyjne procedury dyfraktometryczne [5]. Procedury zbierania przez dyfraktometr danych dla pomiarów w komorze ciśnieniowej wymagają dostosowania w celu uzupełnienia optymalnego sposobu zarejestrowania obrazu dyfrakcyjnego.

Czas pomiaru zdecydowanie może być skrócony poprzez zastosowanie dwuwymiarowego detektora CCD. Chociaż początkowo badania wysokociśnieniowe mogą wydawać się skomplikowane i żmudne, jednak dzięki zastosowaniu szeregu udogodnień praca z komorą diamentową [6] może stać się komfortowa, a uzyskane wyniki dokładnością mogą konkurować z pomiarami w warunkach normalnych [7].

Literatura

- [1] A. Katrusiak; *J. Appl. Cryst.*, (1999). 32, 1021-1023.
- [2] High-Pressure Single-Crystal Diffraction Workshop April 2008; <http://hpc.amu.edu.pl/hpd/>.
- [3] A. Katrusiak, High-Pressure Single-Crystal Diffractometry with Laboratory X-Ray Sources Rozdział w książce High-Pressure Crystallography., Eds.: A. Katrusiak, P.F. McMillan, Kluwer, Dordrecht (2004) 57-68.
- [4] K. Dziubek, A. Katrusiak; Structural Refinements on Restricted Intensity Data Collected w High-Pressure Diffraction Experiments; Warszawa 2001 (plakat) oraz w Defect and Diffusion Forum. 208-209 (2002) 319-322.
- [5] A. Budzianowski, A. Katrusiak; High-pressure crystallographic experiments with a CCD-detector; Rozdział w książce High-Pressure Crystallography, Eds.: A. Katrusiak, P.F. McMillan, Kluwer, Dordrecht (2004) 101-112.
- [6] L. Merrill, W. A. Bassett; *Rev. Sci. Instrum.*, (1974) 45, 290-294.
- [7] A. Katrusiak, *Acta Cryst. A* 64 (2008) 135-148.

COMPARISON OF THE X-RAY STUDIES AND MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF NEW $\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$ FERRITES

Ewa Maciążek¹, Aneta Hanc², Izabela Jendrzejewska¹

¹*Institute of Chemistry, University of Silesia, 40-006 Katowice, Szkolna 9, Poland,
email:emaciazek@ich.us.edu.pl*

²*Institute of Materials Science, University of Silesia,
40-007 Katowice, Bankowa12, Poland*

CuCr_2Se_4 crystallizes in spinel structure, space group F d-3m. It has a normal cation distribution, the copper ions being located at the tetrahedral interstitial sites of the selenium sublattice, and chromium ions at the octahedral ones [1]. FeCr_2Se_4 crystallizes in monoclinic system, Cr_3S_4 type structure, when both cations are octahedrally coordinated. The attempts to substitute copper or chromium by iron were done. The spinel ferrites were obtained by the ceramic method. As the starting materials, the stoichiometric amounts of metal selenides: CuSe , Cr_2Se_3 and respectively FeSe or Fe_2Se_3 were used.

Diffraction patterns were done for all samples using Siemens diffractometer D5000 and filtered CuK_α radiation. Lattice parameters were determined using the computer program HX61S [2].

The measurements of the ^{57}Fe Mössbauer spectra were performed in transmission geometry by means of a constant spectrometer of the standard design. The 14.4 keV gamma rays were provided by a 50mCi source of $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$. The spectra were measured at room temperature. Hyperfine parameters of the investigated spectra were related to the $\alpha\text{-Fe}$ standard. Experimental spectrum shape was described with a transmission integral calculated according to the numerical Gauss-Legendre's procedure. The Mössbauer spectra of the sample in the paramagnetic state were calculated by means of a discrete analysis (a single line and a quadrupole doublet). The magnetically splitted spectra were calculated by means of hyperfine field distribution using the Hesse-Rubartsch method. In order to take into account the asymmetry of lines, the linear relation between isomer shift (IS) and hyperfine magnetic field (H) was included in the fitting procedure.

In the Mössbauer effect investigation the samples prepared as pellets were used with Li_2Co_3 as a binder, in which the investigated material was placed uniformly. The uniformity of samples was confirmed by microscopic methods.

Acknowledgment.

The X-ray measurements were carried out at the Department of Solid State Physics, Institute of Physics, University of Silesia.

The present work is supported by The Ministry of Science and Higher Education projects No. N N204 289134 (2891/B/H03/2008/34).

References

- [1] I. Okońska-Kozłowska, J. Kopyczok, H.D. Lutz, Th. Stingl, Acta Cryst. **C49**(1993)1448.
- [2] F. Ahmed, Instruction to cell dimension program HS60s, Loughborough University, unpublished.

STRUCTURAL, MAGNETIC AND ELECTRONIC TRANSPORT PROPERTIES IN SINGLE CRYSTALS OF $\text{Cd}_x\text{Sb}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$

Ewa Malicka^a, Alicja Waśkowska^b, Dariusz Kaczorowski^b

^a *Institute of Chemistry, University of Silesia, 40-006 Katowice, Poland*

E-mail: ewa.malicka@us.edu.pl

^b *Institute of Low Temperature and Structure Research PAN, 50-950 Wrocław, Poland*

The ternary chromium chalcogenide spinel CdCr_2Se_4 , exhibiting interesting structural, magnetic and electrical transport properties, has been the subject of numerous studies [1]. The compound is a ferromagnetic p-type semiconductor with lattice parameter around 10.750 Å [2]. The parent CdCr_2Se_4 crystallizes in the normal spinel structure (Fd-3m). The cadmium and chromium cations are placed in the cubic close packing of selenium arrays with tetrahedral (A-sites) and octahedral (B-sites) coordination, respectively

The single crystals of Cd-Sb-Cr-Se with various Sb concentration have been prepared for the purpose of studying the influence of the Sb^{3+} admixtures on the cation distribution and magnetic ordering in this spinel system.

The single crystals were grown by chemical vapor transport method in closed quartz ampoules with anhydrous chromium chloride (purity 98%) as a transporting agent and with the selenides CdSe and Sb_2Se_3 as the solid phases. Chemical composition of the single crystals was determined by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF).

The detailed composition of the crystals and cation distribution in the spinel structure were verified by a single crystal structure determination. The X-ray diffraction measurements were performed with a four-circle diffractometer Xcalibur/CCD Oxford Diffraction, operating in κ geometry, using graphite monochromated $\text{MoK}\alpha$ radiation and ω -scan technique and $\Delta\omega$ step of 1.2. The structure refinements have shown that the crystals diluted with Sb^{3+} remain cubic spinels. In all samples under study, the Sb^{3+} ions share tetrahedral positions with nonmagnetic Cd^{2+} ions.

Magnetization and magnetic susceptibility measurements were carried out in the temperature range 1.72–400 K and in magnetic fields up to 5 T employing a Quantum Design MPMS-5 SQUID magnetometer. The electrical conductivity and the thermoelectric power were measured in the temperature range from 270 to 500 K using a standard four-point method and a differential method with the temperature gradient of about 2–4 K, respectively. The tetrahedral location of the Sb^{3+} admixture has small impact on the Curie-Weiss temperature, paramagnetic Curie-Weiss temperature and the saturation magnetic moments.

The negative values of temperature coefficient of resistivity α_{TCR} and the positive values of thermopower above 337 K showed that all single crystals are the p-type semiconducting ferromagnets [3].

References

- [1] V.T. Kalinnikov, T.G. Aminov, V.M. Novotortsev, *Inorg. Mater.* **39** (2003) 997.
- [2] P. Balzer, P.J. Wojtowicz, M. Robbins, E. Lopatin, *Phys. Rev.* **151** (1966) 367.
- [3] E. Malicka, H. Duda, T. Groń, A. Waśkowska, J. Alloys Compd. **442** (2007) 186.

KONTRAST DYFRAKCYJNY DEFECTÓW WZROSTOWYCH W RDZENIU MONOKRYSTAŁU SrLaGaO_4

A. Malinowska^{1,2}, M. Lefeld-Sosnowska³, J. Härtwig⁴, K. Wieteska⁵,
W. Wierzchowski¹, W. Graeff⁶ i A. Pajączkowska¹

¹ Instytut Technologii Materialów Elektronicznych, Wólczyńska 133, 00-919 Warszawa,

² Wydział Fizyki, Politechnika Warszawska, Koszykowa 75, 00-662 Warszawa,

³ Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Warszawski, Hoża 69, 00-681 Warszawa,

⁴ ESRF, 38043 Grenoble Cedex, France,

⁵ Instytut Energii Atomowej, 05-400 Otwock-Świerk,

⁶ HASYLAB at DESY, Notkestr.85, 22603 Hamburg, Niemcy.

Monokrystały SrLaGaO_4 (SLG) są jednym z najbardziej obiecujących materiałów tlenkowych z grupy ABCO_4 (gdzie: A = Ca, Sr, Ba; B = La, Nd, Pr oraz C = Al, Ga), które wzbudziły zainteresowanie głównie ze względu na możliwość zastosowania ich jako podłoża do wysokotemperaturowych nadprzewodzących warstw epitaksjalnych oraz do wytwarzania wielu przyrządów elektronicznych i optycznych [1]. Problemy z otrzymywaniem dobrej jakości monokrystałów SLG, które krystalizowałyby w preferowanym kierunku [001], wymagały szczegółowych badań struktury defektowej oraz próby zrozumienia mechanizmu jej powstawania.

Wcześniejsze badania wykonane metodą rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej ujawniły między innymi charakterystyczną siatkę liniowych kontrastów dyfrakcyjnych w obszarze rdzenia kryształów SLG otrzymywanych metodą Czochralskiego z zarodka o orientacji [001] [2]. Poszczególne linie tej siatki układają się w kierunkach typu {100} oraz {110}. Wyniki uzyskane dla refleksów od płaszczyzn należących do różnych pasów krystalograficznych oraz dodatkowe badania metodą mikroskopii optycznej wykluczyły możliwość, że przyczyną powstawania tego rodzaju kontrastów dyfrakcyjnych są dyslokacje. Najprawdopodobniej kontrasty te związane są z obszarami o zakłóconej krystalizacji (np. tzw. „solute trails”, dendrytyczny wzrost kolumnowy lub wzrost komórkowy), które tworzą pewnego rodzaju ściany wydłużonych „pałeczkowatych” defektów, układające się w określonych płaszczyznach krystalograficznych. Tego rodzaju układy defektów nie były dotychczas obserwowane w innych materiałach.

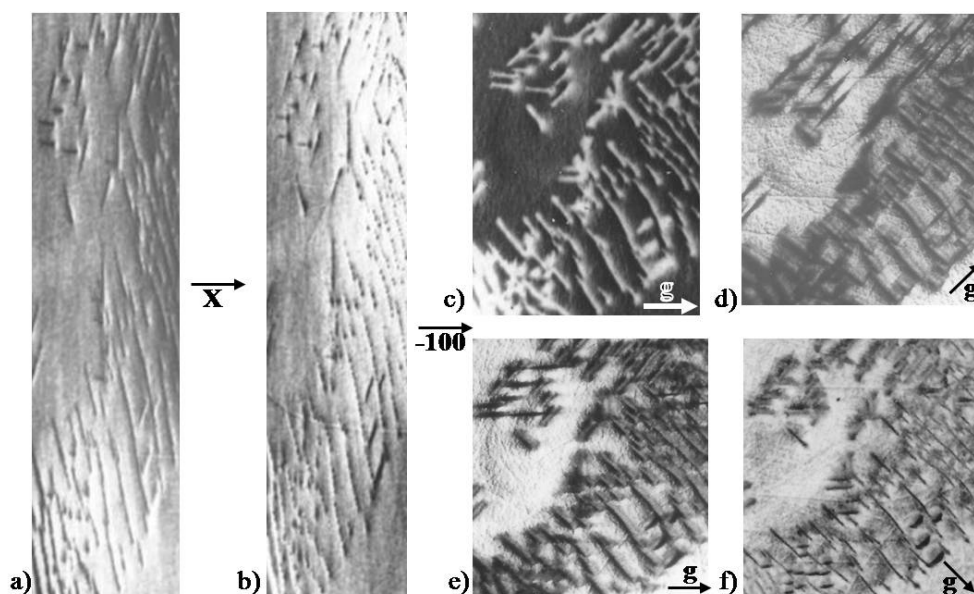
Przedmiotem pracy jest szczegółowa analiza kontrastu dyfrakcyjnego na topogramach uzyskanych za pomocą różnych technik topografii rentgenowskiej przy wykorzystaniu różnych źródeł promieniowania rentgenowskiego (konwencjonalnego i synchrotronowych).

Jedną z zastosowanych technik była synchrotronowa topografia odbiciowa w wiązce monochromatycznej (HASYLAB w Hamburgu) wykonana dla różnych azymutów kryształu w trzech położeniach kątowych – na lewym i prawym zboczu oraz w maksimum krzywej odbić. Topogramy tak uzyskane pozwoliły prześledzić wygięcie płaszczyzn sieciowych wokół linii przecięcia „ściany” defektów z powierzchnią próbki. Dzięki dużej rozdzielczości obrazów otrzymanych tą metodą ujawniono, że obserwowane kontrasty liniowe składają się z drobnych kontrastów punktowych.

Dla uzyskania dodatkowych informacji o badanych układach defektów wykonano topogramy transmisyjne metodą Langa. Jednak analiza kontrastu dyfrakcyjnego na topogramach wykonanych przy użyciu źródła konwencjonalnego jest

znacznie utrudniona w przypadku kryształu SLG ze względu na bardzo silną absorpcję promieniowania X (duża wartość liniowego współczynnika absorpcji μ). Dlatego też wykonano topogramy transmisyjne przy użyciu wysokoenergetycznej wiązki białej na linii ID19 w ośrodku ESRF w Grenoble. Wyraźne różnice w obrazach topograficznych dla różnych długości fal, różnych refleksów oraz różnych wartości iloczynu μt (t – grubość badanej próbki) pozwoliły zbadać wpływ absorpcji na tworzenie się kontrastu. Zaobserwowano również silną zależność obrazu dyfrakcyjnego od kierunku wektora dyfrakcji $\mathbf{g}$ w stosunku do linii przecięcia „ściany”defektów z powierzchnią kryształu.

Przeprowadzone badania potwierdziły proponowany przez nas model układu defektów oraz umożliwiły zrozumienie mechanizmu tworzenia się kontrastu dyfrakcyjnego dla tych defektów.



Rys. 1. Kontrast dyfrakcyjny defektów wzrostowych na topogramach fragmentu rdzenia monokryształu SLG: (a) - (b) synchrotronowe topogramy odbiciowe w wiązce monochromatycznej, $\lambda = 0,115\text{nm}$, refleks 008, lewe (a) i prawe (b) zbocze krzywej odbić; (c) transmisyjny topogram Langa, $\lambda = 0,0709\text{nm}$, refleks -200, $\mu t = 16,3$; (d) - (f) synchrotronowe topogramy transmisyjne: (d) $\lambda = 0,0163\text{nm}$, refleks -220, $\mu t = 0,86$; (e) $\lambda = 0,0167\text{nm}$, refleks -400, $\mu t = 0,93$; (f) $\lambda = 0,0195\text{nm}$, refleks -4-40, $\mu t = 1,35$; $\mathbf{g}$ – rzut wektora dyfrakcji na płaszczyznę rysunku.

Podziękowania

Autorzy składają serdeczne podziękowania Panu Jerzemu Bondziulowi za pomoc techniczną i obróbkę fotograficzną zdjęć.

Praca jest częściowo finansowana ze środków na naukę w latach 2007–2008 jako projekt badawczy nr N202 011 32/0609.

Literatura

- [1] A. Pajączkowska, A. Gloubokov, *Progress in Crystal Growth and Characterisation*, **36** (1998) 123.
- [2] A. Malinowska, M. Lefeld-Sosnowska, K. Wieteska, W. Wierzchowski, W. Graeff, 8th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging (XTOP 2006), Baden-Baden/Karlsruhe 2006, Book of Abstract, p. 100.

STRUCTURE OF NATURAL MORDENITE AND ERIONITE ZEOLITES AND THEIR APPLICATIONS IN ENVIRONMENT PROTECTION

Ana Marisela Maubert Franco¹, Jan Krason², Jerzy Hanuza³, Krzysztof Hermanowicz³, Witold Mielcarek⁴, Anna Jankowska⁵, Andrzej Miecznikowski⁵

¹Universidad Autónoma Metropolitana- Azcapotzalco, Área de Química de Materiales, Av San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, 02200, Mexico

²Geoexplorers International, Inc, 5777 East Evans Ave. Suite 4, Denver, Colorado 80222, USA,

³Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences; ul..Okólna 2; 50-950 Wrocław, Poland,

⁴Electrotechnical Institute, ul. Marii Skłodowskiej Curie 55/61, 55-339 Wrocław, Poland

⁵Faculty of Chemistry, Department of Fuels Chemistry and Technology, Wrocław University of Technology. ul. Gdanska 7/9, 50-344 Wrocław, Poland, e-mail: miecznik@pwr.wroc.pl

Introduction

Zeolites according to their porosity structure, molecular sieving and ion exchange properties are applied as adsorbents, molecule separators, and catalysts. Natural mordenite (with large pores) and erionite (with small pores) zeolites belongs to orthorhombic and hexagonal systems with space group Cmcm and P6₃/mmc respectively.[1-3] The framework of mordenite has 1-dimensional channel system built of (Si,Al.) O₄ tetrahedra with 12 (0.67*0.7nm) and 8-ring (0.29*0.57nm) of pore openings. Erionite has 3-dimensional channel system built with 8(0.36*0.52nm)-ring of tetrahedra. The negative charge of AlO₄⁻ tetrahedras are neutralized by exchangeable cations. Inside the channels and cavities (created on the crossed channels) are exchangeable cations (extraframework), adsorbed water and other molecules

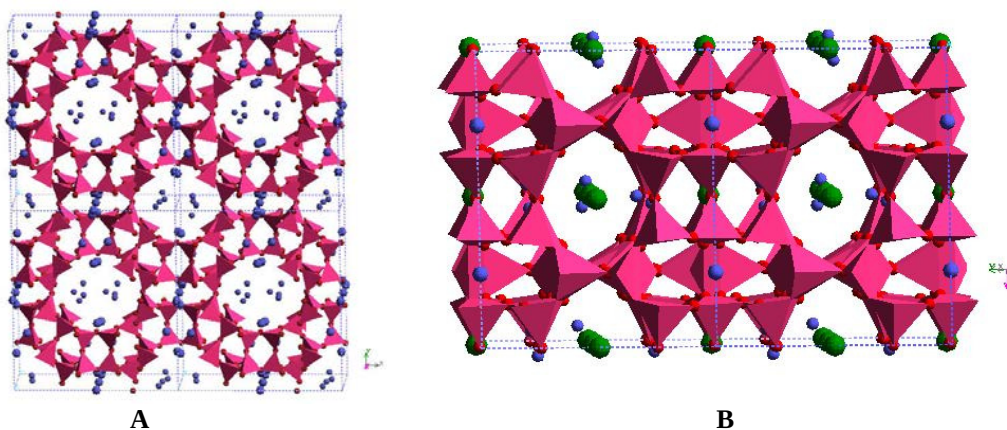


Figure 1. A Mordenite of the four unit cell with channels viewed along [001] Z axis. Their pore openings built of the 12-ring of tetrahedras (Si,Al.)O₄. **B** Erionite, the two unit cell viewed along [001] Z axis. The pore openings of channels with 8-ring of tetrahedral of (Si,Al.)O₄, normal to Z-axis is visible. Inside the channels are exchangeable cations and adsorbed N₂ molecules (small blue balls). Simulation by Cerius² version 4.10 sorption program.

Experimental

The samples of mordenite and erionite (Table 1) from Mexico were measured by X-ray diffraction (XRD) with Siemens diffractometer, infrared and Raman (IR, R) spectroscopy and volumetric by BET- Brunauer, Emmet, Teller adsorption method and

simulation of adsorption by Cerius² version 4.10 package program. Simulation average loading of N₂ molecules at T=77K, p=101kPa per unit cell of mordenite and erionite were the 8 and 5.25 molecules respectively.

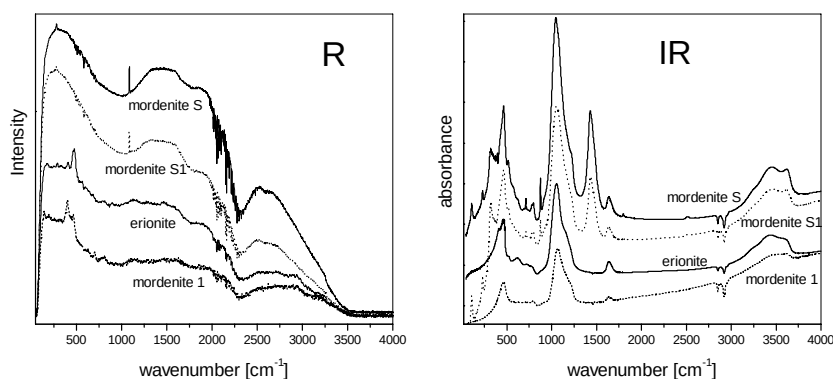


Figure 2. Raman (R) and Infrared (IR) spectra of mordenite and erionite samples from Mexico

IR and Raman spectra

The IR spectra of mordenite and erionite are quite similar nearly in whole studied region. They consist the strong and broad bands observed in the region 900 – 1250 and 300 – 550 cm⁻¹ that correspond to the $\nu_{as}(\text{Si-O-Al})$ and $\delta_{as}(\text{Si-O-Al})$ modes, respectively. The series of the weak bands in the region 600 – 900cm⁻¹ is for the zeolite systems being corresponding to the vibration of Si-O-Al framework with the cationic sites. In both systems the characteristic bands of the water appear in the range 2600 – 3600 $\nu(\text{H}_2\text{O})$ and at 1640 cm⁻¹ $\delta(\text{H}_2\text{O})$. The clear difference between the IR spectra of the mordenite and erionite is the appearance of the strong band at 1430 cm⁻¹ observed for the mordenite S samples.

Table 1 Volumetric measurement of nitrogen adsorption molecules on mordenite and erionite

Samples/ Quarry/State/Lot	Surface area $S_{\text{BET, N}_2}$ m ² /g	Volume of the monolayer $V_{\text{mBET, N}_2}$ cm ³ /g	Phases by XRD measurement
Mordenite 1 Cruillas, Tamaulipas, Mexico Lot 1	266	0.094	>>mordenite 62.4% <<clinoptilolite <<quartz <<calcite
Mordenite S Cruillas, Tamaulipas, Mexico Lot S	137.1	0.049	>>mordenite <<clinoptilolite <<quartz, biotite <<feldspar
Mordenite S1 Cruillas, Tamaulipas, Mexico, (0.5N HCl) Lot S	233.4	0.083	>>mordenite <<clinoptilolite <<feldspar
Erionite Agua Prieta, Sonora, Mexico	450	0.160	>>erionite 83% <<clinoptilolite <<feldspar

References

- [1] W.M. Meier Z.Kristallogr., The crystal structure of mordenite **115**(1961)439-450
- [2] A.Gualtieri, G.Artioli, E.Passaglia, S.Bigi, A.Viani, J.C.Hanson, Am.Mineral. **83**(1998)590-606
- [3] C.Lamberti, S. Bordiga, A.Zecchina, M.Salvalaggio, F.Geobaldo, C.Otero Arian. J.Chem.Soc. Faraday Trans. **94**(1998)1519-1525

CRYSTALLINE MICROSTRUCTURE OF ZINC OXIDE VARISTOR BODY AFTER $\beta \rightarrow \gamma$ Bi_2O_3 TRANSFORMATION

**Witold Mielcarek,¹ Krystyna Prociów¹, Joanna Warycha¹
and Marek Andrzej Kojdecki²**

¹*Institute of Electrotechnics, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 50-369 Wrocław, Poland*

²*Institute of Mathematics and Cryptology, Military University of Technology,
00-908 Warszawa 49, Poland*

The properties and crystalline microstructure of zinc oxide varistor body are influenced by an interaction between zinc oxide (melting temperature 1975°C) and bismuth sesquioxide (melting temperature 825°C). During this processing the grains of ZnO grow and Bi_2O_3 firstly dissolves in a thin external layer of these grains and then precipitates (as amorphous or crystalline phase) at the boundaries between them. In the consequence of sintering, Bi_2O_3 crystallizes as tetragonal β form. After additional annealing at 650°C the β Bi_2O_3 transforms to body-centered cubic γ form, in accordance with Bi_2O_3 phase transformation diagram. The difference in physical properties of Bi_2O_3 and ZnO, particularly between the thermal expansion coefficients brings about the Bi_2O_3 volume change after this phase transformation, what is the source of strains and micro-cracks in varistor body.

The crystalline microstructure of zinc oxide in as-obtained and annealed varistor body was investigated by X-ray diffraction method. The X-ray analysis were performed with DRON-2 diffractometer using Fe-filtered Co $K\alpha$ radiation. The X-ray diffraction patterns were recorded within the range of diffraction angles from 20° to 164° with a step of 0.02°, using fixed time step-scanning mode of a diffractometer, in the Bragg-Brentano geometry. The instrumental peaks were recorded from LaB_6 (NIST 660a SRM) standard and from them the standard line profiles, corresponding to zinc oxide Bragg angles, were calculated. Seven non-overlapping experimental peaks, corresponding to reflections 012, 004, 022, 023, 120, 114, 030 and the Bragg angles in the range 27° to 73° of reflection angle, were simultaneously analyzed. Small amounts of bismuth sesquioxide and ZnO- Bi_2O_3 crystalline phases were observed (Fig.1).

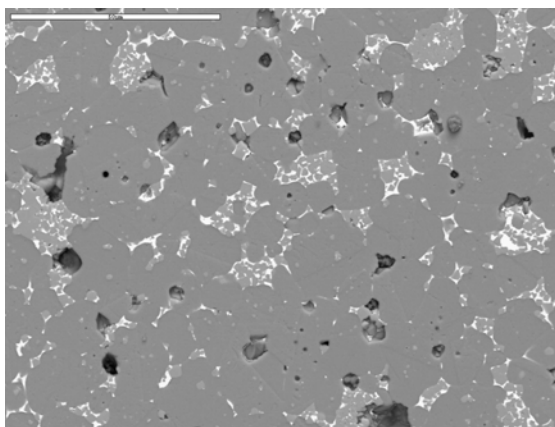


Fig. 1. Microstructure of as-sintered varistor body (scanning electron microscope image; bar 50 μm). The three crystalline phases were identified by X-ray diffraction method: gray ZnO grains, white Bi_2O_3 inter-granular phase and light-gray $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ spinel. The crystal line of Bi_2O_3 was identified as β form after sintering and as γ form after additional annealing.

Model of polycrystalline material

A sample of polycrystalline material is considered as a set of crystallites of the same shape, randomly oriented in a space. The shape is modeled in a simple form, like

sphere, cylinder or prism. The sizes of crystallites are characterized by the volume-weighted crystallite size distribution, which may be interpreted as a density of probability of finding a crystallite of assumed shape and size, taken with a weight proportional to its volume in an analyzed sample. The standardized size of a crystallite is equal to the cube root of its volume, while the shape is described by the ratios of its characteristic dimensions (like height and diameter of a cylinder). The crystalline lattice strain is assumed to be the second-order strain, homogeneous inside each crystallite and statistically isotropic. The variation of lattice parameters of the crystallites is characterized by the second-order crystalline lattice strain distribution, which may be interpreted as a density of probability of finding a crystallite of the interplanar distances being different in assumed relation to the distances in the reference lattice (of parameters averaged over all crystallites).

Crystalline microstructure of zinc oxide varistor body

The multi-peaks powder pattern simulation and analysis were applied to estimate prevalent crystallite shape and to determine a volume-weighted crystallite size distribution and a second-order crystalline lattice strain distribution, according to the model of polycrystalline material presented above. These microstructure parameters were determined by simulating a selected part of the diffraction pattern and fitting it to a measured pattern. Firstly, the pure line profiles were extracted from pairs of the experimental and standard line profiles by using a stable algorithm. Secondly, the selected pure line profiles were simultaneously analyzed to determine the microstructure parameters. In the computations of this work the crystallites were modeled as rhombic prisms, as hexagonal prisms, as cylinders and as spheres (prisms of edges parallel to main crystal axes and cylinders of rotation axis in [001] direction; cf. The cylindrical model was found as best fitting the experimental data (the model of hexagonal prism fitted them slightly worse) for both specimens; both these shapes are characteristic for zinc oxide powder (cf). A characteristic feature of both volume weighted crystallite size distributions was their bimodality. Each component of the size distribution can be attributed to a fraction of crystallites. At SEM image of microstructure (Fig. 1) the crystallites are visible as blocks of big mosaic grains of mean size about 15 μm .

The averaged microstructure characteristics, calculated from the volume-weighted crystallite size distributions and the second-order crystalline lattice strain distributions, are shown in Table 1.

Table 1. The averaged microstructure characteristics of both samples.

D -diameter, H -height, T equal to the cube root of its volume, E is the mean-absolute second-order strain; $T1$ and $T2$ are the mean sizes, $S1$, $S2$ are the standard deviations, $N1$ and $N2$ are the volume contents of both fractions ($N1+N2=1$). The sample labels are VS for the as-sintered varistor body and VSA for the both sintered and annealed one.

Sample	Total				First fraction			Second fraction		
	D [Å]	H [Å]	T [Å]	E	$T1$ [Å]	$S1/T1$ [%]	$N1$ [%]	$T2$ [Å]	$S2/T2$ [%]	$N2$ [%]
VS	836	571	680	0.00021	495	92	34	851	49	66
VSA	868	615	714	0.00018	462	64	39	969	58	61

The annealing influences both fractions of crystallites in a different way: these of the first fraction (smaller) become a little smaller on average and less dispersed around the mean and those of the second fraction (bigger) become bigger and a little more dispersed. The strain is small in both cases. This work is supported by the Ministry of Science and Information Technologies under grant No N N 510 344 534.

PRZEMIANY STRUKTURALNE W KRZEMIE IMPLANTOWANYM WANADEM, Si:V, WYGRZANYM W WARUNKACH WYSOKICH CIŚNIEŃ

A. Misiuk¹, J. Bąk-Misiuk², P. Romanowski², Lee Chow³

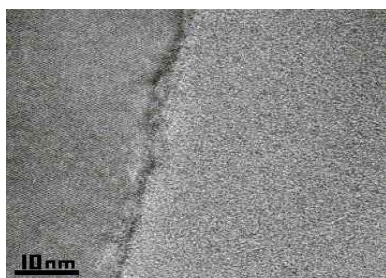
¹*Instytut Technologii Elektronowej, Al. Lotników 46, 02-668 Warszawa, Polska*

²*Instytut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, Polska*

³*University of Central Florida, Orlando, Florida 32816, USA*

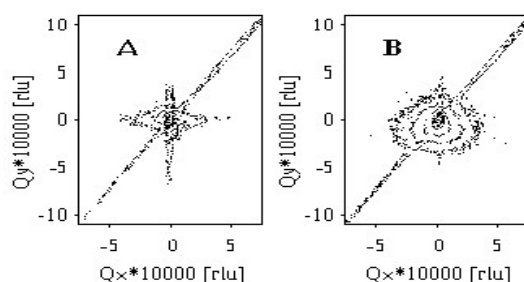
Uporządkowanie magnetyczne obserwowane w krzemie implantowanym wanadem, Si:V, jest interesujące z punktu widzenia spintroniki [1]. Celem prezentowanej pracy było określenie przemian strukturalnych w Si:V po wygrzaniu w warunkach wysokich ciśnień (*HP*) – temperatur (*HT*). Implantacja jonami V⁺ generuje zaburzony obszar w pobliżu zasięgu implantowanych jonów (*R_p*) z wytworzeniem amorficznego krzemu (a-Si). Implantowany V⁺ krzem uzyskany metodą Czochralskiego (Cz-Si:V) wykazuje uporządkowanie magnetyczne, także po wygrzaniu w ok. 610 K (por. [1]).

Jak wynika z obrazu elektronomikroskopowego (Rys. 1), wygrzanie Si:V w niskich temperaturach nie powoduje znaczącej rekrytalizacji epitaksjalnej a-Si (tzw. SPER).



Rys. 1. Przekrojowe zdjęcie TEM próbki Cz-Si:V (dawka, $D = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, energia, $E = 200 \text{ keV}$), wygrzanej przez 1 h w $HT = 610 \text{ K}$ pod ciśnieniem $HP = 1,1 \text{ GPa}$.

W wyższych temperaturach zachodzi rekrytalizacja (SPER) a-Si ale, jak wykazuje mapowanie sieci odwrotnej (XRRSM), nie jest ona całkowita nawet w 1270 K (Rys. 2).



Rys. 2. XRRSM próbek Cz-Si:V ($D = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, $E = 200 \text{ keV}$), wygrzanych przez 1 h w $HT = 1270 \text{ K}$ pod ciśnieniem 10^5 Pa (A) i $HP = 1,1 \text{ GPa}$ (B).

Spodziewamy się że nasze badania umożliwią określenie zależności między mikrostrukturą a uporządkowaniem magnetycznym w Si:V.

Literatura

- [1] A.Misiuk, L.Chow, A.Barcz., i in., w: *High Purity Silicon 9*, Eds: C.L.Claeys, R.Falster, M.Watanabe, P.Stallhofer, ISBN 1-56677-504-3, 2006, str. 481-489.

COMPLEMENTARITY OF NEUTRON AND X-RAY DIFFRACTION TECHNIQUES FOR THE STRUCTURE SOLUTION IN QUARTERNARY Li-Mn-Fe OXIDES

Waldemar Nowicki

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

The scattering factor for X-rays increases linearly with the number of electrons in the atom. Therefore, localization of light atoms in the presence of heavy ones can be very poor. Furthermore, it is not possible to distinguish between neighbouring elements when these occur together in a compound. For example, $\text{Li}_{0.63}\text{Mn}_{1.422}\text{Fe}_{0.948}\text{O}_4$ due to the low scattering power of Li, and similar form factors of Fe and Mn, neither the Li^+ nor the Fe^{3+} and $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ cation positions could be established by X-ray diffraction. This difficulty can be avoided by using neutrons, because the neutron scattering amplitude shows no regular or rapid increase with atomic number and also shows no variation with the scattering angle [1]. Neutron powder diffraction experiments enable the location of Li^+ in the A and B spinel positions, and the atomic distribution of the Fe and Mn ions (Fig.1). On the other hand, high instrumental resolution obtained at the synchrotron X-ray source greatly facilitates the investigation of structural changes, e.g. phase transitions, because the resolution achieved in the powder neutron diffraction experiments is incomparably lower, and the wide instrumental FWHM does not allow to observe the splitting of the main peaks.

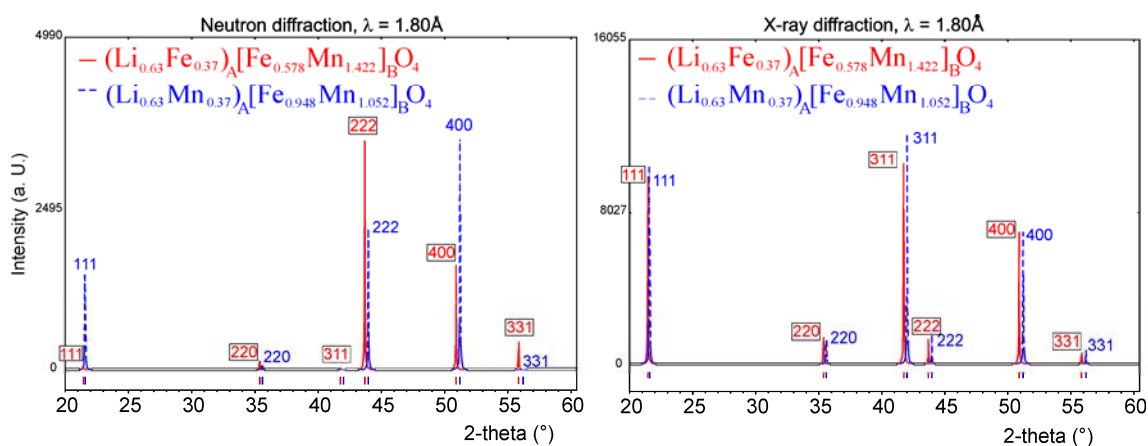


Fig.1. $\text{Li}_{0.63}\text{Mn}_{1.422}\text{Fe}_{0.948}\text{O}_4$ - diffraction lines intensities calculated from neutron and X-ray scattering with PowderCell program [2].

References

- [1] G.E. Bacon *Neutron Diffraction*, Clarendon Press, Oxford 1962, p31.
- [2] W. Kraus, G. Nolze *PowderCell 2.3* (1998).

KRZYŻOWE TESTY SYMETRII SIECI PRZESTRZENNEJ I STRUKTURY KRYSZTAŁU

Andrzej Olech, Paweł Serda, Stanisław Hodorowicz, Katarzyna Stadnicka

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

Testowanie statystyczne wartości parametrów sieci kryształu dostarcza informacji o typie jego klasy Bravais'go. Z drugiej strony, niezależnie, testy statystyczne przeprowadzane na zbiorze intensywności refleksów dyfrakcyjnych prowadzą do określenia najbardziej prawdopodobnej grupy dyfrakcyjnej (w sensie tzw. symbolu dyfrakcyjnego). Rezultatem każdej z tych dwóch procedur jest wskazanie układu krystalograficznego – wynikającego w jednym przypadku z symetrii sieci przestrzennej, a w drugim z symetrii struktury. Mogą zajść trzy przypadki:

- a) układ krystalograficzny wywiedziony z obydwu procedur jest taki sam;
- b) sieć wykazuje (pozornie) niższą symetrię aniżeli struktura;
- c) sieć należy do bardziej symetrycznego układu krystalograficznego, niż struktura kryształu.

Przypadek a) jest najbardziej typowy podczas badania klasycznych monokryształów i pozwala ostatecznie wnioskować o dopuszczalnych grupach przestrzennych (spośród 230 możliwych) dla rozszyfrowywanej struktury krystalicznej. Z sytuacją typu b) mamy zazwyczaj do czynienia, jeśli badany kryształ wykazuje zbliżniaczenie. Sytuacja opisana w punkcie c) może wynikać z wielu przyczyn. Najczęściej zachodzi ona w przypadku nieadekwatności kinematycznego opisu dyfrakcji na kryształ, np. z powodu występowania efektu Renningera. Stosunkowo rzadko zdarzyć się też może przypadek kryształu, którego klasa Bravais'go jest rzeczywiście wyżej symetryczna od układu krystalograficznego, do którego kryształ należy. Z tego właśnie powodu w taksonomii krystalograficznej wprowadzono pojęcie *gromady Bravais'go* (Bravais flock). Z przypadkiem c) będziemy mieć również do czynienia, jeśli standardowym testom poddamy kryształ nieklasyczny (np. strukturę modulowaną lub kwazikryształ).

Najnowsza wersja pakietu programów HOS [1] – opracowanych w celu wspomaganie procedury wyznaczania grupy przestrzennej – ma zaimplementowaną możliwość łącznego wnioskowania o tym, z którym z wyżej opisanych przypadków mamy do czynienia. Na podstawie dwuwymiarowego wykresu łącznego rozkładu prawdopodobieństwa wynikającego z testu parametrów sieci i testu wartości intensywności refleksów dyfrakcyjnych możemy określić przesłanki, czy badana próbka monokrystaliczna nie wykazuje zbliżniaczeń lub struktury modulowanej.

Literatura

- [1] A. Olech, P. Serda, S. Hodorowicz, K. Stadnicka, *Pakiet programów wspomagających wyznaczanie grupy przestrzennej*, 49 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 2007, Book of Abstracts, O-13, p. 28.

STRUKTURA FAZOWA STOPÓW InSn OSADZONYCH ELEKTROLITYCZNIE NA PODŁOŻU MIEDZIANYM

Marek Michalec^a, Zbigniew Świątek^b, Piotr Ozga^b, Andrzej Olech^a

^a *Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków*

^b *Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków*

Stopy In-Sn są interesujące jako materiały dla technologii połączeń bezołowiowych oraz jako materiały zastępujące toksyczne warstwy kadmowe. W pracy badano warstwy indowo-cynowe osadzone z kompleksowych roztworów cytrynianowych. Kąpiele cytrynianowe są szczególnie atrakcyjne jako nietoksyczne kąpiele dla elektrolitycznego osadzania stopów.

Osadzanie prowadzono w różnych warunkach hydrodynamicznych przy zastosowaniu wirującej elektrody dyskowej. Stosowany potencjał, warunki hydrodynamiczne, pH, skład roztworu i dodatki składników organicznych miały silny wpływ na skład chemiczny, strukturę fazową i teksturę osadzonych warstw. Rentgenowskie badania strukturalne przeprowadzone w temperaturze 25°C wykazały obecność w warstwach dwóch faz: SnIn_γ (krystalizującej w układzie heksagonalnym) i SnIn_β (krystalizującej w układzie tetragonalnym). W powłoce o najwyższej zawartości In (81 % at. In) oprócz dominującej fazy SnIn_β występuje niewielka ilość fazy Cu-In zidentyfikowanej jako CuIn krystalizująca w układzie jednoskośnym.

W zakresie 25 do 200°C przeprowadzono badania termicznej stabilności osadów. Faza SnIn_γ występuje w powłokach do temperatury 175°C, przy czym od temperatury 150°C tylko w powłokach o niskiej zawartości In (do 22.9 % at.). Przeciwnie, faza SnIn_β obecna jest jedynie do temperatury 125°C, ale w tej temperaturze tylko w powłokach o dużej zawartości In (od 42.6 % at.). Wraz ze wzrostem temperatury, w powłokach w miejsce fazy CuIn krystalizuje nowa faza Cu(In,Sn)_η o strukturze typu Cu₂Sn, gdzie atomy In zajmują swoje położenia w podsieci Sn.

Stopy otrzymane w procesie elektrokryształizacji nie znajdują się w stanie równowagi termodynamicznej. Dążenie układu do stanu równowagi termodynamicznej wywołuje zmiany strukturalne w warstwie zachodzące na drodze procesu krystalizacji i/lub rekryształizacji faz.

WSKAŹNIKOWANIE DYFRAKTOGRAMÓW PROSZKOWYCH METODĄ WIZUALIZACYJNĄ

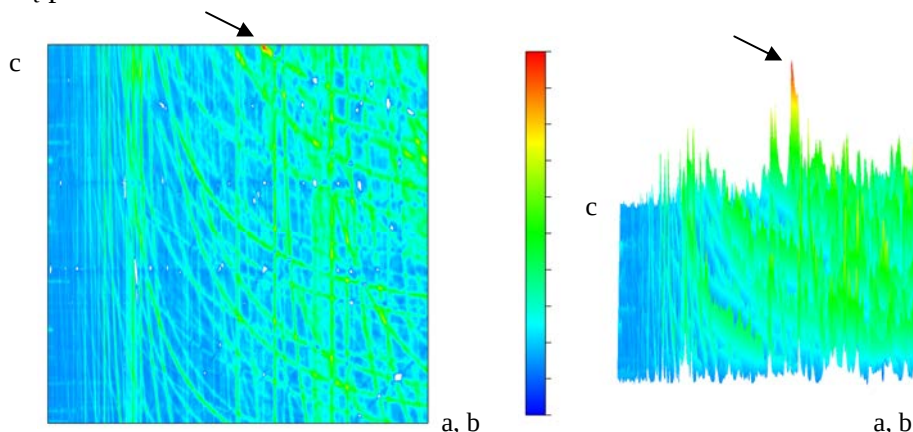
Andrzej Olech¹, Bartłomiej Gawel¹, Wiesław Łasocha^{1,2}

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków.

²Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni, Polska Akademia Nauk,
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków.

Tradycyjne programy tj. TREOR [1], DICVOL [2] czy ITO [3] stosują do wskaźnikowania pozycje pików, pełne dyfraktogramy są stosowane jedynie w nielicznych programach [4, 5]. Wadą tego typu podejścia jest niepełna informacja o pozycjach pików ze względu na ich dużą liczbę oraz nakładanie, często też programy stosują ograniczoną ich liczbę (np. 30). Wszystkie te przyczyny powodują, iż znalezienie poprawnych parametrów sieciowych w wielu przypadkach okazuje się być trudne albo wręcz niemożliwe.

Zaproponowany przez nas algorytm polega na przeszukiwaniu metodą „grid search” przestrzeni parametrów sieciowych przy zastosowaniu pełnego dyfraktogramu proszkowego. W danym cyklu obliczeniowym sumowane są intensywności na dyfraktogramie w miejscach wygenerowanych w tym cyklu obliczeń położenia pików. Następnie intensywności te są sumowane dając funkcję $S(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$. W dalszej kolejności funkcja ta jest przedstawiana w postaci mapy (rys. 1); im wyższa wartość funkcji S tym większe prawdopodobieństwo, iż odpowiadające tej wartości parametry sieciowe są prawidłowe.



Rysunek 1. Wizualizacja przestrzeni rozwiązań dla jednego z testowanych związków (układ tetragonalny, $a = b = 8.67 \text{ \AA}$, $c = 20.927 \text{ \AA}$). Zakres zmienności parametrów $a = b$ od $3.0 \text{ \AA}$ do $13.0 \text{ \AA}$, zaś dla c od $11 \text{ \AA}$ do $21 \text{ \AA}$. Obszary, w których prawdopodobieństwo znalezienia prawidłowego rozwiązania jest największe oznaczono strzałką.

Na podstawie przeprowadzonych testów stwierdzono, iż zaproponowane podejście daje prawidłowe rozwiązania w przypadku komórek o symetrii rombowej lub wyższej. Pozwala w prosty sposób ocenić prawidłowość rozwiązania. Uzyskiwane wyniki są poprawne i wymagają jedynie uściślenia. Wadą metody jest czas obliczeń, dlatego jest ona mniej użyteczna w przypadku układu jednoskośnego i trójskośnego.

Literatura

- [1] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Cryst.*, **18** (1985) 367-370.
- [2] A. Bultif, D. Louer, *J. Appl. Crystallogr.*, **24** (1991) 987-993.
- [3] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.*, **2** (1969) 89-95.
- [4] B. M. Kariuki, S. A. Belmonte, M. I. McMahon, R. L. Johnston, K. D. M. Harris and R. J. Nelmes, *J. Synchrotron Rad.*, **6** (1999) 87-92.
- [5] J. Bergmann, *Z. Kristallogr. Suppl.* **26** (2007) 197-202.

WPŁYW OBRÓBKİ CIEPLNEJ NA WŁASNOŚCI NADPRZEWODZĄCEGO PRĘTA MgB_2

Natalia Orlńska¹, Józef M. Paszula², Andrzej Zaleski³, 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, Wojskowa Akademia
Techniczna, ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa;*

³⁾*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2,
50-422 Wrocław*

Poszukiwania nowych materiałów nadprzewodzących, z możliwością ich praktycznego zastosowania, zakończone zostały sukcesem w 2001 roku odkryciem nadprzewodnictwa w MgB_2 . MgB_2 jest związkiem międzymetalicznym krystalizującym w strukturze typu AlB_2 , grupa przestrzenna $P6/mmm$. Już pierwsze badania pokazały, że jest to nadprzewodnik o wysokiej temperaturze krytycznej T_c przejścia w stan nadprzewodzący ~ 39 K. Kolejne badania pokazały, że materiał ten charakteryzuje się wysokimi wartościami krytycznych gęstości prądu J_c rzędu $10^4 - 10^6$ A/cm².

Możliwość praktycznego zastosowania MgB_2 przyczyniła się do powstania licznych prac na temat jego otrzymywania. Jedną z najbardziej obiecujących technik otrzymywania skonsolidowanego MgB_2 w postaci taśm i drutów jest technika *Powder-In-Tube* (PIT). Technika ta może być realizowana z wykorzystaniem procesów *in-situ* bądź *ex-situ*. Idea tych technik polega na umieszczeniu materiału wyjściowego, zwykle proszku $\text{Mg}+\text{B}$ bądź MgB_2 , wewnątrz metalowych rurek. Stosując technikę przeciągania i walcowania tak otrzymane rurki podlegają procesowi formowania w taśmy bądź druty. W kolejnym etapie otrzymane taśmy i druty zwykle poddawane są obróbce cieplnej. Obecnie prowadzone prace badawcze skupiają się nad otrzymaniem taśm i drutów charakteryzujących się dobrze zagęszczonymi rdzeniami MgB_2 oraz lepszymi charakterystykami nadprzewodzącymi.

Badania pokazują, że taśmy SS/MgB_2 otrzymywane z wykorzystaniem procesu *ex-situ* bez obróbki cieplnej charakteryzują się wysokimi krytycznymi gęstościami prądu $J_c = 4.5 \times 10^5$ A/cm² w temperaturze 4.2 K i polu równym 0 Tesla. W przypadku taśm Fe/MgB_2 wygrzewanych w temperaturze 745-900°C uzyskano również wysokie wartości krytycznych gęstości prądu J_c rzędu 10^4 - 10^5 A/cm² przy temperaturze równej 30 K i polu $H = 0$ T. Stąd można wnioskować, że proces wygrzewania (spiekania) prowadzi do lepszego zagęszczenia materiału wsadowego i w efekcie uzyskania w wyższych temperaturach wysokich wartości krytycznych gęstości prądowych J_c .

W obecnej pracy autorzy podjęli udane próby otrzymania prętów Stal/Cu/MgB_2 z konsolidacją metodą wybuchową. Tak otrzymane pręty były poddawane obróbce cieplnej w temperaturze 750°C. Celem przeprowadzonych badań było ustalenie wpływu obróbki cieplnej na mikrostrukturę oraz własności nadprzewodzące takich prętów. Otrzymane charakterystyki uzyskane dla wygrzewanych prętów porównano z odpowiednimi charakterystykami tego samego pręta bez obróbki cieplnej. Stwierdzono, że w procesie wygrzewania doszło do reakcji materiału wsadowego z materiałem rurki. W wyniku tej reakcji, na granicy zagęszczony MgB_2 – metalowa rurka Cu, pojawiła się

warstwa przejściowa będąca obcą fazą MgCu_2 . Z kolei pomiary AC podatności χ ujawniły wysoką temperaturę krytyczną T_c równą odpowiednio 38.8 K oraz 38.6 K dla pręta Stal/Cu/MgB_2 bez obróbki cieplnej oraz dla tego samego pręta po obróbce cieplnej w temperaturze 750°C. Dodatkowo w wygrzewanym pręcie nastąpił zanik temperatury T_{int} między ziarnami. W przypadku pomiarów pętli histerezy namagnesowania określono krytyczne gęstości prądu J_c . Uzyskane wyniki ujawniły wzrost wartości J_c z wartości $J_c = 4.91 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ (4.1 K, 0 T) dla pręta bez obróbki cieplnej do wartości $J_c = 2.17 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ (4.1 K, 0 T) dla wygrzewanego pręta.

SILVER BEHENATE AT HIGH PRESSURE: PRELIMINARY DATA

W. Paszkowicz¹, P. Piszora², Y. Cerenius³, S. Carlson³, and R. Minikayev¹

¹ *Institute of Physics PAS, Al. Lotników 32/46, PL-02668 Warsaw, Poland*

² *Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, PL-60780 Poznan, Poland*

³ *Lund University, MAX-Lab, Lund SE-221 00, Sweden*

Silver behenate, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOAg}$, a white plate-like powder, belongs to the family of fatty acid silver salts with the general formula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOAg}$ adopting even n values. It is used in thermographic and photothermographic imaging processes [1], as described in many patents (see *e.g.* [2]). 15 years ago it was proposed for use as low-angle diffraction standard [3] as well as for wavelength calibration in SANS experiments [4]. Its powder pattern displays twelve strong regularly-spaced diffraction lines in the low angle region ($1.5\text{--}18.2^\circ$) for $\text{CuK}\alpha$. The crystal structure of silver behenate is unknown, but its large lattice spacing was determined with high accuracy to be $57.380(3) \text{ \AA}$ [3]. Despite the lack of structural information, silver behenate is frequently used in recent years as above mentioned calibration standard. Combining this standard with another (more classical, *e.g.* LaB_6 [5]) one is known to lead to improved calibration owing to full coverage of the broad angular range. Silver behenate is known to undergo several phase transitions above the room temperature [6]. Up to now the behaviour of this material under pressure remained unknown. We have performed diffraction experiments up to 11.15 GPa, using a miniature diamond anvil cell (D'Anvils) and a membrane driven diamond anvil cell (DIACELL). The silicone oil was used as pressure transmitting medium (PTM) in the first experiment, and a 4:1 methanol-ethanol mixture in the second one. The data were collected at I711 beamline using the wavelength $0.8773 \text{ \AA}$.

In the first experiment, there is no substantial change in the $00l$ diffraction lines (see Fig. 1). These lines become weaker and broadened with increasing pressure and those at the highest angles tend to disappear gradually in the 5-11 GPa region. At the end of this range the lines with $l > 9$ disappear completely. After release of pressure from the maximum 11.15 GPa value i) these lines return to almost the same (marginally lower) angles in respect to the starting positions; ii) the lines with $l > 9$ are not restored. The behaviour in the second experiment is qualitatively similar. High-angle lines remain unchanged in the low pressure range up to 1.3 GPa (first experiment). At about 2 GPa they tend to broaden and overlap. This behaviour is thought to be dependent on the selection of PTM material. The broadening is weaker in the second experiment. The interplanar spacing shortening in the studied pressure range along $[001]$ direction is 2.8%.

There is no clear indication of phase transitions in the studied pressure range. However, the observed non-smooth variations in the $d(p)$ slope may indicate some structural changes that have to be understood.

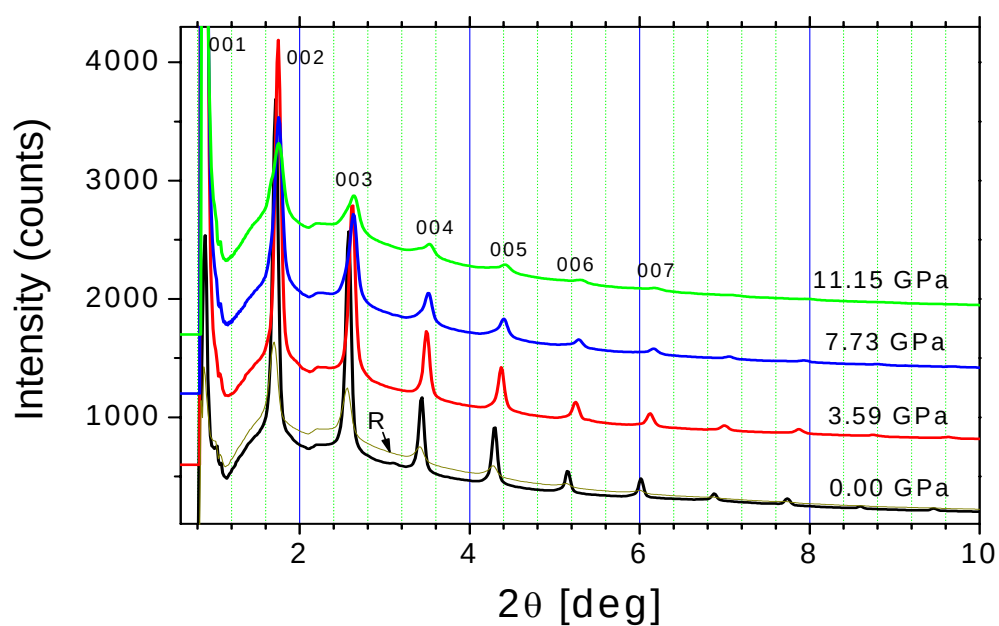


Fig. 1. Selected powder diffraction patterns of silver behenate, collected at high-pressure conditions. The curve denoted by "R" refers to diffraction data collected after the release of pressure

References

- [1] T.N. Blanton, T.C. Huang, H. Toraya, C.R. Hubbard, S.B. Robie, D. Louër, H.E. Göbel, G. Will, R. Gilles, T. Raftery, *Powder Diffr.* **10** (1995) 91-95.
- [2] R Owen, US Patent 2,910,377, 1959.
- [3] T.C. Huang, H Toraya, T.N. Blanton, Y. Wu, *J. Appl. Crystallogr.* **26** (1993) 180-184
- [4] U. Keiderling, R. Gilles, A. Wiedenmann, *J. Appl. Crystallogr.* **32** (1999) 456-463.
- [5] S. Prilliman, S. Clark, A. MacDowell, R. Celestre, J. Wickham, A.P. Alivisatos, H. Padmore, <http://www-als.lbl.gov/als/compendium/AbstractManager/uploads/00091.pdf>.
- [6] T.N. Blanton, Z. Zdziyszynski, M. Nicholas, S. Mixture, *Powder Diffr.* **20** (2005) 94-96.

ALFONS KRAUSE I STANISŁAW GLIXELLI – POZNAŃSCY PREKURSORY BADAŃ DYFRAKCYJNYCH

Paweł Piszora

*Zakład Chemii Materiałów, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*

Stanisław Gixelli urodził się 3 marca 1882 roku w Warszawie. W 1901 roku rozpoczął studia na Oddziale Przyrodniczym Wydziału Matematyczno-Fizycznego Uniwersytetu Warszawskiego. Jego praca dyplomowa nosiła tytuł „O równowadze między roztworem nasyconym a kryształami mieszanymi siarczanu cezu i siarczanu amonu”. Wykonał ją pod kierunkiem rosyjskiego krystalografa profesora Jurija W. Wulfa. W 1906 roku zostaje asystentem w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego, gdzie po dwóch latach uzyskuje stopień doktora filozofii. W 1909 roku uzyskuje dyplom państwowy pierwszego stopnia na wydziale Fizyko-Matematycznym Uniwersytetu Noworosyjskiego w Odessie, a następnie wraca do Warszawy. W latach 1911 – 1920 prowadzi prace badawcze na Politechnice Warszawskiej. W 1920 roku dr Stanisław Glixelli habilituje się na Wydziale Filozoficznym Uniwersytetu Poznańskiego i od tego roku już na stałe wiąże swoją karierę naukową z Wydziałem Rolniczo-Leśnym tego uniwersytetu zostając kierownikiem Zakładu Chemii Ogólnej. Najcenniejszym przyrządem kierowanego przez profesora Glixellego zakładu był aparat rentgenowski podarowany przez Spółkę Bracką z Tarnowskich Gór. Niestety, przyrząd ten nie przetrwał do dziś i trudno powiedzieć coś o jego budowie. Pozostały jednak prace naukowe zawierające wyniki pierwszych w Poznaniu badań dyfrakcyjnych [1-3].

Alfons Krause urodził się w 1895 roku. Uzyskał stopień doktora filozofii Uniwersytetu Berlińskiego i w 1921 roku został adiunktem, a następnie w 1928 roku docentem chemii nieorganicznej na Wydziale Rolniczo-Leśnym Uniwersytetu Poznańskiego. W 1928 roku Alfons Krause zostaje profesorem chemii nieorganicznej na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym. Chociaż dokładnej daty zakupu nie udało się ustalić, to najprawdopodobniej w tym właśnie roku nabywa on, za pośrednictwem firmy Hipolita Cegielskiego, aparat rentgenowski firmy Siemens. Od 1932 aż do lat sześćdziesiątych XX wieku przyrząd ten służył zespołowi prof. Krausego i wielu jego następcom [4-6]. Dziś jako eksponat znajduje się w Instytucie Chemii Bioorganicznej PAN w Poznaniu.

Literatura

- [1] A. Nowakowski, "Étude, au moyen des rayons X, de certains éthers de la cellulose et du glucose", *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, **191** (1930) 411.
- [2] K. Boratynski, A. Nowakowski, "Recherches au moyen des rayons X, sur les modifications de l'anhydride phosphorique", *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, **194** (1932) 89.
- [3] A. Nowakowski, "Badania rentgenowskie nad odmianami pieciotlenku fosforowego", *Roczniki Chemii*, **13** (1933) 346.
- [4] Alfons Krause, "Silver ferrite V Announcement – Ageing process of goethite (S-FeOOH)", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **206** (1932) 328.
- [5] Alfons Krause, L. Skorupska, "Über Silberferrite IX. Mitteilung. Die Struktur des durch Oxydation von Eisen(II)-carbonat erhaltenen Orthoferrihydroxyds", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **216** (1934) 377.
- [6] Alfons Krause, Z. Ernst, St. Gawrych, W. Kocay, "Röntgenstruktur und katalytische Eigenschaften der Silberferrite. Amorphe und kristallisierte Oxydhydrate und Oxyde", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **228** (1936) 352.

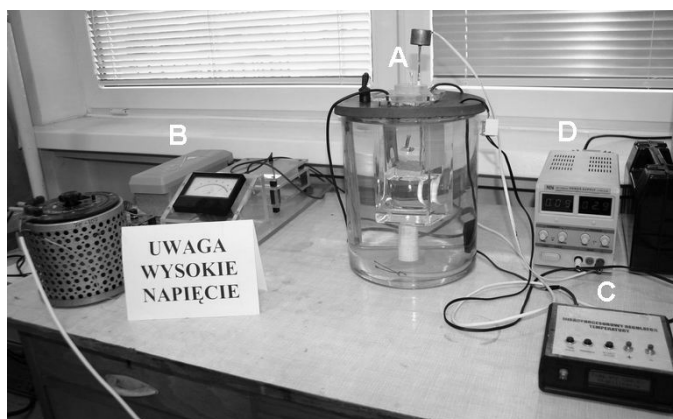
ODDZIAŁYWANIE FAL ELEKTROMAGNETYCZNYCH Z MONOKRYSZTAŁAMI AMINOKWASU GLICYNY WZRASTAJĄCYMI W POLU ELEKTRYCZNYM

Władysław Proszak, Bogdan Woś

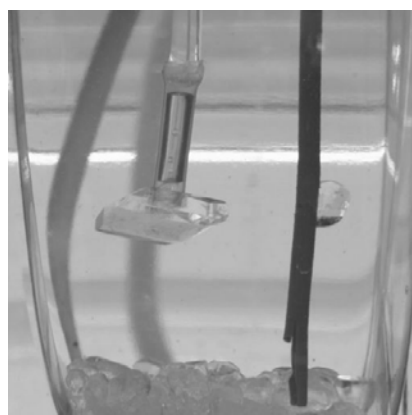
Politechnika Rzeszowska, Katedra Fizyki, ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów

W pracy przedstawiono wyniki badań oddziaływania fal elektromagnetycznych z monokryształami siarczanu trójglicyny wzrastającego w obecności zewnętrznego pola elektrycznego (wzrost metodą statyczną, $T=310\text{K}$, $E=2\times 10^5\text{V/m}$).

Wzrost kryształu przeprowadzono w układzie, przedstawionym na rysunku 1.



Rys. 1. Układ do hodowli monokryształów z roztworów wodnych w obecności zewnętrznego pola elektrycznego. A- termostat z komorą krystalizatora; B – zasilacz wysokiego napięcia; C – mikroprocesorowy regulator temperatury; D – zasilacz do regulacji obrotów mieszadła wewnętrznego.



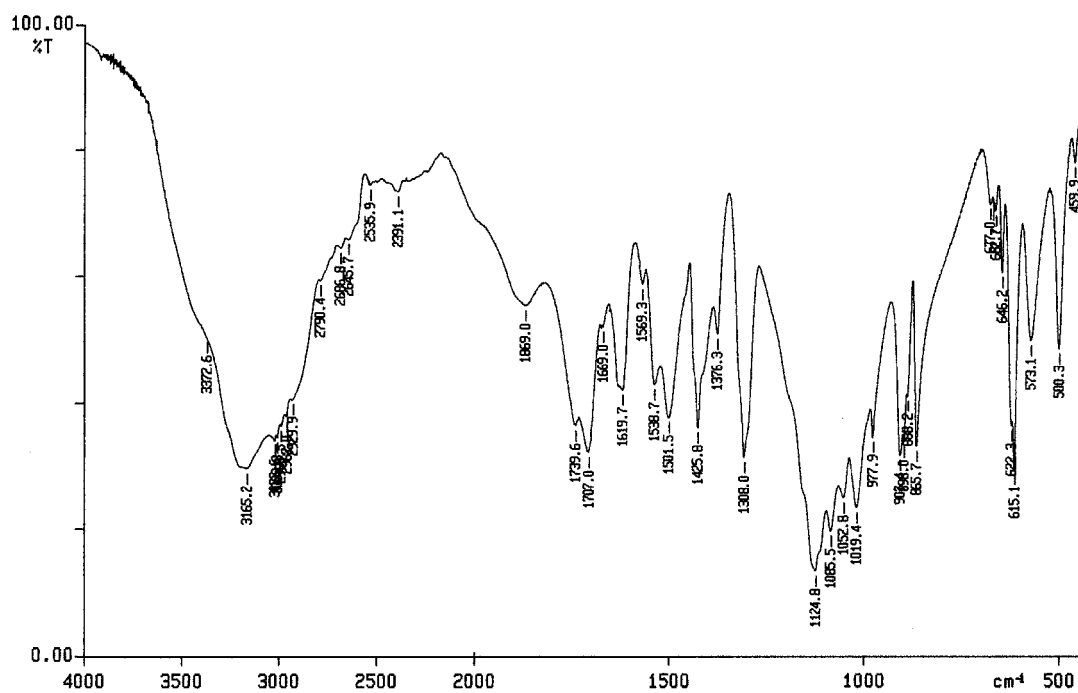
Rys. 2. Monokryształ TGS wzrastający w obecności zewnętrznego pola elektrycznego. Po prawej stronie widoczne mieszadło ze wzrastającym drugim kryształem (w polu wirowym).

Otrzymany monokryształ wzrastający w polu elektrycznym posiada morfologię znacznie odbiegającą od morfologii kryształu wzrastającego bez pola.

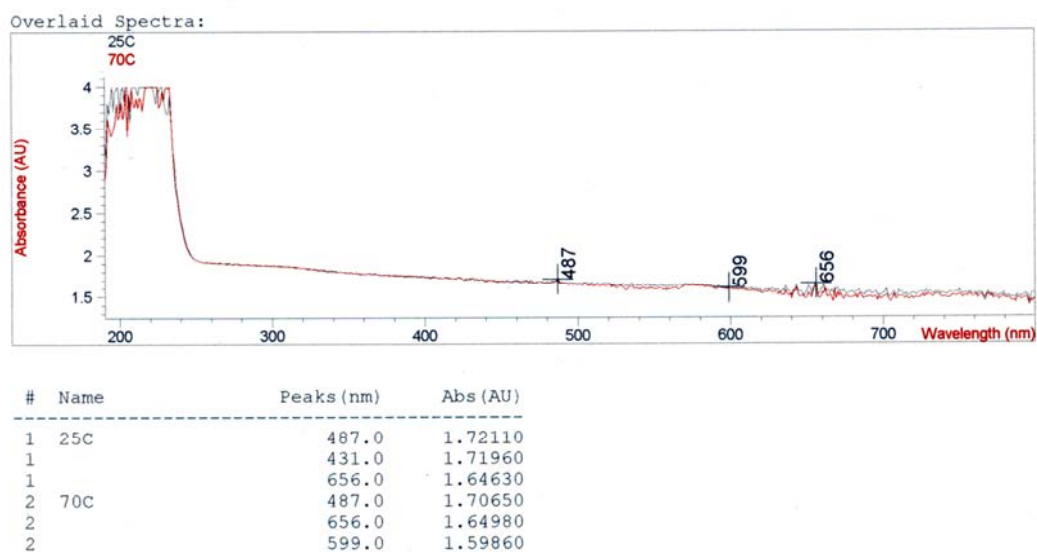
Widmo transmitancji IR badanego materiału otrzymane przy użyciu spektrometru Paragon 1000 FT-IR Perkin-Elmer spectrometer przedstawia rys. 3. Próbkę do badania przygotowano jako tabletkę poprzez sprasowanie uprzednio rozdrobnionego 1.55 mg badanego materiału oraz 0.2 g KBr.

Badania absorbancji przeprowadzone techniką UV-VIS przy pomocy spektrofotometru Hewlett-Packard Model HP-8453 w temperaturze 25°C oraz 70°C przedstawia rys 4. Próbką do tych badań przygotowana była poprzez wyłupanie z badanego monokryształu płytki o grubości 1.6 mm i powierzchniach leżących w płaszczyźnie prostopadłej do osi ferroelektrycznej badanego monokryształu, wykorzystując naturalną łupliwość badanego monokryształu w tej płaszczyźnie.

B-65



Rys. 3. Widmo transmitancji w zakresie IR dla badanego materialu.



Rys. 4. Widmo absorancji dla badanego materialu przeprowadzone techniką UV-VIS.

Literatura

- [1] W. Proszak, Bogdan Woś - Badanie wpływu pola elektrycznego na wzrost monokryształu., *Mat. konf. 49. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław czerwiec 2007*.

WYZNACZANIE PARAMETRÓW STRUKTURY LAMELARNEJ POLIMERÓW SEMIKRYSTALICZNYCH ZA POMOCĄ PROGRAMU KOMPUTEROWEGO SAXSDAT

Stanisław Rabiej, Małgorzata Rabiej

Akademia Techniczno-Humanistyczna , ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała

Prezentowany w tej pracy program komputerowy SAXDAT umożliwia kompleksową analizę dyfraktogramów małokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego SAXS polimerów semikrystalicznych oraz wyznaczenie na jej podstawie parametrów charakteryzujących typowe dla polimerów struktury lamelarne zbudowane z przemiennie ułożonych lamel krystalicznych i warstw amorficznych. W analizie tej, zgodnie z dobrze udokumentowanym eksperymentalnie modelem, polimer traktowany jest jako izotropowy układ dwufazowy, którego objętość jest równomiernie wypełniona izotropowo zorientowanymi domenami o wspomnianej wyżej warstwowej strukturze krystaliczno-amorficznej. Analiza prowadzona jest w oparciu o teorię rozpraszania promieniowania rentgenowskiego przez tego typu układy, przedstawioną przez Hosemana [1] z wykorzystaniem metod opracowanych przez Rulanda [2], Vonka [3] Strobla [4] i Kobersteina [5].

Odpowiednio do stosowanych w praktyce eksperymentalnej SAXS dwóch rodzajów systemów kolimacyjnych: punktowego i szczelinowego, zależności opisujące rozkład natężenia promieniowania rozproszonego, jak też związki pomiędzy rozkładem natężenia promieniowania rozproszonego a parametrami strukturalnymi rozpraszającego preparatu, przyjmują różne postaci. Program SAXSDAT jest przystosowany do obróbki numerycznej obu typów krzywych rozpraszania. W odniesieniu do krzywych rejestrowanych przy użyciu szczelinowego systemu kolimacyjnego (np. kamera Kratky'ego), program oferuje dwa sposoby postępowania. Pierwszy sposób polega na przeprowadzeniu transformacji tych krzywych do postaci odpowiadającej kolimacji punktowej (tzw. desmearing) po czym dalsza analiza przebiega z wykorzystaniem zależności obowiązujących dla tego typu krzywych. Drugi sposób można zastosować wtedy, gdy geometria układu kolimacyjnego oraz zakres kątowy w którym mieści się krzywa dyfrakcyjna spełniają tzw. „przybliżenie nieskończonej szczeliny”. Wtedy, obliczenia są wykonywane przy użyciu odpowiednich zależności i związków obowiązujących dla tego przypadku, bez konieczności wykonywania operacji „desmearing”.

Zasadniczym elementem programu jest wyznaczenie dla badanego polimeru tzw. jednowymiarowej funkcji korelacyjnej, która w uogólniony sposób charakteryzuje rozkład gęstości elektronowej wewnątrz przeciętnej domeny krystaliczno-amorficznej w kierunku prostopadłym do powierzchni tworzących ją warstw [3,4]. Jednowymiarowa funkcja korelacyjna jest transformatą Fouriera funkcji opisującej rozkład natężenia promieniowania rozproszonego przez polimer. Przy pomocy odpowiednich zależności podanych przez Vonka i Strobla [3,4], na podstawie przebiegu funkcji korelacyjnej wyznaczana jest grubość lamel krystalicznych i warstw amorficznych, wielki okres struktury, grubość obszaru przejściowego, inwariant oraz objętościowy stopień krystaliczności.

Przed obliczeniem funkcji korelacyjnej, eksperymentalne krzywe rozpraszania muszą być poddane niezbędnym procedurom korekcyjnym. W pierwszym module programu, przeznaczonym do obróbki wstępnej, znajduje się zestaw narzędzi obliczeniowych umożliwiających wykonanie tych operacji. W zależności od źródła promieniowania i metody rejestracji (synchrotron czy klasyczny dyfraktometr) korekcje mogą obejmować między innymi usunięcie : zniekształceń spowodowanych przez niestabilność natężenia wiązki pierwotnej, zniekształceń wprowadzonych przez detektor, promieniowania rozproszonego przez uchwyt preparatu oraz innych składowych promieniowania nie związanych z badaną strukturą itp. Możliwe jest również wykonanie wszelkich operacji skalowania i normalizacji krzywych a także ich wygładzanie.

Kolejny, bardzo istotny moduł jest przeznaczony do usunięcia promieniowania tła spowodowanego niejednorodnościami występującymi w objętości faz, oraz do ekstrapolacji krzywej eksperymentalnej w kierunku dużych kątów rozpraszania ($\sim$ nieskończoności). Operacja ta związana jest z ustaleniem parametrów funkcji opisującej przebieg krzywej rozpraszania w tym zakresie kątowym. W zależności od sposobu kolimacji wiązki pierwotnej (punktowa czy szczelinowa) i zakresu kąтового w którym zarejestrowana jest krzywa, można skorzystać z jednego z pięciu wariantów postępowania [5]. Parametry funkcji opisujących promieniowanie tła oraz krzywą rozpraszania są wstępnie ustalane poprzez przedstawienie jej w odpowiednich układach współrzędnych, a następnie ich finalne wartości są ustalane drogą dopasowania funkcji teoretycznej do krzywej eksperymentalnej z wykorzystaniem procedury optymalizacyjnej Rosenbrocka. Po ustaleniu wartości tych parametrów promieniowanie tła jest odejmowane, a otrzymany rozkład natężenia jest ekstrapolowany w kierunku dużych kątów rozpraszania. Ekstrapolacja w kierunku kąta zero odbywa się za pomocą wielomianu drugiego stopnia.

Po wykonaniu procedur zawartych w module drugim programu, obliczana jest funkcja korelacyjna i wyznaczane są wymienione wyżej parametry struktury lamelarnego polimeru.

Drugi, niezależny sposób wyznacznia poszukiwanych parametrów za pomocą programu SAXDAT to modelowanie badanych struktur za pomocą zależności podanych przez Hosemanna [1] i Blundella [6] opisujących teoretyczny rozkład natężenia promieniowania rozproszonego przez domeny warstwowe. Parametry modelu są wyznaczane poprzez dopasowanie krzywej teoretycznej do krzywej teoretycznej za pomocą procedury optymalizacyjnej Rosenbrocka. Zaletą tej metody jest możliwość wyznaczenia nie tylko średnich grubości lamel krystalicznych i warstw amorficznych ale także odpowiadających im odchyłeń standardowych.

Praca naukowa finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego ze środków na naukę w latach 2007-2009 jako projekt badawczy nr N N508 3821 33.

Literatura

- [1] R.Hosemann, et al., *Direct Analysis of Diffraction by Matter*, North Holland, Amsterdam (1962).
- [2] W.Ruland, *J.Appl. Cryst.* **4** (1971) 70.
- [3] C.G. Vonk, *Acta Cryst. Z.*, **21** (2001) 201.
- [4] G.R. Strobl, M. Schneider, *J.Polym. Sci Polym. Phys. Ed.* **18** (1980)1343.
- [5] J.T. Koberstein, B.Morra, R.Stein, *J.Appl. Cryst.* **21** (1980) 34.
- [6] D.J.Blundell, *Acta Cryst* **A26** (1970) 476.

DYFRAKTOMETRIA PROSZKOWA W BADANIACH ZABYTKOWYCH OBIEKTÓW

Alicja Rafalska-Łasocha¹, Maciej Grzywa², Janusz Czop³, Wiesław Łasocha^{1,2}

¹*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, 30-060 Kraków, ul. Ingardena 3*

²*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN,*

30-239 Kraków, ul. Niezapominajek 8

³*Muzeum Narodowe w Krakowie, 30-062 Kraków, ul. 1 Maja 3*

W celu uzyskania informacji jak, gdzie lub kiedy powstały przechowywane w muzeach przedmioty, jaka była ich historia, czy uległy zniszczeniom lub zmianom od momentu powstania oraz jak je zachować w dobrym stanie dla przyszłych pokoleń, muzealnicy i historycy sztuki coraz częściej wykorzystują całą gamę różnych metod badawczych. Wśród nowoczesnych, nieniszczących, a często również nieinwazyjnych (czyli nie wymagających pobierania próbek) technik stosowanych w badaniach zabytkowych przedmiotów, wymienić należy metody fotograficzne, mikroskopowe (np. mikroskopię elektronową), metody spektroskopowe (spektroskopia Ramana, IR), metody wykorzystujące promieniowanie rentgenowskie (radiografię, techniki dyfrakcyjne i fluorescencyjne). Obecnie w literaturze przedmiotu wymienia się ponad 100 różnych metod badawczych, które dokładnie opisane są w podręcznikach i artykułach naukowych [1].

Wiedza uzyskana na podstawie takich badań stanowi bazę na podstawie której historycy sztuki są w stanie odtworzyć dzieje obiektu o nieznanym często pochodzeniu. Dla konserwatorów zaś, wiedza na temat fizyko-chemicznej natury obiektów muzealnych jest pomocna przy wyborze odpowiednich procedur lub metod w pracach konserwatorskich.

Badania zabytkowych obiektów są rzadko rutynowymi analizami według opracowanych wcześniej schematów. W każdym przypadku badania te należy traktować bardzo indywidualnie, ponieważ materiały z jakich powstał badany przedmiot, sposób jego wykonania i przechowywania są często неповtarzalne i zazwyczaj nieznanne.

Wkrótce po odkryciu promieniowania rentgenowskiego wykorzystano je do badania zabytkowych obrazów (1896r). Stosowano wówczas techniki radiograficzne pozwalające na zobrazowanie rozkładu pierwiastków ciężkich (takich jak ołów z minii lub bieli ołowiowej, rtęć z cynobru) na badanym obiekcie. Możliwości jakie oferują dziś nowoczesne zastosowania promieni rentgenowskich w spektroskopii fluorescencyjnej oraz w metodach dyfrakcyjnych są nieporównywalnie większe. Do zalet w/w metod należy zaliczyć:

- nieniszczący charakter
- możliwość identyfikacji składników w wieloskładnikowej mieszaninie
- prosty sposób przygotowania próbki i krótki czas pomiaru
- bardzo mała ilość próbki potrzebna do analizy (szczególnie w technikach mikrodyfrakcyjnych).

Nowe perspektywy daje obecnie możliwość prowadzenia badań z zastosowaniem synchrotronowych i neutronowych źródeł promieniowania.

W wiodących na świecie instytucjach badawczych zajmujących się obiektami dziedzictwa kulturowego (Getty Conservation Institute, British Museum, Canadian Conservation Institute) wykorzystuje się rentgenowską dyfraktometrię proszkową do badań zabytkowych obiektów. Przykładowe rezultaty badań: błękitu Majów [2], miedzianych zwojów z Qumran [3], obrazów sławnych mistrzów np. Van Gogha [4], potwierdzają znaczenie badań dyfrakcyjnych w zastosowaniu do obiektów dziedzictwa kulturowego. Międzynarodowa społeczność krystalograficzna jest obecnie na etapie tworzenia w ramach IUCr nowej komisji, której celem będą prace w obszarze Crystallography, Art & Cultural Heritage. Autorzy abstraktu biorą w tych pracach czynny udział.

W Zespole Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej Wydziału Chemii UJ oraz w Laboratorium Dyfrakcji Rentgenowskiej i Termoanalizy Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie od kilku lat prowadzone są badania obiektów dziedzictwa kulturowego z wykorzystaniem dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego [5]. Nie dysponujemy aparatami do mikrodyfrakcji, jednakże z powodzeniem przystosowujemy konwencjonalne dyfraktometry do analiz bardzo małych ilości próbek.

W badaniach pigmentów z ukraińskiej, zabytkowej chorągwi na podstawie bazy danych PDF-4 zidentyfikowano: złoto [nr PDF 04-0784], hydrocerusyt ($\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$) [nr PDF 10-0401]), który mógł być wykorzystany jako baza dla roślinnego barwnika lub mineralnego pigmentu. Na podstawie badań dyfrakcyjnych są również wskazówki iż zastosowano syntetyczny żółty pigment $2\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4$ [nr PDF 01-0867 i 01-0686] jednakże wynik ten wymaga potwierdzenia przy pomocy innych metod np. XRF.

W trakcie badań dyfrakcyjnych pigmentów pochodzących z malowideł ściennych w Opactwie Cystersów w Jędrzejowie stwierdzono obecność niebieskiego azurytu $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ [nr PDF 11-0682]. W próbkach żółtego pigmentu wykryto minerał krokoit PbCrO_4 [nr PDF 08-0209]. Według literatury syntetyczny pigment - żółta chromowa (w skład którego oprócz PbSO_4 wchodzi również PbCrO_4) stosowany był przez artystów dopiero od 1809r.

Zaprawy używane przez budowniczych zabytkowych obiektów mają skład znacznie odbiegający od składu zapraw stosowanych we współczesnych konstrukcjach murowanych. Analiza fazowa może służyć do uzyskania informacji na temat surowców używanych do budowy zabytkowych obiektów. Często jest też źródłem cennych informacji dla konserwatorów zabytków. W ramach prac naszego Zespołu przeprowadzono analizę zapraw stosowanych przez budowniczych w Opactwie Cystersów w Jędrzejowie i w Opactwie Cystersów w Wąchocku.

Literatura

- [1] K. Janssens, R. Van Grieken, Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials., Elsevier, Amsterdam, 2004. ISBN: 0 44450738 8.
- [2] G. Chiari, R. Giustetto, G. Ricchiardi, Europ. J. Mineral., **15** (2003) 21.
- [3] M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti, Chem. Soc. Rev., **36** (2007) 1605.
- [4] J. Sirois, Canadian Conservation Institute – CCI in Action, CCI Newsletter, no. **8** (October 1991)
- [5] A. Rafalska-Łasocha, W. Łasocha, A. Jasińska, R. Dziembaj, Workshop on Science for Conservation & Preservation of Cultural Heritage Research & Education, Wrocław, Poland, 4-5.06. 2007

STRUKTURA KRystaliczna $K_4Re_2OCl_{10}$ A $K_3Re_2OCl_{10}$

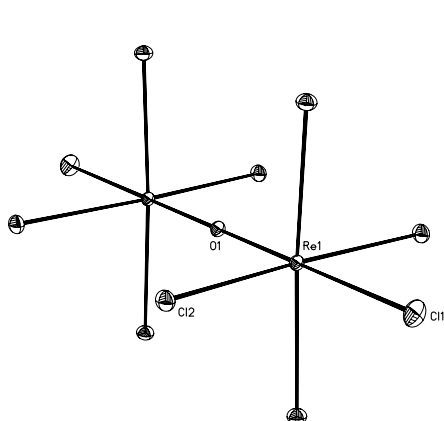
Miłosz Siczek i Tadeusz Lis

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

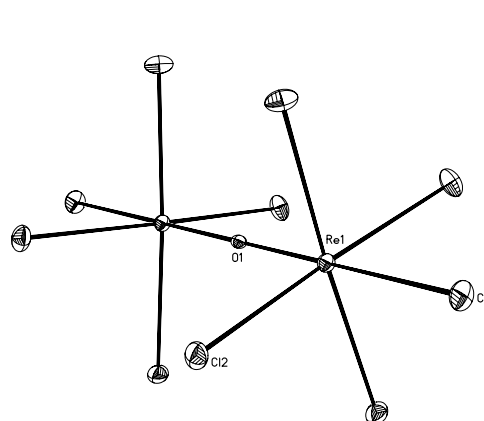
Kompleksy renu z ugrupowaniem $[Re_2OCl_{10}]^{4-}$ są jednym z produktów redukcji renianu(VII) jodkiem potasu w stężonym kwasie solnym [1,2]. Związki te od lat są przedmiotem badań ze względu na ciekawe właściwości utleniająco-redukcyjne.

W pracy zaprezentowano struktury krystaliczne soli potasowych kompleksów renu zawierających ugrupowanie $[Re_2OCl_{10}]^{4-}$ (I) oraz $[Re_2OCl_{10}]^{3-}$ (II). Związek II stanowi produkt utleniania soli I nadtlakiem wodoru w środowisku kwaśnym.

W wyniku utlenienia I skróceniu ulega długość wiązania Re-O, co jest zgodne z wcześniej obserwowanymi wartościami dla soli cesowej [3,4]. W odróżnieniu od soli cesowej, anion w soli potasowej wykazuje skręcenie względem reszty anionu ($19,6(2)^\circ$) wokół osi utworzonej przez atomy Re1, O1 i Cl1.



Rys.1. $Re_2OCl_{10}^{4-}$ (I)



Rys.2. $Re_2OCl_{10}^{3-}$ (II)

Literatura

- [1] Noddack, V. I. & Noddack, W. (1933). Z. Anorg. Allg. Chem. 215, 129–184.
- [2] Jeżowska-Trzebiatowska B., (1939). Atti. Contr. Int. Chim. II Roma, 695.
- [3] Lis, T., Głowiak, T., Jeżowska-Trzebiatowska, B. (1975). Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. 23, 739-743.
- [4] Lis, T., Jeżowska-Trzebiatowska, B. (1976). Acta Cryst. B32, 867-869.

SYNTEZA SOLWOTERMALNA I CHARAKTERYSTYKA NANOROZMIAROWYCH MIESZANYCH TLENKÓW CYNKU I GLINU O STRUKTURZE SPINELU JAKO NOŚNIKÓW KATALIZATORÓW PLATYNOWYCH

Wiktoria Staszak, Mirosław Zawadzki

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna2, 50-422 Wrocław

Mieszane tlenki metali od dawna znajdują się w obszarze zainteresowań badaczy ze względu na ich właściwości katalityczne, optyczne, elektrochemiczne i inne. W katalizie są one stosowane zarówno jako katalizatory jak i nośniki katalizatorów między innymi platyny, palladu, rutenu i renu. Wśród wspomnianych tlenków intensywnie badaną grupę stanowią związki o strukturze spinelu, czyli AB_2O_4 , gdzie A,B- są metalami dwu-, trój- bądź czterowartościowymi (m.in. Zn, Al, Mg, Fe, Mn, Cr, Ti). Spinele krystalizujące w tzw. „normalnej strukturze spinelu” posiadają jony tlenu gęsto upakowane w sieć sześcienną, w której kationy A i B znajdują się odpowiednio w tetraedrycznym i oktaedrycznym położeniu. W tzw. „odwróconej strukturze spinelu” połowa jonów B zajmuje tetraedryczne miejsca pozostałe jony B (podobnie jak A) zajmują miejsca oktaedryczne.

Ogólny trend związany z nanokrystalicznymi materiałami szczególnie widoczny jest w katalizie, gdzie niezwykle istotną rolę odgrywa duża powierzchnia właściwa nośnika, która niejednokrotnie osiąga wielkość rzędu kilkuset m^2/g substancji. Jedną z metod otrzymywania materiałów nanorozmiarowych jest metoda solwotermalna polegająca na umieszczeniu naczynia reakcyjnego w autoklawie i ogrzaniu całości do temperatury powyżej temperatury wrzenia rozpuszczalnika. Powstające w autoklawie ciśnieni autogeniczne uzależnione jest od prężności par zastosowanego medium reakcji, którym może być zarówno woda jak i ciecze organiczne. Ogrzewanie autoklawu może zachodzić tradycyjnie- z użyciem pieca elektrycznego lub też z wykorzystaniem mikrofal, w każdym z przypadków reakcja zachodzi szybciej niż pod ciśnieniem atmosferycznym.

W trakcie badań otrzymywano glinian cynku, $ZnAl_2O_4$, wykorzystywany jako katalizator wielu reakcji chemii organicznej jak i nieorganicznej. Do syntezy użyto 1,4-butandiolu jako medium reakcji oraz autoklawu z ogrzewaniem tradycyjnym. Otrzymane próbki badano przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), transmisyjnej mikroskopii elektronowej wysokiej rozdzielczości (HRTEM), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) z analizą EDS. Poddano je również badaniom porowatości, efektów cieplnych (DTA-TG) oraz chemisorpcji wodoru i tlenu.

Na podstawie otrzymanych dyfraktogramów XRD wyliczono, używając wzoru Sherrer'a, rozmiar ziarna nośnika przed i po wygrzaniu w atmosferze utleniającej oraz po naniesieniu platyny i wygrzaniu w atmosferze redukującej, które wynosiły odpowiednio: 3.2 nm, 4.1 nm, 5.6 nm- co świadczy o dobrej stabilności termicznej układu. Zdjęcia HRTEM pozwoliły na policzenie wielkości poszczególnych krystalitów, jak i określenie odległości międzypłaszczyznowych, które wynosiły zazwyczaj 0.29 nm i 0.24nm i odpowiadały odpowiednio odległościom płaszczyzn (220) i (311) w kubicznej sieci spinelu. Fig. 1 przedstawia obraz HRTEM $ZnAl_2O_4$ po

wygrzaniu w 550°C, gdzie dobrze widoczny jest sferyczny kształt nanokrystalitów glinianu cynku. Obecność platyny została potwierdzona w badaniach chemisorpcji wodoru. Również na zdjęciach HRTEM (Fig. 2) można dostrzec obecność nanocząstek platyny.

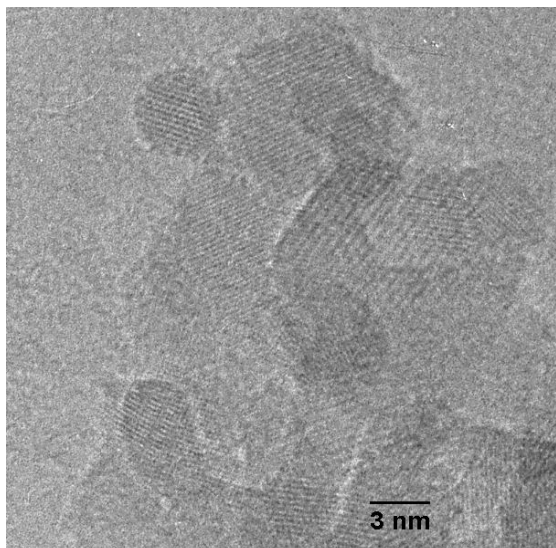


Fig.1. HRTEM nośnika: ZnAl_2O_4

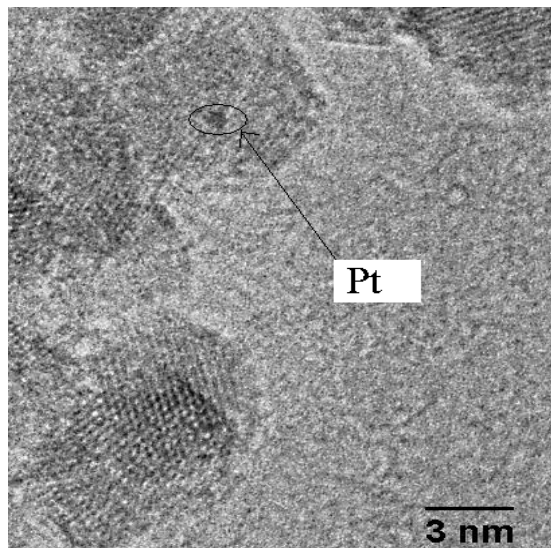


Fig.2. HRTEM katalizatora: $\text{Pt/ZnAl}_2\text{O}_4$

Z badań chemisorpcji wodoru wyliczono rozmiar i dyspersję cząsteczek platyny w badanej próbce; wynosiły one odpowiednio 1 nm i 90%.

Powierzchnia właściwa próbki niewygrzewanej zmniejszyła się z $S_{\text{BET}}=409.7 \text{ m}^2/\text{g}$ do $S_{\text{BET}}=179.6 \text{ m}^2/\text{g}$ po kalcynowaniu w 550°C i następnie do $S_{\text{BET}}=121.8 \text{ m}^2/\text{g}$ po naniesieniu platyny i zredukowaniu jej w 550°C, co jest wynikiem zmian w kształcie oraz wielkości porów w próbce.

Badania glinianu cynku otrzymanego w warunkach solwotermalnych potwierdziły nanorozmiarowość oraz dużą powierzchnię właściwą BET uzyskanych nośników i katalizatorów oraz dobrą dyspersję platyny co sprawia, że materiał ten może znaleźć szereg zastosowań katalitycznych.

Podziękowania:

Autorzy pracy pragną podziękować Pani Ludwinie Krajczyk za wykonanie zdjęć HRTEM oraz Paniom dr hab. Janinie Okal i Annie Cieleckiej za pomiary chemisorpcji wodoru.

NOWY SPOSÓB WYZNACZANIA HOLOEDRII. PODEJŚCIE METODYCZNE

Kazimierz Stróż

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

W kryształach nieorganicznych symetria sieci (holoedria) pokrywa się z symetrią kryształu w 97%[1], dlatego jej określenie jest pierwszym krokiem wyznaczania grup przestrzennych. Grupa symetrii sieci w pozostałych przypadkach jest również interesująca, gdyż może zawierać operacje bliźniakowania meroedrycznego[2-4]. Automatyczne poszukiwania operacji bliźniakowania oparte są na wyznaczeniu symetrii komórek zredukowanych (Niggli lub Burgera) szeroko rozpowszechnionym podejściem macierzowym (Mighell i wsp., od 1970) lub metodą Le Page (1982).

Ostatnio Lebediew i inni (2006) [5] zastosował kombinatoryczne generowanie wszystkich macierzy symetrii o elementach $\{-1,0,1\}$ zakładając słusznie, że taki zbiór pokrywa wszystkie operacje symetrii komórek zredukowanych, a więc zawiera również operacje bliźniakowania meroedrycznego. Zwart, Grosse-Kunstleve i Adams skorygowali liczbę macierzy w takim zbiorze z 504 do 480 i zweryfikowali techniką siłową (*brute-force*) tezę o kompletności zbioru, z punktu widzenia symetrii komórek zredukowanych. Autorzy znaleźli w zbiorze 81 osi dwukrotnych, które wykorzystali do ulepszenia algorytmu Le Page.

Zbiór Lebediewa można jednak bezpośrednio wykorzystać do wyznaczania holoedrii. Opracowana koncepcja „odwrotnej metody macierzowej” polega na wyfiltrowaniu ze zbioru tylko izometrii odpowiadających danej komórce elementarnej. Wstępne eksperymenty pokazały, że w przypadku dobrze określonych parametrów sieciowych komórek procedura działa nadzwyczaj sprawnie. Również skuteczna jest kontrola błędów doświadczalnych i ewentualne podejmowanie decyzji w niejednoznacznych przypadkach za pomocą kąta δ (Le Page) pomiędzy niezmienniczym kierunkiem w przestrzeni rzeczywistej i odwrotnej oraz deformacjami długości i kątów komórki.

W pracy zaprezentowane zostaną wyniki pierwszego etapu badań: drobiazgową analizę pełnego zbioru macierzy symetrii z elementami $\{-1,0,1\}$: struktura zbioru, charakterystyka geometryczna macierzy w przestrzeni rzeczywistej i odwrotnej, dozwolone kierunki symetrii i ich krotności, cechy metryczne macierzy. Zostanie również pokazane, że zbiór zawiera operacje symetrii w komórkach, które nie są komórkami Burgera. Analiza zbioru 480 macierzy (lub 960, gdy inwersja jest dozwolona) rzuca światło na wzajemne relacje pomiędzy komórkami konwencjonalnymi, Niggli, Burgera czy Delaunaya i stanowi realne wyśrodkowanie pomiędzy minimalnym, sztywnym opisem konwencjonalnym a holoedriami zawierającymi macierze zbudowane z dowolnych liczb całkowitych.

Literatura

- [1] A. D. Mighell, C. R. Hubbard, J. K. Stalick, *NBS*AIDS80: A FORTRAN Program for Crystallographic Data Evaluation*, NBS (USA), Tech. Note 1141 (1981)
- [2] H. Flack, *Acta Cryst. A* **43**, (1987) 564-568
- [3] H. Grimmer, *Acta Cryst. A* **59**, (2003) 287-296
- [4] Y. Le Page, *J. Appl. Cryst.* **35**, (2002) 175-181
- [5] A. A. Lebedev, A. A. Vagin, G. N. Marshudov, , *Acta Cryst. D* **62**, (2006) 83-95

DECAGONAL QUASICRYSTAL PHASES IN Al-Fe-(Cr, Mn) ALLOYS

M. Surowiec¹, D. Pavlyuchkov³, S. Balanetsky³, W. Kowalski¹, B. Grushko²

¹*Institute of Materials Science, University of Silesia, 40007 Katowice, Poland*

²*Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich, D-52425 Jülich, Germany*

³*I.N. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, 03680 Kiev 142, Ukraine*

The majority of the stable quasicrystals in Al-based alloy systems are formed in alloys containing Cu, Ni or Pd and an additional transition element (see [1] and references therein). However, they were in addition observed in Al-Ir-Os [2], which does not belong to the above-mentioned group.

Investigation of the Al-Fe-Cr and Al-Fe-Mn phase diagrams revealed formation of stable decagonal quasicrystals also in these alloy systems. In both cases the decagonal phases have periodicity of ~ 1.2 nm in the specific directions (D3), and are formed around $\text{Al}_{72}\text{Fe}_{16}\text{Cr}_{12}$ and $\text{Al}_{72}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_{18}$ compositions. In Al-Fe-Cr they were not observed in as-cast materials but only after prolonged thermal annealing just below their solidus temperature. In Al-Fe-Mn a strong temperature dependence of the compositional region of the D3-phase was observed. The (incongruent) melting of the Al-Fe-Cr D3-phase was observed at 1083°C, while of the Al-Fe-Mn D3 phase at 1020°C. These observations are discussed in the context of the quasicrystals formation in the Al-based alloy systems.

References

- [1] B. Grushko and T. Velikanova, CALPHAD (2007)
- [2] S. Katrych, Th. Weber, M. Kobas, L. Massüger, L. Palatinus, G. Chapuis, W. Steurer, J. Alloys Comp. (2007)

WZROST I CHARAKTERYSTYKA SAMOORGANIZUJĄCYCH SIĘ MIKROSTRUKTUR KOMPOZYTU EUTEKTYCZNEGO CoSi₂-Si

K. Szostek, W. Gurdziel, Z. Wokulski

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

Ostatnie kilka lat to okres intensywnych badań, dotyczących kompozytów eutektycznych typu metal-półprzewodnik, otrzymywanych z wykorzystaniem techniki krystalizacji kierunkowej *in situ*. Ze względu na interesujące właściwości fizyczne oraz stosunkowo prostą technikę otrzymywania, materiały te stanowią grupę potencjalnych kandydatów do praktycznych zastosowań w mikroelektronice. Przegląd literatury, dotyczącej kompozytów tego typu, dostarcza niewielu informacji na temat kompozytu eutektycznego CoSi₂-Si.

Podczas procesu otrzymywania największy wpływ na mikrostrukturę kompozytów eutektycznych tego typu mają dwa podstawowe parametry krystalizacji kierunkowej, jakimi są prędkość wzrostu i gradient temperatury na froncie krystalizacji. Dlatego celem pracy było ustalenie wartości obu parametrów, umożliwiających otrzymanie włóknistej mikrostruktury kompozytu eutektycznego CoSi₂-Si.

Kompozyt ten otrzymywany był metodą Bridgmana. Wszystkie procesy wzrostu prowadzone były przy stałej wartości gradientu temperatury na froncie krystalizacji, wynoszącej 170K/cm. Badano wpływ prędkości wzrostu na mikrostrukturę otrzymywanej eutektyki. Zakres stosowanych prędkości wzrostu mieścił się w przedziale (20-500)μm/min.

Przygotowane próbki badano przy użyciu mikroskopii świetlnej (mikroskop interferencyjny OPTON, Nikon Alphaphot 2) i elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM). Analiza składu fazowego została przeprowadzona przy pomocy dyfraktometru polikrystalicznego PHILIPS PW 1130.

Wykazano, iż w celu otrzymania samoorganizującego się kompozytu eutektycznego CoSi₂-Si o ukierunkowanej mikrostrukturze włóknistej, przy stałej wartości gradientu temperatury na froncie krystalizacji, wynoszącej 170K/cm, należy zastosować prędkości wzrostu $\leq 100\mu\text{m/min}$.

BADANIA MIKROSKOPOWE METEORYTU KSIĘŻYCOWEGO DaG 400

Marian Szurgot*, Krzysztof Polański i Tomasz Jakubowski*****

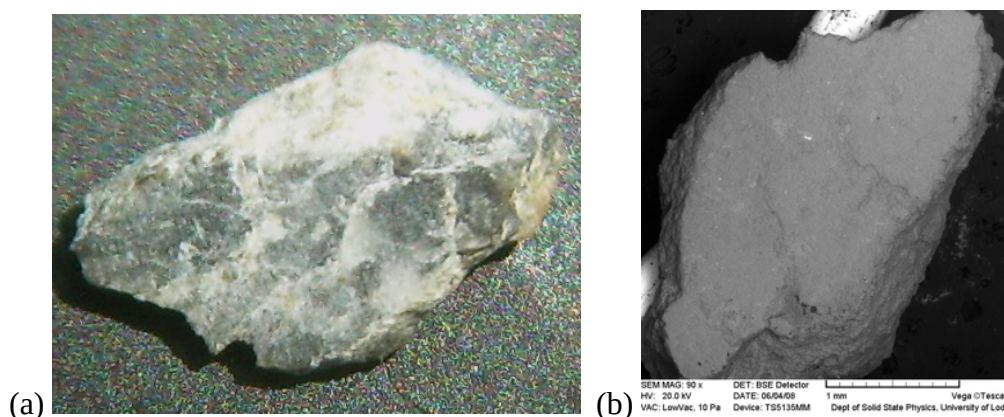
*Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej,

Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl

**Katedra Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Łódzkiego,
Pomorska 149/153, 90 236 Łódź, kpolanski@mvii.uni.lodz.pl

***Instytut Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej,
Stefanowskiego 11, 90 924 Łódź, illaneus@gmail.com

Badania meteorytów księżycowych oraz próbek materii księżycowej pobranych podczas misji kosmicznych Apollo i Luna dostarczają cennych informacji o procesach tworzenia i ewolucji materii Księżyca. Meteoryt Dar al Gani 400 (Dag 400) znaleziono na pustyni w Libii w 1998 roku. W ciągu minionych 10 lat meteoryt ten był przedmiotem intensywnych badań (m.in. [1-3]). Ustalono, że jest on przedstawicielem nielicznej grupy meteorytów księżycowych, liczącej obecnie 50 meteorytów, oraz że pochodzi terenów gór księżycowych. Celem naszej pracy było określenie składu pierwiastkowego i mineralnego okazu meteorytu DaG 400 przy pomocy analitycznej mikroskopii elektronowej i porównanie ich z wynikami otrzymanymi przez wcześniejszych badaczy. Do określenia składu pierwiastkowego i mineralnego meteorytu zastosowano mikroanalizator rentgenowski EDX Link ISIS produkcji Oxford Instruments, a do badań mikrostruktury mikroskopy optyczne Zeissa i skaningowy mikroskop elektronowy Tescan VEGA 5135. Badania przeprowadzono na okazie meteorytu o wymiarach około 3mm x 2mm (Rys. 1).

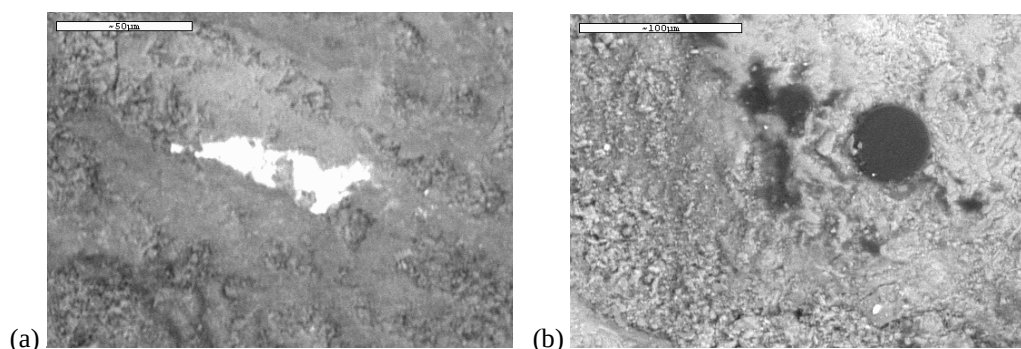


Rys. 1. Meteoryt księżycowy DaG 400. (a) Widok meteorytu w świetle widzialnym, (b) Obraz BSE meteorytu uzyskany pod skaningowym mikroskopem elektronowym. Obraz (a) uwidacznia obecność piroksenów (ciemniejsze minerały) oraz plagioklazów (jasne minerały).

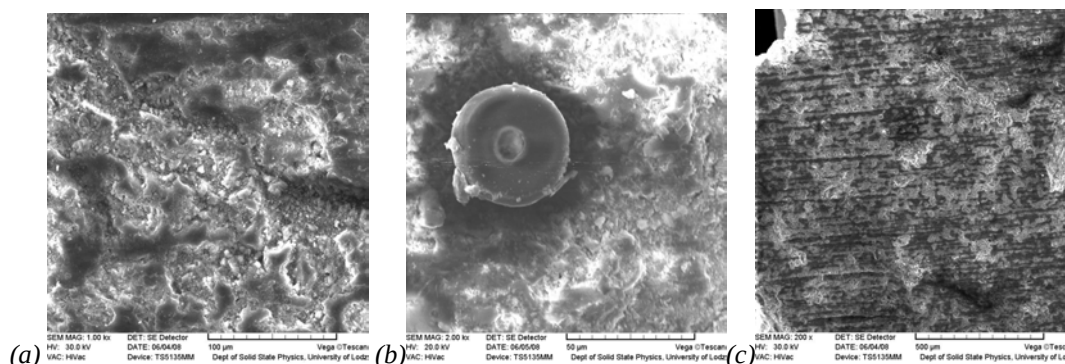
Analiza średniego składu meteorytu DaG 400 z wykorzystaniem analitycznej mikroskopii elektronowej ujawniła, że głównymi pierwiastkami tworzącymi materię tego achondrytu są: O (45 %wag.), Si (21 %), Al (16 %), Ca (12%), Mg (2.9 %), Fe (2.7 %), które obejmują blisko 100 % całego składu mineralnego NWA 4435. Innymi pierwiastkami obecnymi w naszym okazie są: Na (0.4 %) i K (0.2%). Lokalnie

stwierdzono występowanie także S, Ni, Cr, oraz C. Ten skład i proporcje pierwiastków są zbliżone do składu wcześniej badanych okazów achondrytu DaG 400 [1-3].

Badany meteoryt wykazuje drobnoziarnistą teksturę bazaltową z fragmentami mikrobrekcji tkwiącymi w skale macierzystej. Dominują w niej dwa minerały: pirokseny wapniowe ($(\text{Mg,Fe,Ca})\text{SiO}_3$ o małej zawartości Ca, o barwie szarej), oraz plagioklasy (skalenie wapniowo-sodowe) o dużej zawartości białego anortytu ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) i małej zawartości albitu ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). W badanym meteorycie stwierdzono występowanie także innych akcesorycznych minerałów: kamacytu (Fe,Ni), troilitu (FeS) (Rys. 2), oliwinów ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$), ortopiroksenów ($(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$), chromitu (FeCr_2O_4), ilmenitu (FeTiO_3), kalcytu (CaCO_3) i krzemionki (SiO_2).



Rys.2. (a) Inkluzje: (a) troilitu (FeS) oraz (b) kamacytu (Fe,Ni) w otoczeniu anortytowo-piroksenowym. Obrazy BSE. (a) Anortyt (jasnoszary), piroksen (szary), troilit jasny. (b) Anortyt (szary), kamacyt (jasne kropki). Na Rys. (b) widoczna czarna kulka szkliva jest typową dla materii księżycowej.



Rys.3. (a) Drobnokrystaliczna tekstura fragmentu meteorytu, (b) kulka szkliva plagioklazowego, (c) warstwowa struktura fragmentu meteorytu. Ciemne żyłki to prawdopodobnie kalcyt. Obrazy BSE oraz SE ze skaningowego mikroskopu elektronowego.

Skład pierwiastkowy, skład mineralny oraz tekstura skalna potwierdzają pozaziemskie pochodzenie badanego okazu oraz jego przynależność zarówno do grupy achondrytów, jak również do meteorytów planetarnych, księżycowych, zgodnie z wcześniejszymi ustaleniami.

Literatura

- [1] J. Zipfel i in., MAPS **33** (1998) A171, 61 Annual Meteoritical Society Meeting
- [2] M. Bukovanska i in. , MAPS, **34** (1999) A21
- [3] A.S. Semenova i in. , Lunar Planetary Science **XXXI** (2000) 1252.pdf

BADANIE OLIWINÓW ZIEMSKICH I POZAZIEMSKICH ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII RAMANA

Marian Szurgot*, Krzysztof Kisiel i Renata Kisiel****

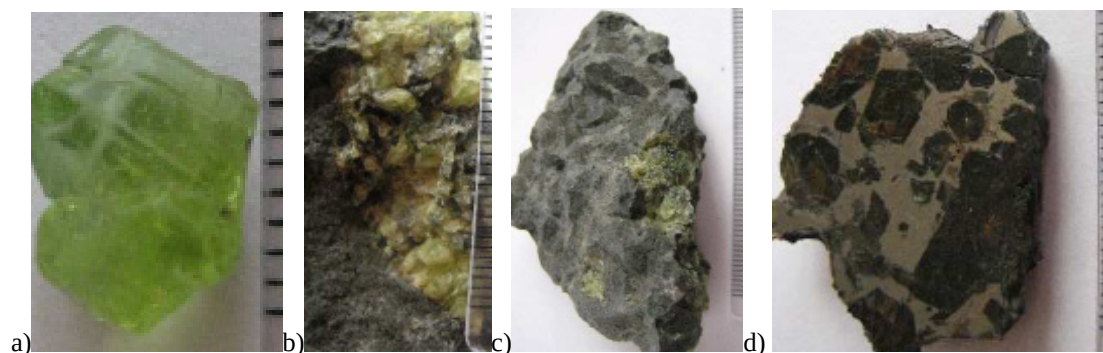
*Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej,
Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl

**Katedra Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej,
Żeromskiego 116, 90 924 Łódź

Oliwiny ($\text{Mg,Fe}_2\text{SiO}_4$) są ważną rodziną minerałów skałotwórczych Ziemi oraz materii pozaziemskiej. Stanowią główny składnik płaszczów planetarnych. W skorupie ziemskiej jest 15%, w meteorytach kamiennych typu chondrytów 40%, a w meteorytach żelazno-kamiennych typu pallasytów 50% oliwinów. Oliwiny i ich wysokociśnieniowa odmiana polimorficzna ringwoodyt należą do krzemianów wyspowych. Minerale te są krzemianami magnezu i żelaza i należą do ciągłego szeregu izomorficznego utworzonego przez forsteryt Mg_2SiO_4 (Fo) oraz fajalit Fe_2SiO_4 (Fa).

Spektroskopia Ramana wykorzystująca zjawisko nieelastycznego rozpraszania światła jest jedną z ważniejszych, współczesnych metod identyfikacji minerałów. Identyfikacja minerału tą techniką jest dokonywana przez porównanie otrzymanego widma Ramana z widmem wzorcowym minerału umieszczonym w bazach widm i w publikacjach. Celem naszej pracy było wykrycie, zidentyfikowanie i zanalizowanie oliwinów obecnych w skałach ziemskich oraz meteorytach za pomocą spektroskopii ramanowskiej. Badania przeprowadzono wykorzystując spektrometr T-6400 firmy Jobin-Yvon wyposażony w mikroskop konfokalny BX-40 Olympus.

Badano następujące okazy skał ziemskich i pozaziemskich: kryształy oliwinu z Pakistanu (Rys. 1a), bombę oliwinową z Kozakowa w Czechach (Rys. 1b), bazalt nefelinowy z Lutyni (Rys. 1c), meteoryty żelazno-kamienne: pallasyt Brahin (Rys.1d) i mezosyderyt Estherville, oraz nowo odkryte chondryty NWA4505 i NWA4560.

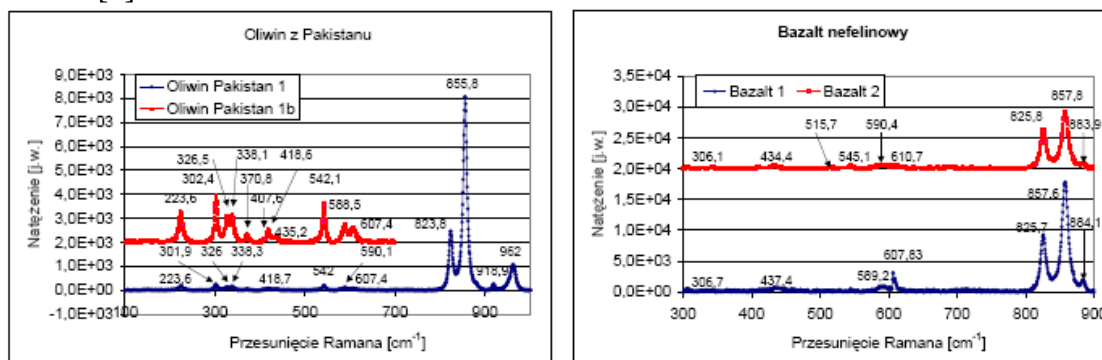


Rys. 1. (a) Kryształ oliwinu z Pakistanu, (b) bomba oliwinowa z Czech, (c) bazalt nefelinowy, (d) pallasyt Brahin.

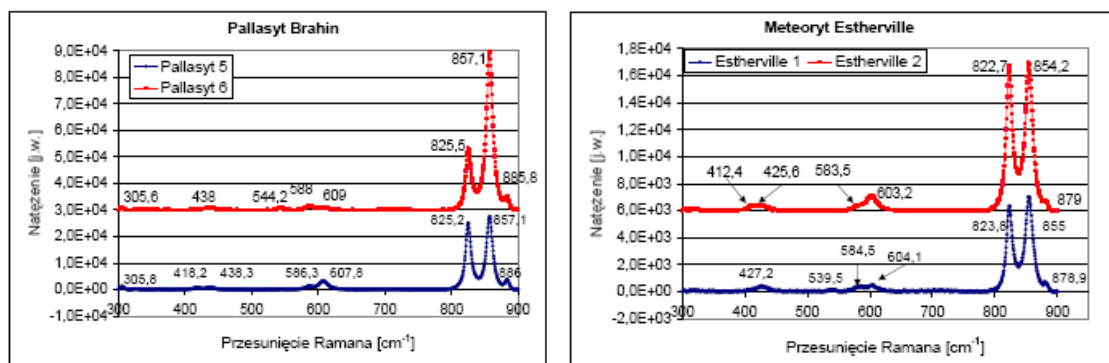
Przykładowe widma ramanowskie wzbudzone linią 514.5 nm lasera argonowego przez oliwiny obecne w różnych badanych okazach są pokazane na Rys. 2, 3 i 4.

Prezentowane widma ujawniają obecność oliwinów w bombie oliwinowej i bazalcie nefelinowym (Rys. 2), w pallasycie Brahin i mezosyderycie Estherville (Rys. 3) oraz w chondrytach NWA4505 i NWA4560 (Rys. 4). Są to typowe widma oliwinu, co można stwierdzić analizując widmo dobrze strukturalnie uporządkowanego kryształu

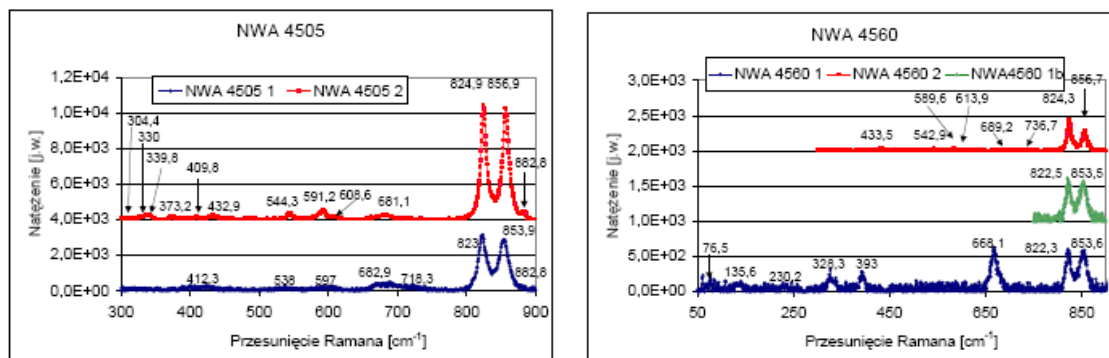
oliwinu z Pakistanu (Rys.2) i widm literaturowych [1,2]. Cechą charakterystyczną widma oliwinów jest występowanie dubletu 820 cm^{-1} i 850 cm^{-1} , a położenia pików tego dubletu są zależne od zawartości forsterytu i fajalitu, co umożliwia określenie składu oliwinu [2].



Rys.2. Widma Ramana oliwinu z Pakistanu oraz oliwinu z bazaltu nefelinowego. Dominujące linie dubletu 820 cm^{-1} i 850 cm^{-1} są charakterystyczne dla oliwinu i umożliwiają określenie zawartości forsterytu. Skład oliwinu z Pakistanu Fo95Fa5, a oliwinu z bazaltu nefelinowego Fo100, co oznacza czysty forsteryt.



Rys. 3. Widma Ramana oliwinu z pallasytu Brahina oraz mezosyderytu Estherville. Oliwin z pallasytu jest czystym forsterytem (Fo100), a oliwin z mezosyderytu ma skład: Fo96Fa4 i Fo90Fa10.



Rys. 4. Widma Ramana oliwinu z chondrytu NWA 4505 oraz chondrytu NWA 4560. Skład oliwinu z meteorytu NWA 4505: Fo91Fa9 i Fo100, a oliwinu z chondrytu NWA 4560: Fo87Fa13, Fo88Fa12 i Fo98Fa2.

Wyniki pokazują, że oliwiny pozaziemskie i ziemskie są wzbogacone w forsteryt.

Literatura

- [1] A. Chopelas, American Mineralogist **76** (1991) 1101.
- [2] K.E. Kuebler, B.L. Jolliff, A. Wang, L.A. Haskin, Geochim. Cosmochim. Acta **70** (2006) 6201.

CHONDRY I CIASTO SKALNE W METEORYCIE NWA 4435

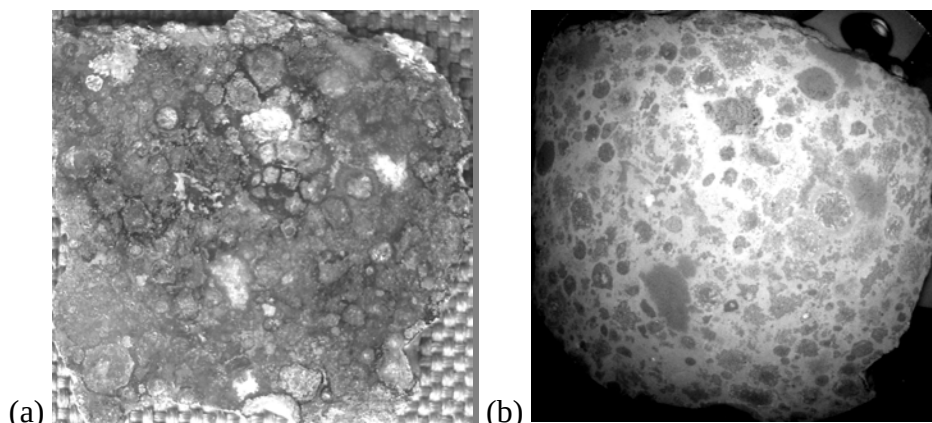
Marian Szurgot* i Krzysztof Polański**

*Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej,
Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl

**Katedra Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Łódzkiego,
Pomorska 149/153, 90 236 Łódź, kpolanski@mvii.uni.lodz.pl

Badania materii pozaziemskiej, zwłaszcza jej składu pierwiastkowego, izotopowego i mineralnego dostarczają cennych informacji o procesach tworzenia i ewolucji materii Wszechświata. Celem pracy było określenie składu pierwiastkowego oraz przeprowadzenie analizy chondr i ciasta skalnego meteorytu NWA 4435. NWA 4435 to nowy meteoryt, znaleziony w lutym 2006 r w Maroku, wstępnie sklasyfikowany jako chondryt węglisty CV3 [1]

Do określenia składu pierwiastkowego i mineralnego meteorytu zastosowano mikroanalizator rentgenowski EDX Link ISIS produkcji Oxford Instruments, a do badań mikrostruktury mikroskopy optyczne Zeissa i skaningowy mikroskop elektronowy Tescan VEGA 5135. Badania przeprowadzono na okazie meteorytu w postaci wypolerowanej płytki (Rys. 1).



Rys. 1. Chondryt węglisty NWA 4435. (a) Widok meteorytu w świetle widzialnym, (b) obraz BSE meteorytu uzyskany pod mikroskopem elektronowym. Obrazy pokazują chondry i ciasto skalne. Pole widzenia 33 mm x 33 mm.

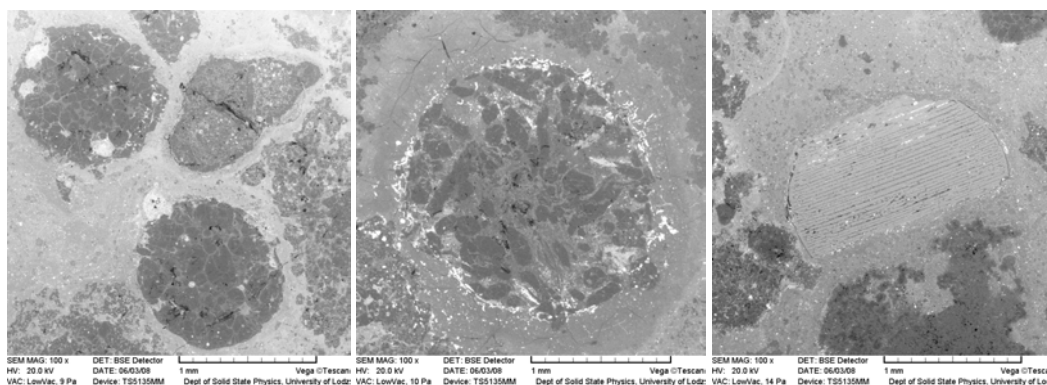
Analiza średniego składu meteorytu NWA 4435 z wykorzystaniem analitycznej mikroskopii elektronowej ujawniła, że głównymi pierwiastkami tworzącymi materię tego chondrytu są: O (38 %), Fe (30 %), Si (12 % wag.) oraz Mg (10 %), które obejmują około 90 % całego składu mineralnego NWA 4435. Istotnymi składnikami meteorytu o wkładzie łącznym około 10 % są : Ca (4.1%), S (1.6), Cr (1.5%), Al (1.4%), K (0.8%), Ni (0.6%) oraz C (około 1%). Ten skład i proporcje pierwiastków są zbliżone do składu wcześniej badanych chondrytów węglistych i zbliżone do naszych pomiarów tego meteorytu z wykorzystaniem fluorescencyjnej spektroskopii rentgenowskiej EDXRF [2].

Ujawniono i zanalizowano typowe dla tej klasy meteorytów struktury - chondry (Rys. 1 i 2). Stwierdzono, że rozmiary chondr określone ich średnicą wynoszą od 0.2 do

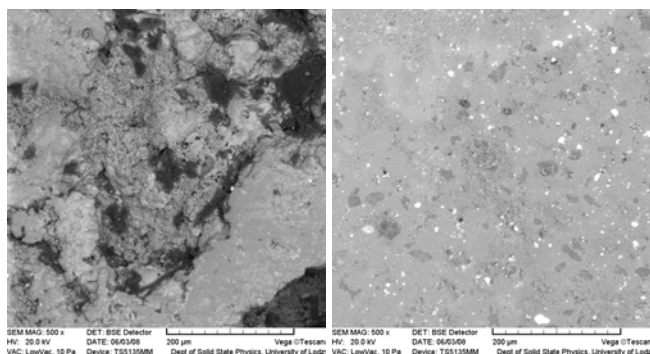
4 mm. Najczęściej występującymi są chondry średnie 0.3-2 mm stanowiące około 80% całej populacji. Ujawniono różne teksturalne typy chondr: oliwinowo porfirowe, oliwinowo-piroksenowo porfirowe, oliwinowe belkowe, eliptyczne piroksenowe, chondry złożone, chondry z obwódkami i inne (Rys. 1, 2).

Oprócz oliwinów ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) i piroksenów ($(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$), stanowiących główny składnik chondr i ciasta skalnego, wykryto także inne minerały, m.in.: grafit, chromit, troilit (FeS) i skalenie. Przedstawicielem piroksenów rombówych jest hipersten, oraz bronzyt, są także pirokseny jednoskośne (klinopirokseny, $(\text{Mg,Fe,Ca})\text{SiO}_3$). W cieście skalnym stwierdzono obecność inkluzji wysokotemperaturowych (CAI).

Żyłki i globule troilitowe obecne w chondrycie NWA 4435 (Rys. 2 i 3) są dowodem ogrzania kolizyjnego i stopienia minerałów niskotemperaturowych tego meteorytu, wskutek przejścia fali uderzeniowej. Troilit jest minerałem o niskiej temperaturze topnienia, co potwierdza tę hipotezę.



Rys.2. Obrazy BSE chondr i otaczającego je ciasta skalnego w meteorycie NWA 4435 widziane pod skaningowym mikroskopem elektronowym. Oliwiny i pirokseny są reprezentowane przez kolor szary, a troilit przez kolor jasno-szary. Kolor ciemno-szary chondr i okruszków drobnokrystalicznej struktury ciasta skalnego świadczy o większej zawartości forsterytu w oliwinie.



Rys.3. Obrazy BSE ciasta skalnego w meteorycie NWA 4435. Obszary czarne - grafit, białe - troilit.

Skład pierwiastkowy i skład mineralny ciasta skalnego i chondr, obecność chondr oraz troilitowych globul i żyłek potwierdzają pozaziemskie pochodzenie badanej skały, jej kolizyjne ogrzanie oraz przynależność do grupy chondrytów węglistych CV3.

Literatura

- [1] Meteoritical Bulletin, no. 94, MAPS 43, in preparation (2008).
- [2] M. Szurgot, I. Tsydel, H. Młodecka, M. Kozanecki, 50 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 2008

FLUORESCENCYJNA SPEKTROSKOPIA RENTGENOWSKA i SPEKTROSKOPIA RAMANA W BADANIACH METEORYTU NWA 4435

M. Szurgot^{*}, I. Tszedel^{*}, H. Młodecka^{} i M. Kozanecki^{***}**

^{*}*Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej,
Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl*

^{**}*Muzeum Archeologiczne i Etnograficzne,
Pl. Wolności 14, 91 415 Łódź, h.mladecka@maie.art.pl*

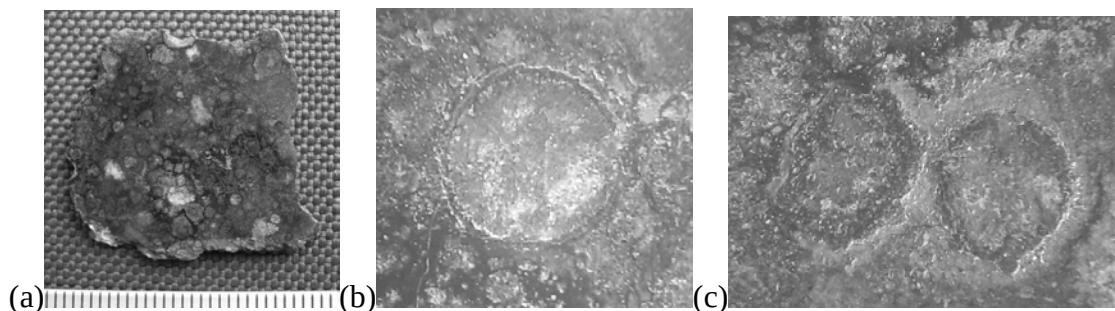
^{***}*Katedra Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej,
Żeromskiego 116, 90 924 Łódź, marcin.kozanecki@p.lodz.pl*

Fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska to jedna z klasycznych metod spektralnej analizy chemicznej służąca do oznaczenia zawartości pierwiastków na podstawie ich rentgenowskich widm fluorescencyjnych. Technika ta jest stosowana głównie do analizy minerałów, metali, materiałów ceramicznych i biologicznych.

Spektroskopia Ramana jest współczesną, nieinwazyjną techniką badawczą stosowaną do charakteryzacji ciał stałych, cieczy i gazów. Spektroskopia Ramana wykorzystuje zjawisko nieelastycznego rozpraszania światła. Jest ważnym narzędziem badawczym w identyfikacji i charakteryzacji krystalicznych i amorficznych minerałów pozaziemskich.

Chondryty węgliste należą do grupy meteorytów pierwotnych, utworzonych w początkach formowania się Układu Słonecznego. W minerałach chondrytów węglistych zapisana jest historia materii naszego układu planetarnego i ziaren materii przedśłonecznej.

Meteoryt NWA 4435, został odkryty w 2006 roku w Maroku i wstępnie sklasyfikowany jako chondryt węglisty CV3 [1]. Podobnie jak i w innych chondrytach również w NWA 4435 obecne są chondry i ciasto skalne. Celem tej pracy było określenie składu pierwiastkowego oraz składu mineralnego chondrytu NWA 4435.

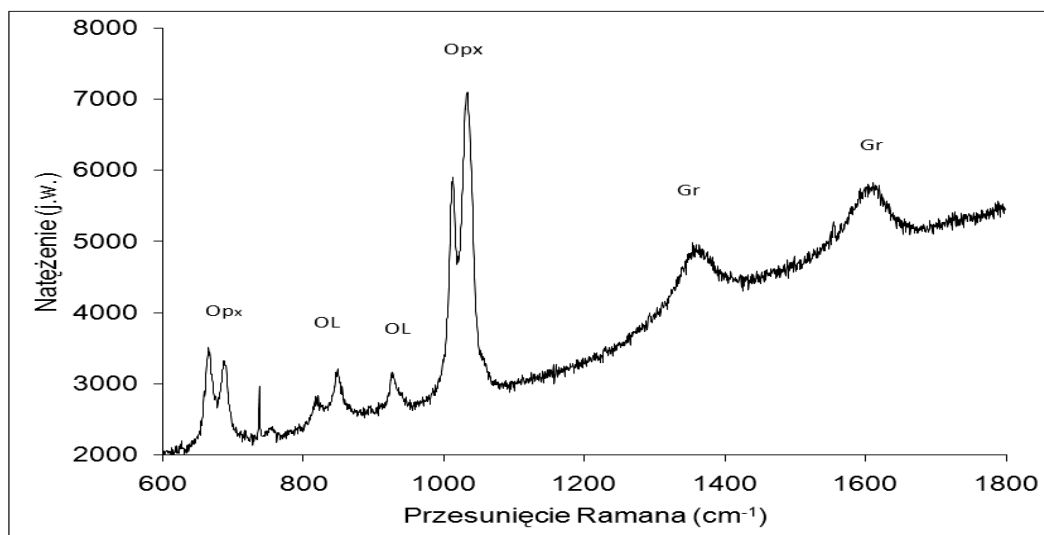


Rys. 1. (a) Chondryt NWA 4435 z widocznymi chondrami i ciastem skalnym. (b,c) chondry oliwinowe o średnicy 2 mm i otaczające je ciasto skalne. Skala milimetrowa.

Badania średniego składu pierwiastkowego prowadziliśmy stosując energodyspersyjny spektrometr fluorescencyjny EDXRF typu PW 4030 produkcji holenderskiej. Identyfikacji minerałów meteorytu NWA 4435 dokonywaliśmy metodą spektroskopii Ramana za pomocą spektrometru T-6400 firmy Jobin-Yvon wyposażonego w mikroskop konfokalny BX-40 Olympus.

Rysunek 1 prezentuje okaz badanego chondrytu w postaci płytki płasko równoległej. Ujawnia on teksturę skały widzianą w świetle odbitym. Ukazuje on dobrze rozróżnialne chondry utworzone przez kuliste agregaty kryształów oliwinów i piroksenów oraz drobnokrystaliczną strukturę otaczającego chondry ciasta skalnego.

Analiza średniego składu meteorytu ujawniła, że głównymi pierwiastkami tworzącymi materię tego chondrytu są: Fe (40-43%), Mg (23%) oraz Si (21% wag.), które obejmują blisko 90 % całego składu mineralnego NWA 4435. Istotnymi składnikami meteorytu o wkładzie łącznym ponad 10 % są: Al (5.7-6.5%), Ca (3.8-4.2%), Ni (2.1-2.3%), Cr (0.69-0.73%), Co (0.46%), Mn (0.2%), S (0.02-0.27%), Cl (0.2%), Ti (0.1%), Ta (0.09%), Cu (0.05%), Sr (0.04%) oraz K (0.02%). Podany skład obejmuje zarówno pierwiastki główne jak i śladowe występujące w tym chondrycie i jest on zbliżony do składu wcześniej badanych chondrytów węglistych. Jednak nasz spektrometr nie ujawnia lekkich pierwiastków ($Z < 11$), m.in. węgla, zwykle 0.4-1.1%, oraz tlenu, stanowiącego zwykle 30-40% masy substancji chondrytów węglistych. Dlatego uszeregowanie zawartości pierwiastków budujących meteoryt NWA 4435 powinno uwzględniać tlen, który ujawniliśmy spektroskopią Ramana w minerałach tego okazu.



Rys.2. Widmo Ramana z mikroobszaru chondrytu NWA 4435. Dominujące linie 666, 688, 1013 i 1033 cm^{-1} są charakterystyczne dla piroksenu rombowego, linie 1366 i 1614 cm^{-1} ukazują grafit, a linie 821, 850 i 929 cm^{-1} ujawniają oliwin co dowodzi, że minerałami tworzącymi ten chondryt są ortopiroksen, oliwin i grafit.

Przykładowe widmo ramanowskie wzbudzone linią 514.5 nm lasera argonowego przez minerały obecne w jednym z mikroobszarów meteorytu NWA 4435 pokazano na Rys. 2. Ujawnia ono obecność kryształów oliwinów, piroksenów rombowych oraz grafitu.

Oprócz oliwinów ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) i piroksenów ($(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$), stanowiących główny składnik chondr i ciasta skalnego, wykryto także inne minerały, m.in.: troilit (FeS), grafit i plagioklaz. Przedstawicielem piroksenów rombowych jest hipersten lub bronzyt, są także obecne pirokseny jednoskośne (klinopirokseny, $(\text{Mg,Fe,Ca})\text{SiO}_3$). W cieście skalnym NWA 4435 znajdują się także inkluzje wysokotemperaturowe (CAI).

Literatura

[1] Meteoritical Bulletin, no. 94, MAPS 43, in preparation (2008).

IDENTYFIKACJA POLIMORFICZNYCH ODMIAN KRZEMIONKI W WYBRANYCH SKAŁACH ZIEMSKICH ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII RAMANA

Marian Szurgot*, Renata Kisiel i Krzysztof Kisiel****

*Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej,
Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl

**Katedra Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej,
Żeromskiego 116, 90 924 Łódź

Krzemionka (SiO_2) jest jednym z ważniejszych minerałów skałotwórczych w kontynentalnej skorupie ziemskiej. Występuje w wielu odmianach polimorficznych. Kwarc, trydymit i krystobalit występują w formach niskotemperaturowych i wysokotemperaturowych. Wysokociśnieniowe formy krzemionki: coesyt i stiszowit znajdujące się w kraterach meteorytowych i w samych meteorytach.

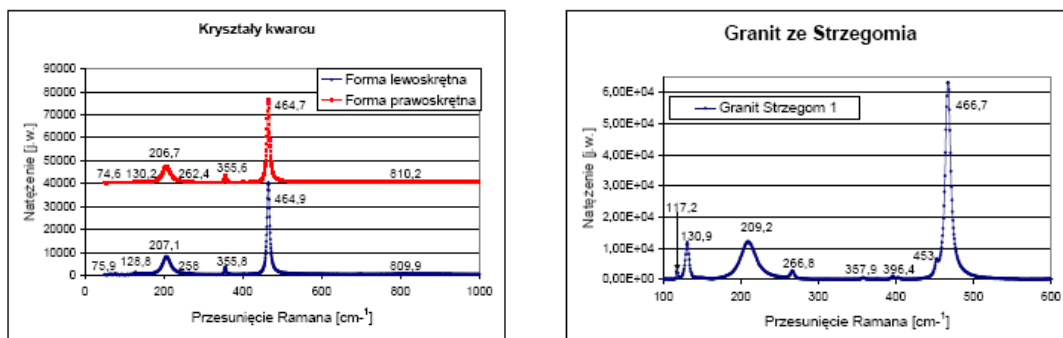
Jedną z ważniejszych, współczesnych metod identyfikacji minerałów jest spektroskopia Ramana, która wykorzystuje zjawisko nieelastycznego rozpraszania światła. Celem tej pracy było wykrycie, zidentyfikowanie i zanalizowanie form polimorficznych krzemionki w wybranych minerałach i skałach ziemskich pochodzących z różnych krajów za pomocą spektroskopii ramanowskiej. Badania prowadzono wykorzystując spektrometr T-6400 firmy Jobin-Yvon wyposażony w mikroskop konfokalny BX-40 Olympus.

Badano następujące okazy skał i minerałów: kryształy kwarcu lewo- i prawoskrętnego (Rys. 1a), granit ze Strzegomia, skałę z Wiśniówki w województwie świętokrzyskim, skamieniałe drewno z Madagaskaru (Rys.1b), skamieniałe drewno z okolic Lwowa (Rys. 1c), skałę z Vechec w Słowacji, skałę ze wsi Gaj-Policzko w województwie łódzkim, obsydian z Turcji (Rys. 1d) oraz ziarna trydymitu z Maglovec w Słowacji.

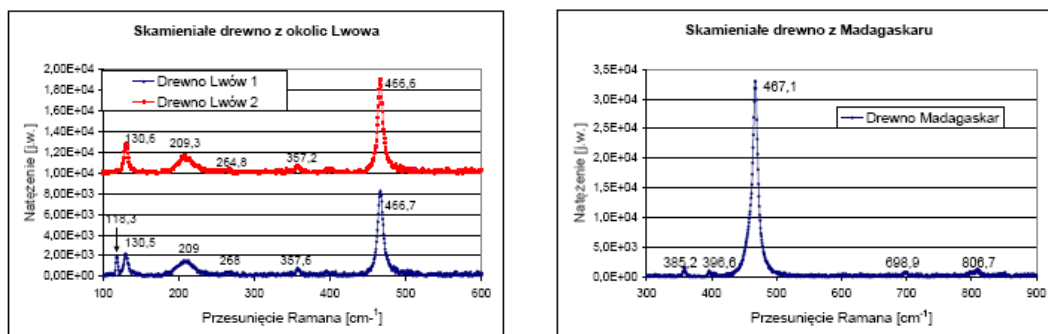


Rys. 1. (a) Kryształy kwarcu, (b,c)) skamieniałe drewno z Madagaskaru i z okolic Lwowa, c) obsydian z Turcji..

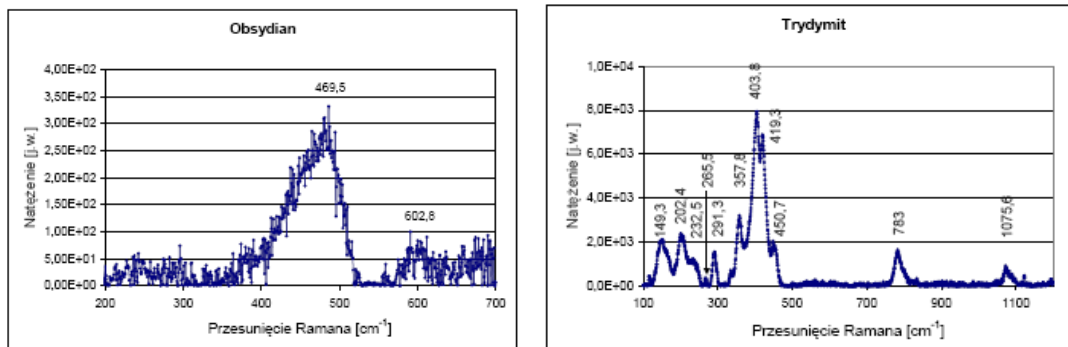
Przykładowe widma ramanowskie wzbudzone linią 514.5 nm lasera argonowego przez minerały obecne w różnych badanych okazach prezentowane są na Rys. 2, 3 oraz 4. Ujawniają one obecność kryształów kwarcu (Rys. 2 i 3) oraz trydymitu (Rys. 4). Widmo szklawa wulkanicznego obsydianu wykazuje formę charakterystyczną dla stanów o niskim uporządkowaniu strukturalnym (Rys. 3). We wszystkich badanych skałach wykryto obecność dobrze strukturalnie uporządkowanego kwarcu, ale również ujawniono obecność i innych ziemskich minerałów współwystępujących w danej skale.



Rys.2. Widma Ramana okazów kryształu górskiego oraz kwarcu obecnego w granicie ze Strzegomia. Dominująca linia 464cm⁻¹ i średnia linia 207cm⁻¹ są charakterystyczne dla kwarcu niskotemperaturowego, linia dominująca w kwarcu obecnym w granicie jest przesunięta do wartości 467 cm⁻¹, co sugeruje obecność kwarcu wysokotemperaturowego.



Rys. 3. Widma Ramana skamieniałego drewna z okolic Lwowa oraz drewna z Madagaskaru. Kwarc obecny w obu okazach skamieniałego drewna wykazuje dominującą linię 467 cm⁻¹ i widmo podobne do widma kwarcu z granitu. Obecność kwarcu w skamieniałym drewnie jest wynikiem procesów sylikacji.



Rys. 4. Widmo Ramana obsydianu z Turcji oraz trydymitu. Widmo obsydianu wykazuje szerokie, rozmyte piki charakterystyczne dla stanu amorficznego substancji. Dominujący pik 469 cm⁻¹ i średni 603 cm⁻¹ w widmie obsydianu są charakterystyczne dla pierścieni SiO₄ [1]. Widmo trydymitu pokazuje, że jest to inna niż kwarc odmiana krzemionki. Identyfikacja trydymitu, podobnie jak i innych polimorfów krzemionki oraz innych minerałów jest możliwa poprzez porównanie otrzymanego widma Ramana z widmem wzorcowym minerału umieszczonym w bazach danych widm ramanowskich i w publikacjach (np. [1]).

Uzyskane wyniki potwierdzają dużą użyteczność spektroskopii Ramana w badaniach mineralogicznych, geologicznych i krystalograficznych minerałów i skał ziemskich. Nasze zainteresowania obejmują także badania różnych minerałów i odmian polimorficznych krzemionki obecnych w skałach pozaziemskich.

Literatura

- [1] P. Gillet, Applications of vibrational spectroscopy to geology, w: Handbook of vibrational spectroscopy. Applications in industry, materials and the physical sciences, **4** (2002) 3169.

PORÓWNANIE POMIARÓW WIELKOŚCI KRYSTALITÓW W WIELOWARSTWACH NiFe/Cu METODAMI XRD I TEM

Adam Tokarz

*Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki
Stosowanej, Politechnika Częstochowska, Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa*

Wprowadzenie

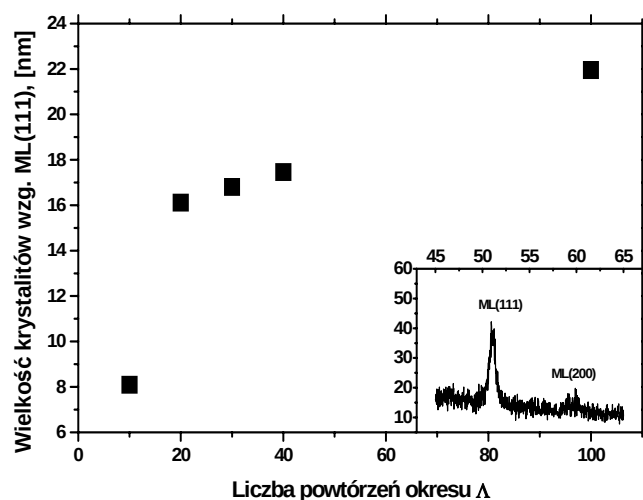
Zainteresowanie układami wielowarstwowymi składającymi się z pojedynczych warstw o grubości poniżej 1 nm wytwarzanych metodami elektrochemicznymi wynika z odmiennych właściwości takich struktur materiałowych od właściwości objętościowych pojedynczych materiałów wchodzących w skład wielowarstwy. Szczególne zainteresowanie tego typu materiałami dotyczy wykorzystania efektu GMR (gigantycznej magnetorezystancji) [1] oraz możliwości wytworzenia materiałów o twardości przekraczającej twardość materiałów wchodzących w skład wielowarstwy [2]. Dla najczęściej stosowanych metod wytwarzania tego typu wielowarstw, sputtering czy elektroosadzanie, istotna jest kontrola m.in. grubości podwarstw, składu chemicznego, uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej, jakości granicy międzyfazowej. Równie istotna jest również, przedstawiona w niniejszej pracy, kontrola wielkości kryształów kolumnowych charakterystycznych dla obydwu metod wytwarzania [4].

Wyniki badań

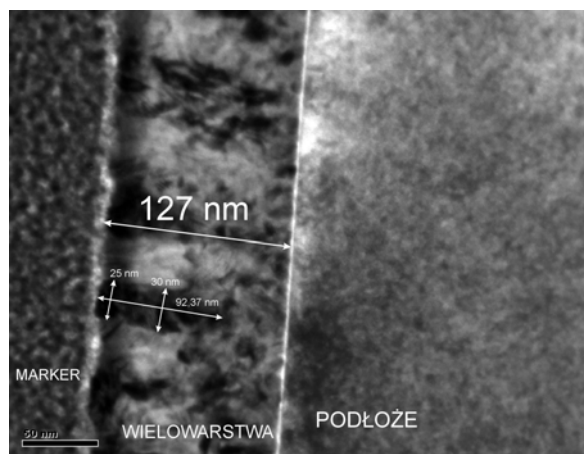
Do wytwarzania supersieci NiFe/Cu zastosowano metodę elektrochemiczną, potencjostatyczną z jednego roztworu roboczego. Metodę i dobór parametrów procesu osadzania przedstawiono w pracach [5,6]. Wytworzone wielowarstwy NiFe/Cu poddano badaniom rentgenostrukturalnym XRD oraz przy pomocy transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM. Na dyfraktogramach zarejestrowanych dla wielowarstw NiFe/Cu zarejestrowano linie dyfrakcyjne od płaszczyzn (111) i (200) układu regularnego (RSC) (Rys. 1- inset). Następnie wszystkie dyfraktogramy poddano obróbce matematycznej w celu wyznaczenia szerokości połówek dla silniejszych linii dyfrakcyjnych (111). Otrzymane szerokości połówek przeliczono na średnice kryształitów z zależności Scherera. Na rysunku 1 przedstawiono zmiany wielkości kryształitów w funkcji grubości całkowitej wielowarstwy. Zaobserwowano wzrost wielkości ziaren wraz ze wzrostem grubości całkowitej wielowarstwy.

Na rys 2 przedstawiono mikrostrukturę transmisyjną wielowarstwy $40 \times (2 \text{ nm NiFe} + 2 \text{ nm Cu})$. Mikrostruktura ta przedstawia obraz w jasnym polu widzenia z wyznaczoną grubością warstwy i szerokością kolumny. Na jej podstawie można zaobserwować kolumnową budowę wielowarstw z charakterystyczną strefą drobniejszych kryształitów w sąsiedztwie podłoża. Grubość całkowitą wielowarstwy oszacowano na około 0,13 μm , natomiast szerokość kolumn wynosiła $25 \div 30 \text{ nm}$.

B-78



Rys.1. Wielkość krystalitów (orientacja (111)) w funkcji ilości powtórzeń okresu Λ (grubości całkowitej) N dla wielowarstw wielowarstw $N \times (2 \text{ nm NiFe} + 2 \text{ nm Cu})$, inset - przykładowy rentgenogram dla wielowarstwy $40 \times (2 \text{ nm NiFe} + 2 \text{ nm Cu})$, Co K_α ($\lambda = 0.1788965 \text{ nm}$).



Rys. 2. Mikrostruktura transmisyjna wielowarstwy NiFe/Cu obraz w jasnym polu widzenia z wyznaczoną grubością warstwy i szerokością kolumny.

Badania wielkości krystalitów krysztalów kolumnowych w wielowarstwach NiFe/Cu dokonane za pomocą metod XRD i TEM dały porównywalne rezultaty. Obie metody wykazały różnice w mechanizmie wzrostu wielowarstw w początkowym i końcowym etapie osadzania. Różnice te przejawiają się wzrostem rozmiarów krystalitów, wraz ze zwiększaniem się grubości całkowitej wielowarstwy (ilości dwuwarstw NiFe/Cu).

Literatura

- [1] K. Ludwig, J. Hauch, R. Mattheis, K.U. Barholz, G. Rieger, Sens. Actuators A, **106** (2003) 15.
- [2] A. Tokarz, T. Frączek, Z. Bałaga, Z. Nitkiewicz, Rev. on Adv. Mater. Sc., **15** (2007) 247.
- [3] A. Misra, M. Verdier, H. Kung, J.D. Embury, J.P. Hirth, Scripta Materialia, **41** (1999) 973.
- [4] A. Tokarz, Polish Journal of Applied Chemistry, **4** (2005) 283.
- [5] A. Tokarz, Z. Nitkiewicz, VI Międzynarodowa Konferencja Naukowa "Nowe Technologie i Osiągnięcia w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej", **48** (2005) 564.

ROZMIAROWE PRZEMIANY FAZOWE – BAZA DANYCH

Paweł E. Tomaszewski

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, P.Nr 1410, 50-950 Wrocław 2

Zrozumiałe są stałe dążenia do badania coraz mniejszych próbek. Istniało też jakieś wewnętrzne przekonanie, że u granic mikroświata coś musi się zmieniać zanim przekroczymy granicę między kryształem a cząsteczką. Jednym z ciekawszych zjawisk występujących w nanokryształach (ziarna mają średnicę poniżej 100 nm) są strukturalne przemiany fazowe wywołane zmianą wielkości ziaren (krystalitów) w próbce. Przez analogię do znanych przemian temperaturowych i ciśnieniowych, nazywane są *rozmiarowymi przemianami fazowymi* lub przemianami fazowymi indukowanymi wielkością krystalitów (“size-driven phase transition”, “grain size induced phase transition” itp.). Skoro mamy już przemianę fazową i nowy parametr – wielkość ziarna, to można budować diagram fazowy “rozmiar ziaren – temperatura przemiany fazowej”. Wyróżnić można kilkanaście typów takich diagramów fazowych. Różnią się one położeniem linii przemiany fazowej względem osi poziomej diagramu (oś rozmiaru ziaren) - mogą ją przecinać, leżeć powyżej lub poniżej tej osi. Jeśli linia przemiany fazowej przecina oś poziomą diagramu, to mówimy o istnieniu w tym miejscu tzw. *krytycznego rozmiaru ziarna* d_{cr} , poniżej którego mamy już inną fazę badanego kryształu. Czasami warto rozważyć jeszcze jedną wielkość charakterystyczną – *pozorny (apparent) rozmiar krytyczny* d_{cr}^a będący granicznym rozmiarem, do którego w sposób asymptotyczny zbliża się linia przemiany fazowej. Nie każdy materiał może wykazywać istnienie obu tych wielkości krytycznych równocześnie.

Zaproponowana została klasyfikacja przemian rozmiarowych oraz pokazano przykłady różnych przemian i sposobów ich prezentacji. Przegląd dostępnej literatury doprowadził do znalezienia 67 rozmiarowych przemian fazowych stwierdzonych w 56 kryształach. Pełna lista opublikowana została w “Ferroelectrics”; znajdzie się też w nowym wydaniu “Bazy strukturalnych przemian fazowych PTDB”.

Ciekawa jest analiza rozkładu wielkości krytycznych rozmiarów ziaren sugerująca, że może istnieć pewna wielkość krytyczna rozmiaru ziaren, poniżej której nie mogą wystąpić przemiany fazowe; na razie wielkość ta odpowiada rozmiarowi liniowemu siedmiu komórek elementarnych.

RENTGENOWSKA TOPOGRAFIA DYFRAKCYJNA MONOKRYSTAŁU GdCOB:Y

**Edyta Wierzbicka^{1,2}, Jerzy Gronkowski², Maria Lefeld-Sosnowska²
i Jurgen Härtwig³**

¹*Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Wólczyńska 133, 00-919 Warszawa,*

²*Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Warszawski, Hoża 69, 00-681 Warszawa,*

³*E.S.R.F., BP220, 38043 Grenoble, Francja*

Nieliniowe optyczne kryształy (NLO) pełnią bardzo ważną funkcję w rozwoju laserów ciała stałego, wykorzystywanych w przemyśle i medycynie.

Obiecującymi kryształami na tym polu zastosowań jest rodzina wapniowych tlenoboranów ziem rzadkich $\text{ReCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (ReCOB), gdzie $\text{Re} = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. Krystalizują one w strukturze jednoskośnej z grupą przestrzenną Cm , nie mają środka symetrii, są otrzymywane metodą Czochralskiego [1,2]. Dzięki wyjątkowemu połączeniu własności strukturalnych oraz spektroskopowych stają się wyśmienitymi kandydatami do zastosowań w optoelektronice. Istnieje wiele prac dotyczących własności optycznych tych materiałów [patrz np. 3].

GdCOB jest jednym z najbardziej atrakcyjnych materiałów o nieliniowych własnościach optycznych z tej rodziny. Wprowadzana domieszka daje możliwość realizacji akcji laserowej oraz generacji wyższych harmonicznych w tym samym kryształ. Powszechnie stosowaną domieszką kryształu GdCOB (obok neodymu) jest itr. Kryształy GdCOB:Y są znakomitymi kandydatami do generacji trzeciej harmonicznej w laserze Nd:YAG [4].

Do ww. zastosowań wymagane są kryształy o małej ilości defektów (wysokiej jakości strukturalnej). Defekty sieci krystalicznej wprowadzają do niej odkształcenia, które mogą wpływać na własności optyczne kryształów.

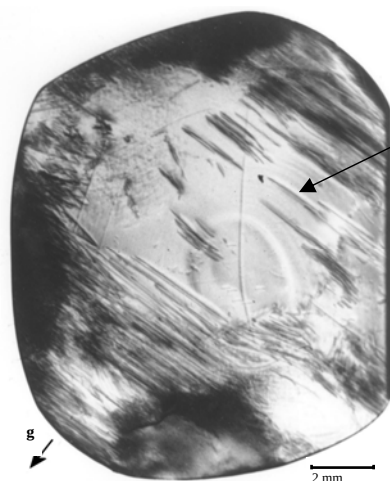
Defekty sieci krystalicznej w niedomieszkowanych kryształach GdCOB zbadane metodą transmisyjnej topografii Langa po raz pierwszy zostały przedstawione w pracach [5,6]. Konwencjonalna oraz synchrotronowa topografia w wiązce monochromatycznej i topografia synchrotronowa w wiązce białej (wszystkie w geometrii odbiciowej) zastosowana również dla grubych kryształów GdCOB opisana została w pracach [7,8].

Celem niniejszych badań było ujawnienie i charakteryzacja defektów sieci krystalicznej w kryształ GdCOB z domieszką 22% at. itru. Próbkę została wycięta prostopadłe do osi wzrostu $\mathbf{b}$ kryształu. Badanie defektów przeprowadzono metodą rentgenowskiej topografii translacyjnej Langa w transmisji oraz synchrotronową w transmisji w wiązce białej.

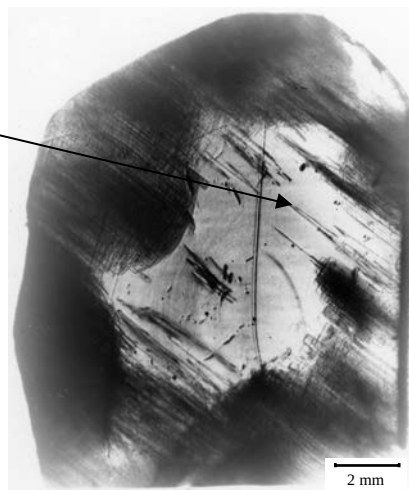
W badanym materiale zaobserwowano kontrast dyfrakcyjny długich, prostoliniowych dyslokacji (D1, rysunek 1,2). Dyslokacje te mają dużą składową krawędziową. Zaobserwowano również układy pętli dyslokacyjnych. Obserwowane są kontrasty dyfrakcyjne charakterystyczne dla wydzielen. Ujawniono słaby kontrast dyfrakcyjny pochodzący od prążków segregacyjnych w postaci białych lub czarnych pasm otaczających rdzeń. Obszar rdzenia jest niemalże wolny od defektów sieci.

Obserwowany na topogramach kontrast dyfrakcyjny dyslokacji D1 zależy od absorpcji promieniowania X w kryształ (dokładniej, od wartości iloczynu μt).

Topogramy uzyskane dla promieniowania $\text{MoK}\alpha_1$ ($\mu t = 3,4$) ujawniają czarny lub biały kontrast dyfrakcyjny (rysunek 1), natomiast topogramy synchrotronowe ($\mu t < 0,6$) tylko czarny kontrast dyfrakcyjny (rysunek 2). Wyjaśnienie tych zmian jest możliwe dzięki wykorzystaniu dynamicznej teorii dyfrakcji dla słabo zdeformowanych kryształów z uwzględnieniem efektów absorpcyjnych.



Rysunek 1.
Topogram transmisyjny próbki
GdCOB:22% at. Y, $\text{MoK}\alpha_1$,
refleks 400, $\mu t = 3,4$.



Rysunek 2.
Synchrotronowy topogram transmisyjny
w wiązce białej próbki GdCOB: 22% at.Y,
 $\lambda = 0,1673 \text{ \AA}$, refleks 5–1 1; $\mu t < 0,6$.

Praca częściowo finansowana ze środków na naukę w latach 2007–2008 jako projekt badawczy nr N202 029 32/0780.

Autorzy dziękują panu S. Ganschow za dostarczenie materiału badawczego oraz prof. A. Pajączkowskiej za cenne dyskusje.

Literatura

- [1] G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien, F. Salin, J. Godard, J. M. Benitez, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **33** (1996) 727.
- [2] A. Pajączkowska, A. Kłos, B. Hilczer, N. Menguy, A. Novosselov, *Crystal Growth Des.* **1** (2001) 363.
- [3] T.N. Khamaganova, V.K. Trunow, B.F. Dzhurinskii, *Russ. J. Inorg. Chem.* **36** (1991) 484.
- [4] H. Furuya, M. Yoshimura, T. Kobayashi, K. Murase, Y. Mori, T. Sasaki, *J. Cryst. Growth* **198/199** (1999) 560.
- [5] M. Lefeld-Sosnowska, E. Olszyńska, A. Pajączkowska, A. Kłos, *J. Cryst. Growth* **262** (2004) 388.
- [6] E. Wierzbicka, M. Lefeld-Sosnowska, A. Kłos, A. Pajączkowska, *pss(a)* **203** (2006) 220.
- [7] M. Lefeld-Sosnowska, E. Olszyńska, W. Wierzchowski, K. Wieteska, W. Graeff, A. Pajączkowska, A. Kłos, *J. Alloys and Comp.* **382** (2004) 153.
- [8] W. Wierzchowski, K. Wieteska, W. Graeff, E. Wierzbicka, M. Lefeld-Sosnowska, *J. Alloys and Comp.* **401** (2005), 69.

BaTiO₃ NANOCERAMICS PREPARED BY A HIGH PRESSURE SINTERING TECHNIQUE: EFFECT OF GRAIN SIZE AND STRAINS

R. J. Wiglusz, R. Pązik, D. Hreniak and W. Stręk

*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
P.O. Box 1410, 50-442 Wrocław, Poland*

The BaTiO₃ nanoceramics were obtained by means of low-temperature high pressure sintering the nanocrystalline BaTiO₃ powders at 700°C under different pressures between 2 and 8 GPa. The structural purity, residual stress, strain, texture, and crystallite size of the products were analysed with X-ray powder diffraction.

The structure and morphology of the BaTiO₃ nanopowders and nanoceramics were investigated and the Rietveld refinements yielded good fits to the cubic space group $Pm\bar{3}m$ (No. 221). The averaged sizes of grain varied from 10 to 60 nm. The grain size and the strain factor were calculated from the different x-ray diffraction lines and their correlation has been studied.

CHARAKTERYSTYKA ELEKTROLITYCZNYCH POWŁOK Cu PRZY ZASTOSOWANIU RENTGENOWSKICH METOD DYFRAKCYJNYCH

Stanisław Skrzypek, Wiktoria Ratuszek, Małgorzata Witkowska, Adam Bunsch,
Krzysztof Chruściel

*AGH Kraków, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej,
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków*

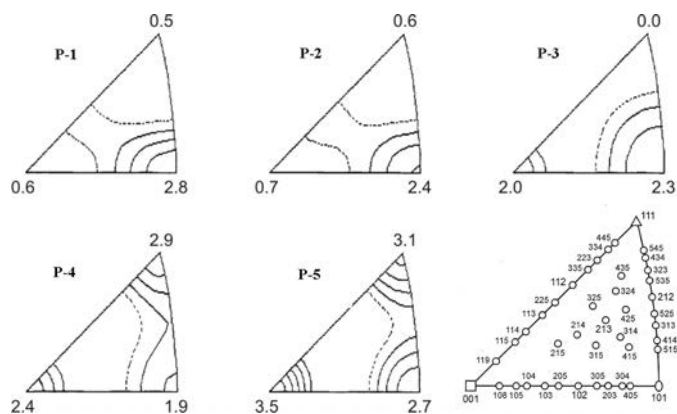
Wiele metod badawczych opartych na dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego ma zastosowanie do warstw wierzchnich, cienkich filmów i powłok. Dyfrakcja Bragg-Brentano znalazła zastosowanie w wielu metodach badawczych m.in. w jakościowej i ilościowej analizie fazowej, przy pomiarze tekstur, w metodach pomiarowych mikro- i makronaprężeń własnych oraz w metodach pomiaru stopnia uporządkowania.

W badaniach cienkich warstw i powłok ważną rolę odgrywa analiza efektywnej głębokości wnikania (EGW) w symetrycznej geometrii Bragg-Brentano określana jest jako grubość warstwy materiału (z), w której droga absorpcji (x) wiązki promieniowania padającego i ugiętego powoduje absorpcję intensywności o względnej wartości $G_x \in (0, 1)$ w naświetlanej objętości (zwykle przyjmuje się, że $G_x \in (0,8 \div 0,95)$). Dla symetrycznej dyfrakcji Bragg-Brentano kąt padania równy jest kątowi odbicia i równa się kątowi θ [1]. Efektywną głębokość wnikania obliczamy z równania:

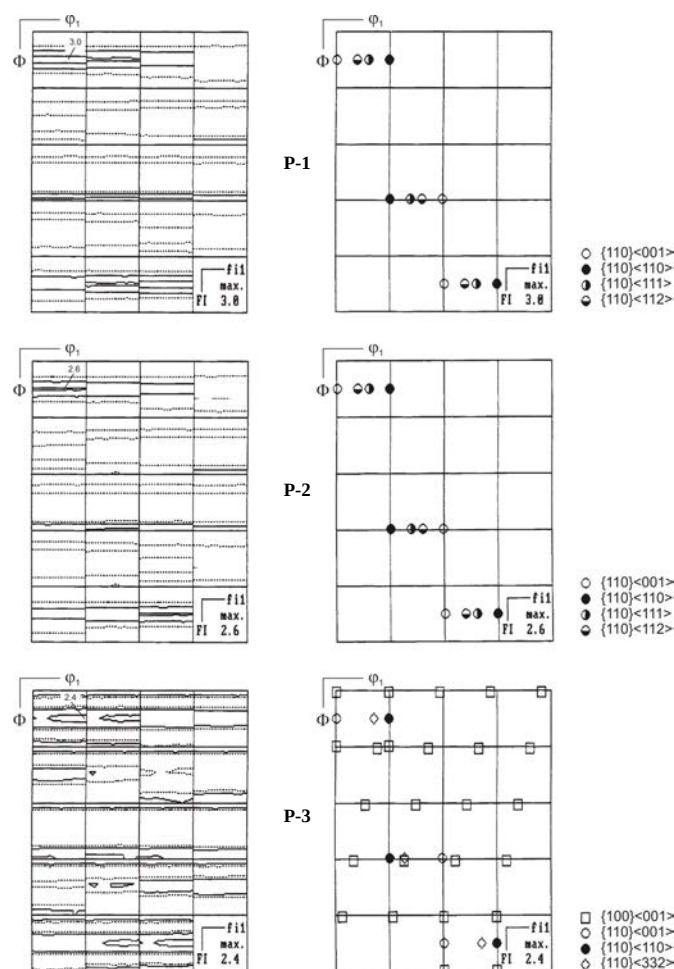
$$z = \frac{\ln \frac{1}{1 - G_x}}{2\mu} \sin \theta$$

gdzie: μ - liniowy współczynnik absorpcji promieniowania rentgenowskiego, [1].

W badaniach tekstury wykorzystuje się symetryczną dyfrakcję BB a odpowiednie nachylenie płaszczyzn dyfrakcji względem powierzchni próbki o kąty α wywołują zmianę efektywnej głębokości wnikania. Taka analiza jest potrzebna przy badaniu cienkich powłok i filmów, w których można się spodziewać niejednorodności tekstury wzdłuż grubości. Do przedstawiania i opisywania tekstur w materiałach służą głównie pełna, idealna i odwrotna figura biegunowa opierające się na zasadzie rzutu stereograficznego. Najpełniejszy jednak obraz daje trójwymiarowa funkcja rozkładu orientacji (FRO), którą obliczono stosując formalizm matematyczny Bungego [2]. Badania tekstur miedzianych powłok otrzymanych na drodze elektrolitycznej przeprowadzono dyfraktometryczną metodą promieni odbitych Schulza [3,4] na dyfraktometrze D8 Advance firmy Brucker z wykorzystaniem promieniowania $\lambda\text{CoK}\alpha$. Badano zestaw 5-ciu próbek różniących się warunkami nanoszenia (gęstość prądu od 1,5 do 3,5 A/dm²).



Rys. 1. Odwrotne figury biegunowe dla próbek P-1 do P-5 i idealna figura biegunowa



Rys. 2. Funkcja rozkładu orientacji i idealne orientacje dla próbek: P-1, P-2 i P-3

Dla próbek P1-P3 najsilniejszą składową była orientacja $\{110\}\langle uvw \rangle$. Natomiast w przypadku próbek P-4 i P-5 maksimum intensywności uległo przesunięciu odpowiednio do orientacji $\{111\}\langle 112 \rangle$ i $\{001\}\langle 100 \rangle$, oprócz tych składowych stosunkowo silną orientacją byłat $\{110\}\langle uvw \rangle$ (rys. 1, 2). We wszystkich badanych próbkach zaobserwowano włóknisty charakter tekstur (rys. 2). Należy oczekiwać, że zróżnicowanie wartości naprężeń własnych, rozmiar krystalitów i nanotwardości wzdłuż EGW może mieć odzwierciedlenie w zróżnicowaniu tekstury krystalograficznej. W tym celu należałoby zastosować specjalny system rejestracji [5].

Literatura

- [1] S. J. Skrzypek: Nowe możliwości pomiaru makro-naprężeń własnych w materiałach przy zastosowaniu dyfrakcji promieniowania X w geometrii stałego kąta padania, Rozprawy i Monografie 108, Uczelniane Wyd. Nauk.-Dydaktyczne AGH, Kraków 2002
- [2] H. J. Bunge: Matematischen methoden der texturanalyse, Berlin Akademie-Verlag, 1969
- [3] B. Cullity, S. R. Stock: Element of x-ray diffraction, USA 2001
- [4] L. G. Schultz: Direct method of determining preferred orientation of a flat reflection sample using a Geiger counter x-ray spectrometer, Journal of Applied Physics, vol. 20, 1949
- [5] A. Baczmanski, K. Wierzbowski, W.G. Haije, R.B. Helmholtz, G. Ekambaranathan, B. Pathiraj: Diffraction elastic constants for textured materials-different methods of calculation, Cryst. Res. Technol, v.28, 1993

ORIENTATION OF MINERAL SINGLE CRYSTAL INCLUSIONS IN DIAMONDS

M. Zubko^{a)}, S. Satitkune^{b)}, T. Häger^{b)}, W. Hofmeister^{b)}, J. Kusz^{a)}

^{a)}*Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40 – 007 Katowice*

^{b)}*Institute of Gemstone Research, Johannes Gutenberg University Mainz, Germany*

Mineral inclusions encapsulated in diamonds were protected by durability of diamond hosts and obtain scientific knowledge from the region of the earth interior to the earth surface [1,2]. Therefore, detailed research on diamond inclusions may provide knowledge of the physical and chemical growth conditions of diamonds. The mineral inclusions within 29 diamond samples from various localities in Russia and South Africa are observable by optical binocular microscope and have been investigated by confocal micro-LASER-Raman-spectroscopy (LabRam HR800). They are single crystals or aggregates of garnet, diopside, chromite, olivine and graphite, respectively.

The inclusions in the diamond samples used in this study are single crystals of chrome pyrope, chrome diopside, chromite and olivine. Diamond samples which contain crystal inclusions have been investigated by X-Ray 4-circle Kappa Diffractometers: CAD4 (Enraf Nonius, point detector) and Xcalibur (Oxford Diffraction, CCD Sapphire 3 detector) with Cu K α and Mo K α radiation. The orientation matrices of the host diamonds and inclusions have been determined.

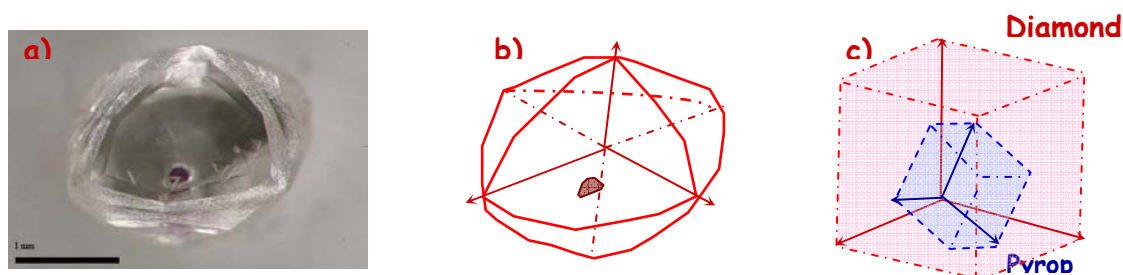


Fig1 (a) Diamond sample (dhu2.1) with pyrope inclusion, (b) the directions of diamond crystallographic axes, (c) the directions of axes show the orientation of diamond and pyrope inclusion.

The data sets of diamond host and their crystal inclusions have been combined by matrix calculation and the mutual orientation of the crystallographic directions of both substances were determined. Thus, crystallographic orientation of diamond host and mineral inclusion encapsulated inside may now be characterized by comparisons of appropriate three dimensional unit cell orientation. It should be possible now, to obtain more information about the crystallization history during the crystallization processes of diamond samples and their crystal inclusions.

Literature

- [1] G. P. Bulanova, *Journal of Geochemical Exploration*, **53** (1995) 1-23.
- [2] G. E. Harlow, R. M. Davies, *Diamonds. Elements*, **1** (2005) 67-70.

SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE Lu₂O₃:Eu IN A POLYCARBONATE HOST

**Marcin Wójtowicz¹⁾, Stanisław Frąckowiak²⁾, Eugeniusz Zych¹⁾,
Marek Kozłowski²⁾**

¹⁾ Faculty of Chemistry, Wrocław University,
14 F. Joliot-Curie Street, 50-383 Wrocław, Poland

²⁾ Faculty of Environmental Engineering, Wrocław University of Technology,
27 Wybrzeże Wyspiańskiego Street, 50-370 Wrocław, Poland

Lutetium oxide activated with Eu³⁺ is a very promising phosphor for detection of ionizing radiation, especially for medical imaging. High density (9.4 g/cm³) and high effective atomic number ($Z_{\text{eff.}}=63.7$) of Lu₂O₃ assure a high absorption coefficient for X-ray, almost twice as high as that of Gd₂O₂S used in planar imaging and computed tomography nowadays. Suspension of doped lutetia powders, especially nanocrystalline, in polycarbonate appeared to us interesting both for fundamental studies of such a system and for practical reasons, as such combination can be easily coupled to various detectors, like CCD, PD, PM.

This presentation compares some structural and spectroscopic characteristics of Lu₂O₃:Eu powders as fabricated and after embedding into polycarbonate host. Lutetia powder was prepared by homogenous precipitation with urea. The precipitate was heat-treated at 1300 °C for purification. Part of the material was embedded into polycarbonate and the mixture was shaped into semitransparent plates.

Radioluminescence, luminescence and excitation spectra of the powder and the powder-polymer materials did not show any significant differences. However, the polycarbonate host exerted a very significant influence on the decay kinetics of the Eu³⁺ luminescence decay time, which got reduced from $\tau=1.6$ ms for powder to $\tau=0.9$ ms for

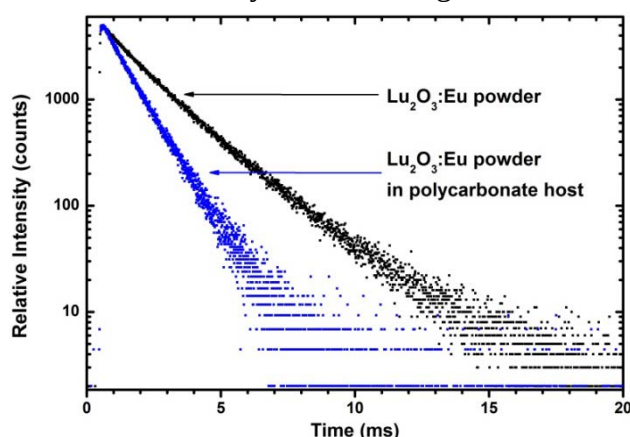


Fig. 1. Decay curves of emission 611 nm excited with photons with energy 394.6 nm for both type of samples.

the powder-polymer composition. The effect is especially surprising as the crystallites were not that small – their average size was 80 nm. We are not aware of any similar effects reported in literature. Only Meltzer [1] found significant variations of decay time with the changes in refractive index of the environment, but even that was seen only for much smaller crystallites than investigated here. Here the results will be presented in detail and possible reasons of the observed differences will be discussed.

References

- [1] R.S. Meltzer, W.M. Yen, Hairong Zheng, S.P. Feofilov, M.J. Dejneka, B. Tissue, H.B. Yuan, *J. Lumin.*, **94-95** (2001) 217

DIFFRACTION ANALYSIS OF THE TWO-DIMENSIONAL MODEL STRUCTURES WITH THE SINUSOIDAL MODULATION

G. Urban, J. Warczewski, P. Gusin, Tamara Śliwińska, J. Krok-Kowalski

University of Silesia, Institute of Physics, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice

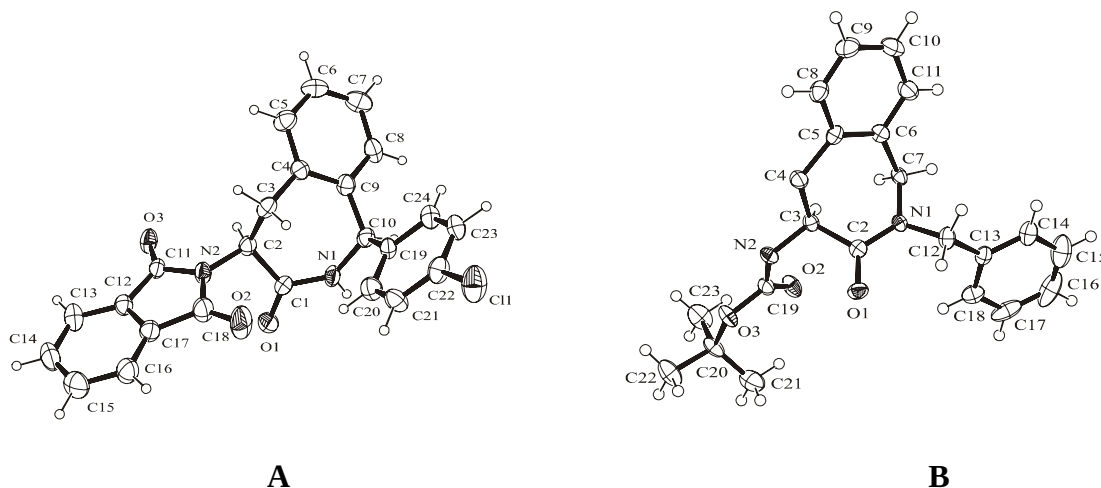
Ten komunikat jest plakatową formą prezentacji referatu O-18.

STRUKTURA PEPTYDOMIMETYKÓW – BADANIA KRYSTALOGRAFICZNE I OBLICZENIA KONFORMACYJNE

Dominik Wójcik,¹ Zofia Urbańczyk-Lipkowska,¹ Steven Ballet,² Rien De Wachter,²
Dirk Tourve²

*Instytut Chemii Organicznej PAN, 01-224 Warszawa
Vrije University, Bruksela, Belgia*

Peptydomimetyki są szeroko stosowane w chemii peptydów do syntezy pochodnych o zmniejszonej ilości stopni swobody lub do otrzymywania pochodnych odpornych na hydrolizę enzymatyczną. Obecny komunikat dotyczy badań krystalograficznych pochodnych zawierających bicykliczny układ będący mimetykiem fenyloalaniny. Badania krystalograficzne pokazały, że w zależności od zawał przestrzennych podstawników struktura pierścienia 7-członowego układu bicyklicznego może przybierać dwie konformacje : łódki (A) i sofy (B).



W komunikacie przedstawione będą wyniki badań krystalograficznych, wyniki poszukiwania puli niskoenergetycznych konformacji oraz minimalizacja energii konformerów metodami DFT - BLYP 88 z bazą BZVP (program CACHE, Gaussian, Fujitsu). Badania prowadzone są w celu obliczenia parametrów farmakologicznych (program ADME Works, Fujitsu), różnych pochodnych i wyselekcjonowania, tych, które mają związek z aktywnością tych związków na receptory układu nerwowego.

Badania finansowane przez grant CT-2006-037733 (NORMOLIFE) Unii Europejskiej.

Spis uczestników i autorów prac

List of participants and authors

(czcionką pochyłą oznaczono współautorów nieobecnych na Konwersatorium)

<i>Łukasz Albrecht</i>	<i>Łódź</i>	<i>B-42, B-43</i>
<i>D. Arvanitis</i>	<i>Szwecja</i>	<i>A-85</i>
<i>S. Balanetsky</i>	<i>Ukraina</i>	<i>B-71</i>
<i>Steven Ballet</i>	<i>Belgia</i>	<i>B-86</i>
Bogdan Banaś	Wrocław	A-55
<i>S. Baran</i>	<i>Kraków</i>	<i>A-56</i>
Katarzyna Baranowska	Gdańsk	A-06, A-07, A-10, B-23
Jakub Barciszewski	Poznań	
<i>V.N. Baumer</i>	<i>Ukraina</i>	<i>A-86</i>
Wiesława Bażela	Kraków	A-56
Marcin Bączek	Bielko-Biała	B-01
<i>J. Bąk</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-75</i>
Jadwiga Bąk-Misiuk	Warszawa	A-57, B-57
Julia Bąkiewicz	Wrocław	A-08, A-09
Barbara Becker	Gdańsk	A-09, A-10, A-50, B-14, B-19, O-15
<i>Barbara Bednarczyk-Cwynar</i>	<i>Poznań</i>	<i>A-23, A-24, A-25</i>
Gabriela Bednarek	Katowice	A-58
Wojciech Białek	Poznań	A-01
Agata Białońska	Wrocław	A-13, B-21, B-39, O-14
Zdzisław Błaszczak	Poznań	A-21, A-22
<i>Jerzy Błazejowski</i>	<i>Gdańsk</i>	<i>B-33, B-35, B-38, B-46</i>
Włodzimierz Bogdanowicz	Katowice	A-81
Joanna Bojarska	Łódź	A-11, A-12, A-59
Robert Bronisz	Wrocław	A-13, B-39, O-14
Wiesława Bronowska	Wrocław	
<i>Anna Brzuszkiewicz</i>	<i>Wrocław</i>	<i>B-48, B-49</i>
Armand Budzianowski	Poznań	B-51

Anna Bujacz	Łódź	O-01
Grzegorz Bujacz	Poznań	O-11, O-12
Ewa Bukowska	Wrocław	A-52
Adam Bunsch	Kraków	B-82
Ozgur Cakici	Poznań	O-12
W. Caliebe	Germany	A-57
Stefan Carlson	Szwecja	B-63
Yngve Cerenius	Szwecja	B-63
Lilianna Chęcińska	Łódź	A-04
Magdalena Chojnacka	Wrocław	B-44
Jaroslav Chojnacki	Gdańsk	A-14, A-50, B-14, B-19, O-15
Lee Chow	USA	B-57
M. Chruszcz	USA	O-11
Krzysztof Chruściel	Kraków	B-82
Maria Cieślak-Golonka	Wrocław	A-49, B-28
Zbigniew Ciunik	Wrocław	O-14
Philip Coppens	USA	A-02
Michał K. Cyrański	Warszawa	A-16, A-43
Alain Cousson	Francja	B-08
Agnieszka Czapik	Poznań	A-15
Piotr Czarnecki	Poznań	B-08
Janusz Czop	Kraków	B-67
Jolanta Darul	Poznań	A-60
Marek Daszkiewicz	Wrocław	A-61, A-62, A-63, B-26, B-27, B-28
Zofia Dega-Szafran	Poznań	A-43
Ryszard Diduszko	Warszawa	A-64
G. Dmytriv	Ukraina	A-65
Maria Dobosz	Lublin	B-45
Anna Dobrowolska	Wrocław	A-66
Michał A. Dobrowolski	Warszawa	A-16
Danuta Dobrzyńska	Wrocław	A-17
Anna Dołęga	Gdańsk	A-07, B-23
Małgorzata Domagała	Łódź	A-18, A-19, B-40

Sławomir Domagała	Warszawa	A-35
Jarosław Z. Domagała	Warszawa	A-57, A-67, A-68
Paulina M. Dominiak	Warszawa	A-02, A-75
Viktor Domuchovski	Warszawa	A-67, A-68
Anna Drabczyńska	Kraków	A-40
Krzysztof Drabent	Wrocław	O-14
Henryk Drozdowski	Poznań	A-20, A-21, A-22, O-19
A. Dubis	Białystok	A-19
Michał Duda	Kraków	A-69
Agata Dudek	Częstochowa	A-70
Łukasz Dudek	Kraków	B-31
Włodzimierz Dudziński	Wrocław	A-55
Krzysztof Durka	Warszawa	
V. Dyakonov	Warszawa	A-56
K. Dybko	Warszawa	A-67
J. R. Dygas	Warszawa	A-86
E. Dynowska	Warszawa	A-57
Roger Durst	USA	W
Piotr Dziawa	Warszawa	A-67, A-68
Kamil Dziubek	Poznań	A-34
Julita Eilmes	Kraków	B-31
H. Ehrenberg	Niemcy	A-65
Zbigniew E. Fijałek	Warszawa	O-16
Stanisław Frąckowiak	Wrocław	B-84
Anna Froelich	Poznań	A-23, A-24, A-25
Andrzej Fruziński	Łódź	A-36, A-37, A-40, A-41
Roman Gajda	Poznań	O-13
Józef Garbarczyk	Poznań	
Bartłomiej Gawel	Kraków	A-71, B-18, B-61
Anna Gągor	Wrocław	A-26
Maria Gdaniec	Poznań	A-15, B-41, S-03
Anna Gębska	Kraków	A-27
Tadeusz Glenc	Pszów	
Łukasz Glinka	Łódź	B-30

Marek L. Główna	Łódź	A-11, A-12, O-07
Marcin Goły	Kraków	A-80
M. Górski	Warszawa	A-67
Ludwik Górski	Otwock-Świerk	A-72
Sławomir J. Grabowski	Łódź	A-04, A-18, A-19, B-29, B-30, B-40
Walter Graeff	Niemcy	B-54
Jerzy Gronkowski	Warszawa	B-80
Marlena Gryl	Kraków	A-27, A-48
B. Grushko	Niemcy	B-71
Maciej Grzywa	Kraków	A-73, B-18, B-67
L.D. Gulay	Ukraina	A-62, A-63
Wojciech Gurdziel	Katowice	A-74, B-72
Paweł Gusin	Katowice	B-85, O-18
Andrzej Gzella	Poznań	A-23, A-24, A-25, A-28
Barbara Hachuła	Katowice	B-13
T. Häger	Niemcy	B-83
J. Härtwig	Francja	B-54, B-80
Aneta Hanc	Katowice	B-52,
Jerzy Hanuza	Wrocław	B-55
D.Ya Havrylyuk	Ukraina	A-28
Krzysztof Hermanowicz	Wrocław	B-55
Maciej Hodorowicz	Kraków	B-47
Stanisław Hodorowicz	Kraków	B-47, B-59, O-09
W. Hofmeister	Niemcy	B-83
E. Holub-Krappe	Niemcy	A-85
Małgorzata Hołyńska	Wrocław	A-29
A. Hoser	Warszawa	A-75
D. Hreniak	Wrocław	B-81
Rafał Hurlak	Wrocław	A-30
Józef Iwaszko	Częstochowa	A-76
Akihiko Iwata	Berlin	W
R. Jakubas	Wrocław	A-26
Ewa Jakubczyk	Częstochowa	A-77
Mieczysław Jakubczyk	Częstochowa	A-77

<i>Tomasz Jakubowski</i>	<i>Łódź</i>	<i>B-73</i>
Jan Janczak	Wrocław	A-31, A-42, A-52
Hieronim P. Janecki	Radom	A-32
<i>Jarosław Janicki</i>	<i>Bielsko-Biała</i>	<i>B-01</i>
Alicja Janik	Kraków	A-33
<i>Anna Jankowska</i>	<i>Wrocław</i>	<i>B-55</i>
<i>Katarzyna N. Jarzemska</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-02</i>
Mariusz Jaskólski	Poznań	A-01, A-05, O-06, O-10, O-12
<i>Izabela Jendzejewska</i>	<i>Katowice</i>	<i>B-52</i>
<i>Lucjan B. Jerzykiewicz</i>	<i>Wrocław</i>	<i>A-17</i>
Grzegorz Jezierski	Opole	
Damian Jęczmiński	Poznań	A-34
<i>Dariusz Kaczorowski</i>	<i>Wrocław</i>	<i>B-53</i>
<i>Iwona Kaczyńska</i>	<i>Łódź</i>	<i>A-39</i>
<i>Manika Kalinowska</i>	<i>Białystok</i>	<i>B-09</i>
Radosław Kamiński	Warszawa	A-35
Zbigniew Karczmarzyk	Siedlce	A-36, A-37, B-12, B-45
Janina Karolak- Wojciechowska	Łódź	A-38, A-39, A-40, A-41
Małgorzata Karolus	Katowice	A-78
Zbigniew Kaszkur	Warszawa	A-86, O-08
Andrzej Katrusiak	Poznań	A-34, B-51, O-13, W
<i>J. Kaźmierczak</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-56</i>
<i>Mirosława Kępińska</i>	<i>Katowice</i>	<i>A-58</i>
<i>Katarzyna Kieć-Kononowicz</i>	<i>Kraków</i>	<i>A-40</i>
<i>Adriana Kiędzierska</i>	<i>Wrocław</i>	<i>B-36</i>
<i>Rusudan Kikaleishvili</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-67, A-68</i>
Vasyl Kinzhybalo	Wrocław	A-42
Krzysztof Kisiel	Łódź	B-74, B-77
Renata Kisiel	Łódź	B-74, B-77
<i>M.T. Klepka</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-85</i>
Paulina Klimentowska	Wrocław	A-43
Krystian Kloc	Wrocław	B-44
<i>W. Knoff</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-67, A-68</i>

<i>Joanna Kobyłecka</i>	Łódź	B-32
<i>I. Kocemba</i>	Łódź	A-59
Andrzej Kochel	Wrocław	A-44
Katarzyna Kocłęga	Łódź	O-11
Antoni Konitz	Gdańsk	A-45
<i>Bohdan Korybut-Daszkiewicz</i>	Warszawa	A-35
<i>Jerzy Kossakowski</i>	Warszawa	A-47, B-11
Zofia Kosturkiewicz	Poznań	
<i>Michalina Kotyczka-Morańska</i>	Katowice	A-58
Jerzy Kowalczyk	Wrocław	A-79
<i>L. Kowalczyk</i>	Warszawa	A-67, A-68
Joanna Kowalska	Kraków	A-80
Andrzej Kowalski	Wrocław	
<i>Piotr Kowalski</i>	Łódź	A-38
<i>W. Kowalski</i>	Katowice	B-71
Anna Kozakiewicz	Toruń	A-46, B-37
<i>Bartłomiej Kozakowski</i>	Kraków	A-69, A-83
<i>Marcin Kozanecki</i>	Łódź	B-76
Anna E. Koziół	Lublin	A-47, B-11, S-02
Celina Kozłowska	Poznań	
<i>Marek Kozłowski</i>	Wrocław	B-84
<i>Ludwina Krajczyk</i>	Wrocław	A-77
<i>Jan Krason</i>	USA	B-55
<i>Karina Kraszewska</i>	Łódź	A-39
<i>Harald Krautscheid</i>	Niemcy	A-45
Anna Krawczuk	Kraków	A-48
<i>Henryk Krawczyk</i>	Łódź	B-42, B-43
Jacek Krawczyk	Katowice	A-81
<i>Wojciech Krawczyk</i>	Lublin	A-47
Anna Krojcer	Wrocław	A-49
<i>F. Krok</i>	Warszawa	A-86
<i>Józef Krok-Kowalski</i>	Katowice	B-85, O-18
Anna Kropidłowska	Gdańsk	A-09, A-50, B-19, O-15
<i>Mirosława Królikowska</i>	Poznań	A-51

<i>Rafał Kruszyński</i>	<i>Łódź</i>	<i>B-06, B-07</i>
<i>Karol Krzywiński</i>	<i>Gdańsk</i>	<i>B-33, B-35, B-38, B-46</i>
<i>Szymon Krzywda</i>	<i>Poznań</i>	<i>A-01, A-05</i>
Maria Kubiak	Wrocław	A-49
Ryszard Kubiak	Wrocław	A-31, A-52
Maciej Kubicki	Poznań	B-20
Damian Kucharczyk	Wrocław	
Barbara Kucharska	Częstochowa	O-20
Małgorzata Kucharska	Wrocław	
Jacek Kucytowski	Katowice	A-82
Paweł Kuczera	Kraków	A-83
Agnieszka Kuna	Kraków	A-84
Edward Kusior	Kraków	A-80
Joachim Kusz	Katowice	A-58, A-69, B-06, B-07, B-13, B-83
Anna Kwiecień	Wrocław	B-02
Janusz Leciejewicz	Warszawa	B-03, B-04
Maria Lefeld-Sosnowska	Warszawa	A-82, B-54, B-80
<i>R.B. Lesyk</i>	<i>Ukraina</i>	<i>A-28</i>
<i>Włodzimierz Lewandowski</i>	<i>Białystok</i>	<i>B-09</i>
Krzysztof Lewiński	Kraków	A-03
<i>J. Libera</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-85</i>
Janusz Lipkowski	Warszawa	O-02
Tadeusz Lis	Wrocław	A-29, A-47, B-02, B-11, B-50, B-68, S-01
Dmytro Lisovytskiy	Warszawa	A-86
<i>Małgorzata Litwin</i>	<i>Wrocław</i>	<i>A-17</i>
Joanna Loch	Kraków	A-03
<i>O.S. Lychmanyuk</i>	<i>Ukraina</i>	<i>A-62</i>
Wiesław Łasocha	Kraków	A-71, A-73, B-05, B-18, B-61, B-67
Paweł Ławniczak	Poznań	A-54
Krystyna Ławniczak- Jabłońska	Warszawa	A-85
Eugeniusz Łągiewka	Katowice	O-04
Kazimierz Łukaszewicz	Wrocław	

<i>E. Łusakowska</i>	Warszawa	A-67, A-68
Barbara Machura	Katowice	B-06
<i>Ewa Maciążek</i>	Katowice	B-52
<i>Gabriela Maciejewska</i>	Wrocław	A-49
<i>Katarzyna Madej</i>	Tarnów	A-33
<i>Katarzyna Majcher</i>	Gdańsk	A-07
Ewa Malicka	Katowice	B-53
<i>Wiesław Malinka</i>	Wrocław	A-36, A-37
Agnieszka Malinowska	Warszawa	B-54
<i>Janusz Malinowski</i>	Kraków	A-84
Magdalena Małecka	Łódź	A-04
Jan Grzegorz Małecki	Katowice	B-07
Hanna Małuszyńska	Poznań	B-08
Waldemar Maniukiewicz	Łódź	A-12, A-59, B-17
Anna Mansfeld	Poznań	A-20, A-21
<i>B. Marciniak</i>	Częstochowa	A-65
Ana Marisela Maubert Franco	Mexico	B-55
<i>Aleksandra Matraszek</i>	Wrocław	A-17
Jan Maurin	Warszawa	B-10, O-16
Liliana Mazur	Lublin	B-09
Adam Mazurek	Warszawa	B-10
Mathias Meyer	Wrocław	W
Frank van Meurs	Holandia	W
<i>Marek Michalec</i>	Kraków	B-60
Andrzej J. Miecznikowski	Wrocław	B-55
Witold Mielcarek	Wrocław	B-55, B-56
<i>Piotr Milart</i>	Kraków	A-30
<i>R. Minikayev</i>	Warszawa	B-63
<i>W. Minor</i>	USA	O-11
Barbara Mirosław	Lublin	B-11
Andrzej Misiuk	Warszawa	A-57, B-57
<i>G. Mlostoń</i>	Łódź	A-18
<i>H. Młodecka</i>	Łódź	B-76
<i>W. Morgenroth</i>	Niemcy	A-04

Izabela Mossakowska	Wrocław	B-44
Agnieszka Mrozek	Łódź	A-38, B-12
Maria Myśliwy	Kraków	A-03
J. Nawrocka	Poznań	A-51
Wojciech Nitek	Kraków	A-73, B-05, B-47
Arkadiusz Nitka	Poznań	A-15
Agnieszka Niziołek	Gdańsk	B-46
Maria Nowak	Katowice	B-13
Marian Nowak	Katowice	A-58
Krzysztof Nowakowski	Poznań	A-22
Waldemar Nowicki	Poznań	B-58
Justyn Ochocki	Łódź	B-30, B-49, B-50
Andrzej Okuniewski	Gdańsk	B-14
Andrzej Olczak	Łódź	A-11, A-12, B-15
Andrzej Olech	Kraków	B-16, B-59, B-60, B-61, S-05
Barbara Oleksyn	Kraków	
Monika Oracz	Łódź	B-17
Natalia Orlińska	Katowice	B-62
Marcin Oszejca	Kraków	B-18
Piotr Ozga	kraków	B-60
Jacek Otlewski	Wrocław	B-36
Anna Pajczkowska	Warszawa	B-54
Damian Paliwoda	Gdańsk	B-19
Jerzy Palus	Wrocław	B-44
Wojciech Paszkowicz	Warszawa	B-63
Józef M. Paszula	Warszawa	B-62
Marek Paściak	Wrocław	O-17
Agnieszka Paul	Poznań	B-20
Edyta Paul	Wrocław	B-21
H. Pauly	Niemcy	A-65
Cz. Pawlaczyk	Poznań	A-54
Dariusz Pawlica	Kraków	B-31
Andrzej Pawłowski	Kraków	A-72
V. Pavlyuk	Ukraina	A-65

<i>D. Pavlyuchkov</i>	<i>Ukraina</i>	<i>B-71</i>
<i>R. Pazik</i>	<i>Wrocław</i>	<i>B-81</i>
Aleksandra Pazio	Warszawa	
<i>A. Persson</i>	<i>Szwecja</i>	<i>A-85</i>
Rafał Petrus	Wrocław	B-22
<i>Arno Pfitzner</i>	<i>Niemcy</i>	<i>B-30</i>
<i>J. Pielaszek</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-86</i>
Adam Pietraszko	Wrocław	A-26, A-53, A-54, A-62, B-26, B-27, O-17
<i>Jerzy Pikies</i>	<i>Gdańsk</i>	<i>A-45, B-24</i>
Paweł Piszora	Poznań	B-63, B-64
<i>N. Piśniewski</i>	<i>Poznań</i>	<i>A-53</i>
<i>Monika Pitucha</i>	<i>Lublin</i>	<i>B-45</i>
<i>Natalia Piwowarska</i>	<i>Gdańsk</i>	<i>A-06</i>
Agnieszka Pladzyk	Gdańsk	A-07, B-23
<i>Luis Aparici Plaza</i>	<i>Gdańsk</i>	<i>A-10</i>
Katarzyna Pogorzelec-Glaser	Poznań	A-53, A-54
<i>Krzysztof Polański</i>	<i>Łódź</i>	<i>B-73, B-75</i>
<i>Tadeusz Połowski</i>	<i>Gdańsk</i>	<i>A-15</i>
Łukasz Ponikiewski	Gdańsk	B-24, B-25
Krystyna Prociów	Wrocław	B-56
Władysław Proszak	Rzeszów	B-65
Grzegorz Próchniak	Wrocław	B-26, B-27
<i>Piotr Przybylski</i>	<i>Poznań</i>	<i>B-42</i>
<i>Aniela Puszko</i>	<i>Wrocław</i>	<i>A-49</i>
Mariola Puszyńska-Tuszkano	Wrocław	B-28
<i>Krzystian Pyta</i>	<i>Poznań</i>	<i>B-41</i>
<i>Lucjan Pytlik</i>	<i>Kraków</i>	<i>A-84</i>
Małgorzata Rabiej	Bielsko-Biała	B-66
Stanisław Rabiej	Bielsko-Biała	B-66
Alicja Rafalska-Łasocha	Kraków	B-05, B-67
<i>Wiktoria Ratuszek</i>	<i>Kraków</i>	<i>B-82</i>
A. Ratuszna	Katowice	
Aleksandra Redzicka	Wrocław	A-36

Izabela Redzynia	Łódź	
A. Reszka	Warszawa	A-67
P. Romanowski	Warszawa	A-57, B-57
Michał F. Rudolf	Wrocław	B-39
Agnieszka Rybarczyk-Pirek	Łódź	B-29, B-30
Urszula Rychlewska	Poznań	
Leszek Rycerz	Wrocław	A-79
Zofia Rzączyńska	Lublin	B-09
Piotr Rzeszotarski	Warszawa	O-08
J. Sadowski	Warszawa	A-57, A-85
S. Satitkune	Niemcy	B-83
Paweł Serda	Kraków	B-59
V.Ya Shemet	Ukraina	A-63
Milosz Siczek	Wrocław	B-68
Lesław Sieroń	Łódź	B-31, B-32
Wiesława Sikora	Kraków	A-84
Artur Sikorski	Gdańsk	B-33, B-35, B-38, B-46
Michał M. Sikorski	Poznań	O-12
P. Siemion	Częstochowa	A-77
Stanisław J. Skrzypek	Kraków	A-80, B-82
E. Smajek	Warszawa	A-68
Elżbieta Sochacka	Łódź	A-39
Andrzej Sporzyński	Warszawa	A-43
Marcin Stachowicz	Warszawa	
Katarzyna Stadnicka	Kraków	A-27, A-33, A-48, B-16, B-59, S-05
Wojciech Starosta	Warszawa	B-03, B-04
Anna Stasiewicz-Urban	Kraków	A-27, A-33, B-16
Wiktoria Staszak	Wrocław	B-69
Tomasz Stepkowski	Poznań	O-12
Grzegorz Stępień	Warszawa	A-43
Julia Stępień-Damm	Wrocław	
Tomasz Story	Warszawa	A-67, A-68
Wiesław Stręk	Wrocław	B-81

Kazimierz Stróż	Katowice	B-70
Marta Struga	Warszawa	A-47, B-11
Marian Surowiec	Katowice	B-71
Lech Swinder	Starogard Gdański	
Andrzej Szczepaniak	Wrocław	A-01, A-05
Małgorzata Szczesio	Łódź	A-11, A-12, A-38, A-40, B-34, O-07
Krzysztof Szostek	Katowice	A-74, B-72
M. Szot	Warszawa	A-68
Piotr Szperlich	Katowice	A-58
Marian Szurgot	Łódź	B-73, B-74, B-75, B-76, B-77
A. Szytuła	Kraków	A-56, O-03
A. Ślawska- Waniewska	Warszawa	A-56
Małgorzata Śledź	Wrocław	A-52
Paweł Śledź	Warszawa	A-35
Katarzyna Ślepokura	Wrocław	B-02, B-22, B-50, S-01
Tamara Śliwińska	Katowice	B-85, O-18
Piotr Świątek	Wrocław	A-37
Zbigniew Świątek	Kraków	B-60
D. Tabak	Katowice	B-07
B. Taliashvili	Warszawa	A-67, A-68
I. Tarasiuk	Ukraina	A-65
Mirosław Tarnawski	Wrocław	A-05
Adam Tokarz	Częstochowa	B-78
Paweł E. Tomaszewski	Wrocław	B-79
Dirk Tourve	Belgia	B-86
J. Tritt-Goc	Poznań	A-53
Elżbieta Trzop	Wrocław	
Damian Trzybiński	Gdańsk	B-35, B-46
I. Tszydel	Łódź	B-76
Anna Turek	Łódź	B-32
Ilona Turowska-Tyrk	Wrocław	A-08, A-09

Grzegorz Urban	Katowice	B-85, O-18
<i>K. Urbaniak</i>	Łódź	A-18
Zofia Urbańczyk-Lipkowska	Warszawa	B-86
<i>Veneta Videnova-Adrabińska</i>	Wrocław	B-26, B-27
<i>Rien De Wachter</i>	Belgia	B-86
Michał Walczak	Wrocław	B-36
Wiktor Walerczyk	Poznań	
<i>Jerzy Warczewski</i>	Katowice	B-85, O-18
Joanna Warycha	Wrocław	B-56
<i>Karolina Warzycha</i>	Niemcy	B-30
<i>Alicja Waśkowska</i>	Wrocław	B-53
Andrzej Welke	Toruń	B-37
Michał Wera	Gdańsk	B-38
Marek Weselski	Wrocław	A-13, B-39
Katarzyna Wesołowska	Łódź	B-40
Andrzej Węsek	Warszawa	W
Barbara Wicher	Poznań	B-41
Edyta Wierzbicka	Warszawa	A-82, B-80
<i>W. Wierzchowski</i>	Warszawa	B-54
<i>Krzysztof Wieteska</i>	Otwock-Świerk	B-54
Rafał Jakub Wiglus	Wrocław	B-81
<i>M. Wiater</i>	Warszawa	A-68
Marcus J. Winter	Wielka Brytania	W
<i>Marek Wiśniewski</i>	Toruń	A-64
Małgorzata Witkowska	Kraków	B-82
<i>Janina Witowska-Jarosz</i>	Warszawa	B-10
Anna Wnęk	Kraków	
Agnieszka Wojciechowska	Wrocław	A-61
Jakub Wojciechowski	Łódź	B-42, B-43
<i>Agnieszka Wojnacka</i>	Wrocław	A-17
<i>Wiesław Wojnowski</i>	Gdańsk	B-25
<i>M. Wojtaś</i>	Wrocław	A-26
Andrzej Wojtczak	Toruń	A-46, B-37

<i>T. Wojtowicz</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-68</i>
Krystyna Wokulska	Katowice	A-82
Zygmunt Wokulski	Katowice	A-74, B-62, B-72
Wojciech M. Wolf	Łódź	B-42, B-43
Janusz Wolny	Kraków	A-69, A-83
<i>A Wojska</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-85</i>
Marek Wołczyr	Wrocław	O-17
<i>Bogdan Woś</i>	<i>Rzeszów</i>	<i>B-65</i>
<i>Krzysztof Woźniak</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-35, A-75</i>
Dominik Wójcik	Warszawa	B-86
Grażyna M. Wójcik	Wrocław	B-44
Marcin Wójtowicz	Wrocław	B-84
<i>M. Wróbel- Jędrzejewska</i>	<i>Łódź</i>	<i>A-59</i>
<i>Zbigniew Wróbel</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-16</i>
Waldemar Wysocki	Siedlce	B-45
B Zadykowicz	Gdańsk	B-46
<i>Andrzej Zaleski</i>	<i>Wrocław</i>	<i>B-62</i>
<i>Lucjan Zaprutko</i>	<i>Poznań</i>	<i>A-23, A-24, A24</i>
<i>Mirosław Zawadzki</i>	<i>Wrocław</i>	<i>B-69</i>
Paweł Zawadzki	Wrocław	A-30
Sylwia Zelek	Kraków	B-47
<i>J. Zoń</i>	<i>Wrocław</i>	<i>B-26, B-27</i>
Maciej Zubko	Katowice	B-83
<i>Eugeniusz Zych</i>	<i>Wrocław</i>	<i>A-66, B-84</i>
Józef Żmija	Warszawa	O-05
Bogumiła Żurowska	Wrocław	B-48, B-49, B-50



Bruker **AXS**

APEX DUO

Versatility

Dual wavelength! High-resolution data and absolute configuration from organic molecules in one experiment.



APEX II ULTRA

Brilliance

The best Mo flux density and best beam quality when performance really matters.



KAPPA APEX II

SMART APEX II

Gold Standard

The most trusted systems for chemical crystallography. Reliable, high-precision instrumentation.



SMART X2S

Automation

The first fully automated benchtop system for crystallography. Fully air-cooled and low maintenance. 3-D structures at the touch of a button.



SMART BREEZE

Low Maintenance

Air-cooled option provides great performance and minimal installation requirements.

You Provide the Challenge **We Provide the Solution**

We have tailored a wide variety of solutions to meet your needs in chemical crystallography. The combination of high-performance goniometers and X-ray sources, the fastest and most sensitive detectors, and intuitive software ensures that you get the results you expect, quickly and reliably.

Contact us for more details and a system demonstration! www.bruker-axs.com

think forward

Crystallography



Bruker Polska Sp. z o.o.

Aparatura naukowa i badawcza...

Aplikacje Sprzedaż Serwis



- kontrola jakości
- badania i rozwój
- life science
- kontrola procesów

Odwiędź nas na stronie internetowej www.bruker.pl lub zadzwoń (61) 868 90 08

think forward

NMR/EPR/MS/X-RAY/FT-IR/RAMAN/OES

ul. Niepodległości 82d, 44-370 Pszów
tel./fax: (032) 455 88 90, 0 601 500 167
www.testchem.pl, e-mail: biuro@testchem.pl

Prasy
laboratoryjne

Kruszarki
laboratoryjne

Próbobiorniki

Układy
chłodzenia

Młynki
laboratoryjne

Mieszalniki

Dzielniki próby



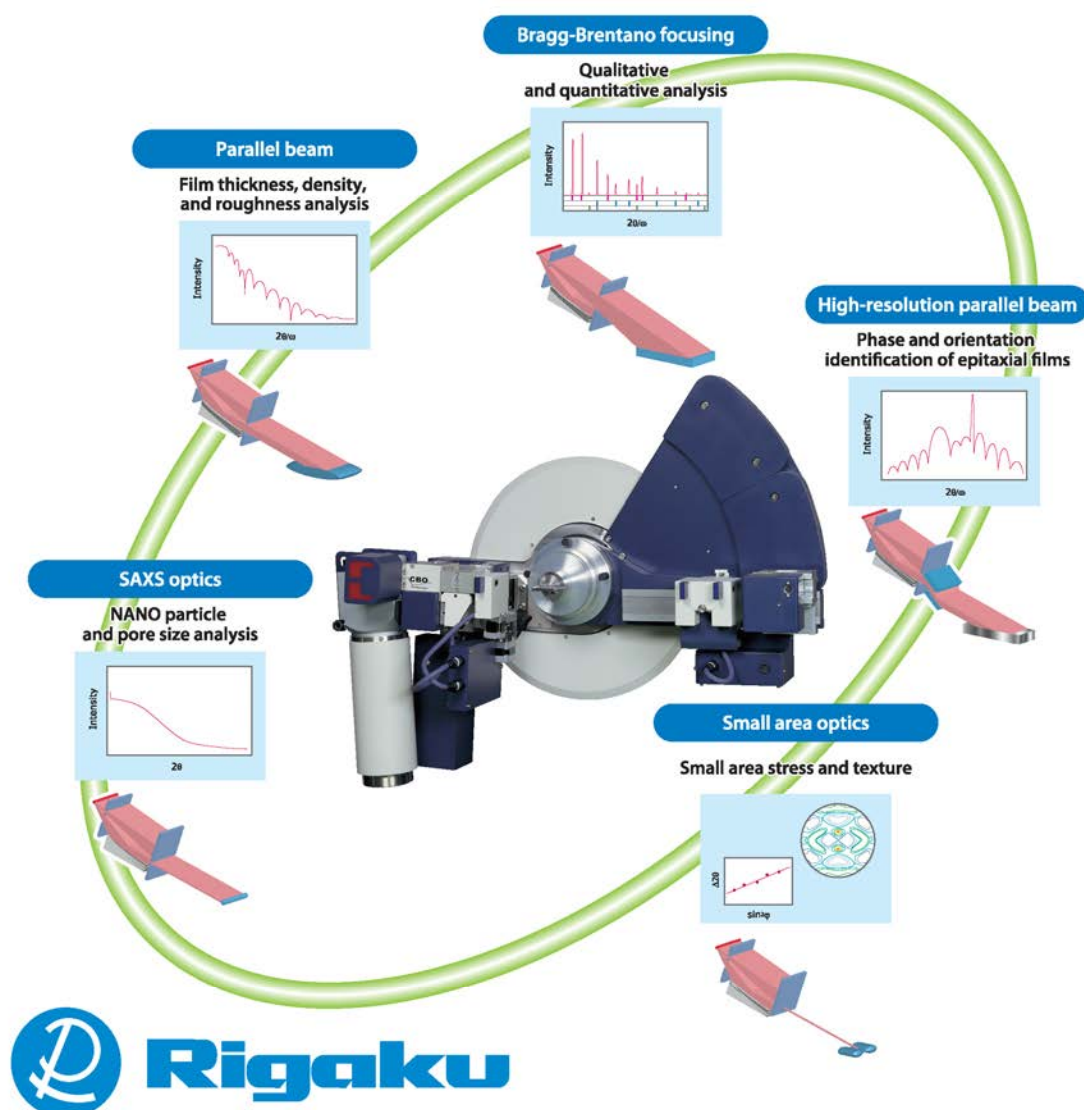
TESTCHEM

Ultima IV Versatile X-ray diffractometer

Leading With Innovation



Multifunction & Ease-of-use!



PANalytical B.V.

Lelyweg 1, 7602 EA Almelo,
The Netherlands

Oddział w Polsce

02-222 Warszawa, Al. Jerozolimskie 195 B
tel. (22)-340-39-03, www.panalytical.com



X'Pert PRO

Wielofunkcyjny dyfraktometr rtg
Szybka wymiana modułów optyki
Szybkie detektory p-przewodnikowe:
- detektor paskowy X'Celerator
- detektor rastrowy RTMS PIXcel
Analiza fazowa, krystalografia,
badania temperaturowe, analiza
Rietvela, próbki cienkowarstwowe
i wielowarstwowe, dyfrakcja
wysokorozdzielcza



Axios

Uniwersalny sekwencyjny spektrometr
rentgenowski WDS, analiza jakościowa,
ilościowa i bezwzorcowa, próbki lite,
proszkowe i ciekłe

MiniPal

Mały, uniwersalny spektrometr EDS
Zakres analityczny Na – U
Poziomy oznaczalności do 1 ppm
dla pierwiastków ciężkich
Analiza jakościowa i ilościowa
Próbki lite, proszkowe i ciekłe
12-pozycyjny zmieniacz próbek



Spektrometry i dyfraktometry rentgenowskie

_____ Notatki _____

_____ Notatki _____

_____ Notatki _____

