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

# 555 Konwersatorium Krystalograficzne Polish Crystallographic Meeting VI Sesja Naukowa i Warsztaty PTK

Wrocław, 27 - 29 VI 2013

# 55 Konwersatorium Krystalograficzne

VI Sesja Naukowa i Warsztaty PTK

Wrocław, 27 - 29 VI 2013 r.

Program Streszczenia komunikatów Lista uczestników i autorów prac

#### Konferencja finansowana z dotacji Polskiej Akademii Nauk (fundusz DUN) otrzymanej dzięki staraniom Komitetu Krystalografii PAN oraz z funduszy Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN



#### Główny sponsor:

Agilent Technologies (www.agilent.com)



#### Organizatorzy:

Komitet Krystalografii PAN (komkryst.int.pan.wroc.pl) Polskie Towarzystwo Krystalograficzne (http://xraycalc.ichf.edu.pl/PTK/) Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN (www.int.pan.wroc.pl)

#### Komitet Organizacyjny Konwersatorium:

Adam Pietraszko - przewodniczący, Kazimierz Łukaszewicz - honorowy przewodniczący, Ewa Bukowska, Marek Daszkiewicz, Anna Gągor, Jan Janczak, Wasyl Kindżybało, Dorota Komornicka, Małgorzata Kucharska, Ryszard Kubiak, Tamara Lukianova, Bartosz Przybył, Marek Wołcyrz

## Komitet Organizacyjny Sesji Naukowej i Warsztatów PTK:

Janusz Lipkowski, Zbigniew Kaszkur

Redakcja: Marek Wołcyrz

#### Wydawca: Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław oraz Komitet Krystalografii PAN

ISBN 978-83-906218-7-6

**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 55 Konwersatorium Krystalograficznego oraz Sesji Naukowej i Warsztatów PTK dziękują wszystkim uczestnikom za udział w konferencji. Życzymy owocnych obrad i miłego pobytu w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

*Na okładce:* kryształy UlrGa₅ otrzymane metodą krystalizacji z topnika metalicznego (Ga); por. Zbigniew Bukowski, referat S-3.

# PROGRAM KONWERSATORIUM, SESJI NAUKOWEJ I WARSZTATÓW PTK

## Czwartek, 27 czerwca 2013 r.

9:00 -	9:15	OTWARCIE KONWERSATORIUM
3.00 -	3.15	

9:15 – 9:40	Mariusz Jaskólski, Joanna Śliwiak, Zbigniew Dauter, Airlie McCoy, Randy J. Read Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznan, Poland; Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań, Poland; Synchrotron Radiation Research Section, National Cancer Institute, Argonne National Laboratory, Argonne; Department of Haematology, University of Cambridge, Cambridge "Modulated structure of a tetartohedrally twinned protein crystal with 28 molecules in the asymmetric unit"	R-1
9:40 – 10:05	<u>Anna Bujacz</u> Instytut Biochemii Technicznej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka "From crystal structure to function – MTA phosphorylase from antarctic soil metagenomic library"	R-2
10:05 – 10:25	<u>Maura Malińska</u> , Katarzyna N. Jarzembska, Anna M. Goral, Andrzej Kutner, Krzysztof Woźniak, Paulina M. Dominiak Faculty of Chemistry, University of Warsaw <b>"Sunitinib – from charge density distribution to interactions with</b> <b>proteins"</b>	R-3
10:25 – 10:45	<u>Joanna Śliwiak</u> , Zbigniew Dauter, Mariusz Jaskólski Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznań; Synchrotron Radiation Research Section, MCL, National Cancer Institute, Argonne National Laboratory, Argonne; Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań <b>"Crystal structure of Hyp-1 protein from St John's wort in complex with melatonin"</b>	R-4
10:45 – 11:00	Katarzyna Banaszak, <u>Wojciech Rypniewski</u> Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań <b>"Badanie w krysztale powinowactwa białka do kationów metali"</b>	R-5
11:00 – 11:30	PRZERWA	
11:30 – 11:50	Małgorzata Szczesio, Andrzej Olczak, Adam Truchlewski, <u>Marek L. Główka</u> Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka	R-6

"Struktura molekularna arylopiperazyn"

11:50 – 12:05	<u>Agnieszka Rybarczyk-Pirek</u> , Lilianna Chęcińska Zakład Chemii Strukturalnej i Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki "Polimorfizm 2-trichlorometylo-3H-4-chinazoliny – analiza oddziaływań międzycząsteczkowych z zastosowaniem powierzchni Hirshfelda"	R-7
12:05 – 12:25	<u>Małgorzata Domagała</u> , Piotr Matczak, Marcin Palusiak Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Uniwersytet Łódzki " <b>Wiązania halogenowe i wodorowe w wybranych układach</b> modelowych"	R-8
12:25 – 12:45	<u>Henryk Drozdowski</u> Zakład Optyki, Wydział Fizyki, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań " <b>Nowe poglądy na strukturę roztworów"</b>	R-9
12:45 – 13:05	Anna Gagor, Paweł Zajdel, Daniel Többens Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Wrocław; Institute of Physics, University of Silesia, Katowice; Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH "Phase transitions in CsFe(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> antiferromagnet. Neutron diffraction and high pressure studies"	R-10
13:05 – 13:30	Andrzej Szytuła, B. Penc, S. Baran, Ya. Kalychak, Yu. Tyvanchuk, A. Hoser Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego im. M. Smoluchowskiego, Kraków; Katedra Chemii Analitycznej, Uniwersytet Lwowski im. Ivana Franko, Lwów; Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Berlin "Korelacja między stechiometrią, strukturą krystaliczną, a własnościami magnetycznymi na przykładzie związków Tb <sub>2</sub> Ni <sub>2-x</sub> In"	R-11
13:30 – 15:00	OBIAD	
15:00 – 15:30	<u>Mathias Meyer</u> , Tadeusz Skarżyński, <u>Marcus J. Winter</u> Agilent Technologies, Wrocław – Yarnton <b>"Advances in X-ray crystallography"</b>	R-12
15:30 – 16:00	Luca Russo Rigaku Europe, Ettlingen "Rigaku brings photon counting, shutterless detection technology to the broad crystallographic user community: the P200 series presented"	R-13
16:00 – 16:25	Eric Hovestreydt, Holger Ott, Severine Freisz, Joerg Kaercher, Greg Wachter, Leo Stephen Bruker AXS GmbH, Karlsruhe; Bruker AXS Inc., Madison "Shutterless CMOS detector data processing using the Bruker APEX2 and PROTEUM2 software suites"	R-14
16:25 – 16:45	Joerg Bolze, <u>Szmon Stolarek</u> PANalytical B.V., Almelo; PANalytical B.V., Warszawa <b>"SCATTERX<sup>78</sup> – A high-performance SAXS/WAXS module on a multi- purpose X-ray diffractometer platform"</b>	R-15

- 16:45 17:05 <u>Katarzyna Luberda-Durnaś</u>, Dariusz Mucha, Elżbieta Bielańska, Wiesław R-16 Łasocha Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, Kraków; Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków "Hybrydowe organiczno-nieorganiczne materiały warstwowe będące prekursorami półprzewodników"
- 17:05 17:25 <u>Arkadiusz Chruściel</u>, E. Dynowska, K. Jabłońska, A. Reszka, I. Demchenko, Z. Flisak, K. Czaja, J. Janik, B. Sacher-Majewska MEXEO Kędzierzyn-Koźle, Konsorcjum Naukowe ADVANCE DMC; Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa; Uniwersytet Opolski, Konsorcjum Naukowe ADVANCE DMC "Badania strukturalnych uwarunkowań właściwości katalizatorów dimetalocyjankowych"
- 17:30 19:00 SESJA PLAKATOWA A
- 19:00 21:00 SPOTKANIE TOWARZYSKIE ZAPRASZA AGILENT TECHNOLOGIES

## Piątek, 28 czerwca 2013 r.

9:00 – 9:15	<u>Agnieszka Pietrzyk</u> Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznań, <b>"An unexpected complex of arylphorins in silkworm hemolymph"</b>	R-18
9:15 – 9:30	<u>Joanna Loch</u> , Mateusz Czub, Mira Ludwikowska, Sylwia Świątek, Krzysztof Lewiński Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków <b>"Struktury krystaliczne β-laktoglobuliny z mleka koziego"</b>	R-19
9:30 – 9:45	<u>Justyna Dominikowska</u> , Marcin Palusiak Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki <b>"EL – miara aromatyczności oparta na jednoelektronowej funkcji</b> gęstości"	R-20
9:45 – 10:00	Tomasz Seidler, Katarzyna Stadnicka, Benoît Champagne Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków; Laboratory of Theoretical Chemistry, University of Namur, Belgium <b>"Charge density polarization of nonlinear optical chromophores –</b> effect on calculated bulk electric properties"	R-21
10:00 – 10:15	<u>Stanisław J. Skrzypek</u> Katedra Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, AGH, Kraków <b>"Przegląd badań monokryształów i bikryształów w aspekcie</b> anizotropii dyfuzji i właściwości mechanicznych"	R-22
10:15 – 10:30	<u>Marek Paściak</u> Fyzikální Ústav, Akademie Věd České Republiky, Praha <b>"Badanie lokalnej struktury materiałów ferroelektrycznych"</b>	R-23
10:30 – 10:45	<u>Mariusz Jaskólski</u> Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań <b>"Nie z tej Ziemi – krystalografia na Marsie"</b>	R-24
11:00 – 11:30	PRZERWA	

- 11:30 13:30 SESJA PLAKATOWA B
  - 12:30 14:30 Zamknięte posiedzenie Komitetu Krystalografii PAN
- 13:30 15:00 OBIAD
- 15:00 15:10 WRĘCZENIE NAGRÓD PRZEWODNICZĄCEJ KOMITETU KRYSTALOGRAFII PAN ZA NAJLEPSZE PREZENTACJE PLAKATOWE ZAKOŃCZENIE KONWERSATORIUM

## 15:10 – 16:30 WALNE ZEBRANIE SPRAWOZDAWCZO–WYBORCZE POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO

VI SESJA NAUKOWA POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO "OTRZYMYWANIE MONOKRYSZTAŁÓW I ICH ZNACZENIE W BADANIACH NAUKOWYCH" ZORGANIZOWANA DLA UCZCZENIA ROKU JANA CZOCHRALSKIEGO



16:30 – 16:50	<u>Joachim Kusz</u> Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, Katowice <b>"Znaczenie monokryształów w rentgenowskich badaniach</b> strukturalnych"	S-1
16:50 – 17:10	<u>Ewa Grzanka</u> , Robert Czernecki, Szymon Grzanka, Marcin Krysko, Piotr Perlin, Tadeusz Suski, Michał Leszczyński, Michał Boćkowski Institute of High Pressure Physics, Warszawa; TopGaN, Warszawa <b>"Microstructural properties of (AlGaln)N laser structures"</b>	S-2
17:10 – 17:30	<u>Zbigniew Bukowski</u> Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław " <b>Otrzymywanie monokryształów związków międzymetalicznych</b> metodą krystalizacji z topników metalicznych"	S-3
17:30 – 17:50	<u>Kamil F. Dziubek</u> , Michał Kaźmierczak, Kinga Ostrowska, Andrzej Katrusiak Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań <b>"Świat za diamentowymi oknami: krystalizacja w komorze</b> ciśnieniowej"	S-4
17:50 – 18:10	PRZERWA	
18:10 – 18:30	<u>Anna E. Kozioł</u> , Barbara Mirosław, Anna Lubecka, Anna Woźniak, Robert Rejdak Zakład Krystalografii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin; Klinika Okulistyki Ogólnej, Uniwersytet Medyczny, Lublin "Łzy naturalne i sztuczne – wykorzystanie testu krystalizacji łez (ferning test)"	S-5
18:30 – 18:45	<u>Maria Lefeld-Sosnowska</u> Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Warszawski "Rentgenowska topografia dyfrakcyjna – badania monokryształów otrzymywanych metodą Czochralskiego"	S-6

- 18:45 19:00 Agnieszka Malinowska, Maria Lefeld-Sosnowska, Edyta Wierzbicka, Anna Pajączkowska, Marek Świrkowicz, Tadeusz Łukasiewicz Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Warszawa; Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Warszawski, Warszawa "Rentgenowska topografia dyfrakcyjna wybranych materiałów tlenkowych"
- 19:00 19:15 Wojciech Wierzchowski, K. Wieteska, A. Malinowska, E. Wierzbicka, M. Lefeld-Sosnowska, M. Świrkowicz, T. Łukasiewicz, A. Pajaczkowska, C. Paulmann Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Warszawa; Narodowe Centrum Badań Jadrowych, Otwock-Świerk, Warszawa; Instytut Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego; HASYLAB w DESY, Hamburg "Synchrotronowa topografia dyfrakcyjna w badaniach struktury defektowej monokryształów otrzymywanych metodą Czochralskiego"
- 19:15 ZAKOŃCZENIE SESJI

WIECZÓR FILMOWY POŚWIĘCONY JANOWI 19:20 - 20:00 **CZOCHRALSKIEMU** Prowadzenie: Paweł Tomaszewski Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław 1. "Jan Czochralski w Berlinie" (1927), opr. Paweł Tomaszewski (2012), 6 minut 2. "Alchemik znad Wisły", Marek Pisarski (1997), 20 minut 3. "Jan Czochralski - wielki nieznany. Pocztówki z życia" (wersja reżyserska), Andrzej Kałuszko (2013), 6 minut

## Sobota, 29 czerwca 2013 r.

- 9:00 13:30 WARSZTATY POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO "KRYSTALIZACJA BIAŁEK – SZTUKA CZY RZEMIOSŁO?" Grzegorz Bujacz, Anna Bujacz, Agnieszka Pietrzyk Instytut Biochemii Technicznej, Politechnika Łódzka; Centrum Badań Biokrystalograficznych, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań
- 13:30 14:30 OBIAD

S-8

S-7

REFERATY PLENARNE ORAL SESSIONS

## MODULATED STRUCTURE OF A TETARTOHEDRALLY TWINNED PROTEIN CRYSTAL WITH 28 MOLECULES IN THE ASYMMETRIC UNIT

<u>Mariusz Jaskólski</u><sup>1,2</sup>, Joanna Sliwiak<sup>1</sup>, Zbigniew Dauter<sup>3</sup>, Airlie McCoy<sup>4</sup>, Randy J. Read<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland
<sup>2</sup>Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań, Poland
<sup>3</sup>Synchrotron Radiation Research Section, National Cancer Institute, Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439, USA
<sup>4</sup>Department of Haematology, University of Cambridge, Cambridge, UK mariuszj@amu.edu.pl

In modulated crystals, short-range translational order is lost and the atomic structure can no longer be defined by the contents of a single (small) unit cell. The modulation represents systematic disorder, which distinguishes it from random disorder. In modulated structures, the wave of disorder can be described by a modulation function, which is periodic and restores long-range periodicity. If the modulation period divided by the corresponding unit cell translation is a rational number, then the modulation is commensurate, and can be described in an expanded unit cell of the superstructure. Otherwise it is incommensurate, meaning that the modulated structure cannot be described by expanding the number of unit cells. The diffraction pattern of a modulated structure contains strong main reflections from the basic unit cell, surrounded by much weaker satellite reflections from the modulation wave. Modulated structures are well studied in small-molecule crystals but are very rare in macro-molecular crystallography.

Stress factors, such as pathogens, induce in plants the expression of so-called Pathogenesis-Related (PR) proteins, which have been divided into seventeen classes. PR proteins of class 10 (PR-10) are mysterious since no unique biological function can be attributed to them despite their abundance and involvement in processes, such as developmental regulation or symbiosis. Recent results strongly implicate PR-10 proteins in phytohormone binding and regulation. PR-10/hormone complexes are studied inter alia using fluorescent probes such as ANS (8-anilino-1-naphthalene sulfonate). We crystallized Hyp-1, a PR-10 protein from St John's wort, in complex with ANS. Solution of the apparent  $P4_{1}22$  crystal structure was impossible by standard molecular replacement methods because of evident tetartohedral twinning and a bizarre modulation of reflection intensities hkl with l periodicity of 7, which indicated sevenfold non-crystallographic translation along c. Ultimately, the structure was solved using Phaser after data expansion to P1 symmetry, with as many as 56 Hyp-1 molecules in the unit cell. Analysis of their arrangement revealed the true C2 space group with 28 independent protein molecules, arranged in 14 dimers around a non-crystallographic (NCS)  $2_1$  screw along c with a pitch of 1/7. The seven-fold repetition along c is indicative of a commensurate modulated structure because the seven NCS copies, while similar, are not quite identical. For instance, the Hyp-1 molecules in the stack have a varying number (from 0 to 3) of the ligand molecules bound. The monstrous crystal structure has been successfully refined, after detwinning, using conventional methods (i.e. with the unit cell expanded to encompass the entire commensurate modulation period) to an *R*-factor of 21.9%. This is a rare case of a modulated macromolecular crystal structure and it holds the absolute record in the PDB from the point of view of complexity and size of the asymmetric unit contents.



## FROM CRYSTAL STRUCTURE TO FUNCTION – MTA PHOSPHORYLASE FROM ANTARCTIC SOIL METAGENOMIC LIBRARY

#### Anna Bujacz

## Institute of Technical Biochemistry, Lodz University of Technology, Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź

Crystal structures have repeatedly been used to prove the mechanism of enzymatic reaction, interactions in the catalytic center or to locate the binding site of a particular ligand. Many times the knowledge of the 3-D structure was useful in determining the function of an enzyme. This time an Antarctic soil metagenomic library screened for lipolytic active clones revealed a new protein that lacked lipolytic activity, but surprisingly it showed a pink fluorescent phenotype in the presence of rhodamine B (RB) [1]. The gene responsible for this phenotype, named *rsfp*, encodes an unknown enzyme. Enzymatic and structural study allowed identification of its function as a putative methylthioadenozine (MTA) dependent phosphorylase (EC2.4.2.28) - the key enzyme of the methionine salvage pathway in most eukaryotes, Archaea and some bacteria. The *rsfp* gene was cloned and expressed in an LMG194 *E. coli* strain using an arabinose promoter. The crystal structure of MTA phosphorylase in *apo* form and in the complex with RB were determined to 1.9 and 1.97 Å resolution [2].

The enzymatic tests confirmed the MTA phosphorylase activity, which had to be proven and further investigated by structural studies. Firstly, the RSFP/MTA complex was crystallized, but the ligand was not visible in the crystal structure. After discovering that MTA is absent in the structure we assumed that a phosphate ion can be necessary for RSFP/MTA complex creation. Secondly, the RSFP/PO4 complex was obtained; the phosphate anion was present in the structure and caused the change of the active site conformation. Thirdly, the RSFP/MTA/PO4 complex was crystallized, but the solved structure did not contain either of the added reagents; instead adenine was found in the catalytic center, which confirmed that the phosphorylation reaction took place. Lastly, the crystal structure of the RSFP/MTA/SO4 complex demonstrated that a sulfate ion, a structural analog of the phosphate ion, can mimic the reactive phosphate and keep the enzyme in its "intermediate" stage showing the MTA in the active pocket.

The rigid body procedure against the RSFP *apo* was used to solve the crystal structures of the above complexes. The consistent indexing of all diffraction data was maintained in XDS and the structure refinement was performed using *REFMAC*. The crystal structure of RSFP/MTA/SO4 definitely confirmed the postulated mechanism of the reaction conducted by this enzyme. The crystal structures of RSFP/MTA/sulfate and RSFP/phosphate were compared to its *apo* form and to the other known MTA phosphorylase structures.

The active form of the enzyme is a trimmer. The crystal structure of the RSFP/MTA/sulfate complex revealed one active site per monomer located in the pocket on the interface between monomers. The monomer of RSFP has a mixed  $\alpha/\beta$  architecture and the trimmer is located on the three fold axis, being a part of the crystallographic 6<sub>3</sub>-fold axis. The sulfate anion, which is isostructural to the physiological one – phosphate, allows to observe the catalytic pocket of the "active"

complex. In the presence of a phosphate anion the enzyme conducts the phosphorylation reaction producing a methylthioribose phosphate and adenine.

#### References

- H. Cieslinski, A. Długołecka, J. Kur & M. Turkiewicz. (2009) FEMS Microbiol Lett. 299, 232–240
   P. Bartasun, H. Cieślinski, A. Bujacz, A. Wierzbicka-Woś & J. Kur (2013), PLOS ONE, 8:e55697

## SUNITINIB – FROM CHARGE DENSITY DISTRIBUTION TO INTERACTIONS WITH PROTEINS

## <u>Maura Malińska</u>, Katarzyna N. Jarzembska, Anna M. Goral, Andrzej Kutner, Krzysztof Woźniak, Paulina M. Dominiak

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

Protein kinases are targets for treatment of a number of diseases. Sunitinib malate is the type I inhibitor of protein kinases and was approved as a drug in  $2006^{1}$ . This is the first comprehensive analysis of the sunitinib malate crystal structure<sup>2</sup> and sunitinib complexes -with a series of protein kinases(Figure 1 a). The high resolution single crystal X-ray measurement and pseudoatom databank<sup>3</sup> approach constituted the basis for the reconstruction of charge density distribution of sunitinib and the protein complexes. Hirshfeld surface<sup>4</sup> and topological analyses<sup>5</sup> revealed a similar interaction pattern in the sunitinib malate crystal structure as in the protein binding pockets. The sunitinib molecule forms nine preserved bond paths corresponding to hydrogen bonds and also to the C-H...O and C-H... $\pi$  contacts common for the VEGRF2, CDK2, G2K, KIT and IT kinases. Sunitinib molecule shows the comparable electrostatic interaction energy with the CDK2, G2K, KIT and IT kinases, since can adjust its conformation to fit the binding pocket in a way to enhance the electrostatic interactions, *e.g.*, hydrogen bonds in ligand-kinase complexes. Such behaviour can be responsible for broad spectrum of action of sunitinib molecules. Sunitinib compete with ATP for binding. Both molecules interact similarly with the residues of the hinge region forming hydrogen bonds of comparable interaction energy value. In the KIT kinases, the reversible conformational change DFGout to DFGin involves modification of the electrostatic potential. They exhibit more positive and more negative values of electrostatic potential mapped on van der Waals surfaces for the active and inactive form, respectively (Figure 1 b, c). Those features are in agreement with the electrostatic potential of sunitinib and ATP.



Figure 1. (a) General features of protein kinase architecture. (b) electrostatic potential of the inactive conformation of the SU-KIT complex (PDBID:3G0E), (c) electrostatic potential of active conformation of the ADP-KIT complex (PDBID: 1PKG) mapped on van der Waals isosurface.

#### References

- [1] 1. E. P. Rock, V. Goodman, J. X. Jiang, K. Mahjoob, S. L. Verbois, D. Morse, R. Dagher, R. Justice, and R. Pazdur, *The Oncologist*, 2007, **12**, 107–113.
- [2] 2. K. Sidoryk, M. Malińska, K. Bańkowski, M. Kubiszewski, M. Łaszcz, M. Bodziachowska-Panfil, M. Kossykowska, T. Giller, A. Kutner, and K. Woźniak, J. Pharm. Sci., 2013, 102, 706–716.
- [3] 3. K. N. Jarzembska and P. M. Dominiak, Acta Crystallogr. Sect., 2012, 68, 139–147.
- [4] 4. M. A. Spackman and D. Jayatilaka, CrystEngComm, 2009, 11, 19–32.
- [5] 5. R. F. Bader, Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Oxford University Press, USA, 1994.

## CRYSTAL STRUCTURE OF HYP-1 PROTEIN FROM ST JOHN'S WORT IN COMPLEX WITH MELATONIN

Joanna Sliwiak<sup>1</sup>, Zbigniew Dauter<sup>2</sup>, Mariusz Jaskólski<sup>1,3</sup>

 <sup>1</sup>Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Noskowskiego 12/14, Poznań, Poland
 <sup>2</sup>Synchrotron Radiation Research Section, MCL, National Cancer Institute, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, USA
 <sup>3</sup>Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, Poznań, Poland

Extracts from *H. perforatum*, traditionally used in folklore medicine, recently have become popular as a herbal remedy for mild-to-medium depression thanks to high content of melatonin and hypericin. The Hyp-1 protein was proposed to catalyze hypericin synthesis in vivo but this reaction could not be repeated. Instead, our crystallographic study showed that Hyp-1 is structurally related to PR-10 proteins, which have a general but poorly understood role in the plant defense system. Recent reports show that PR-10 members could be involved in plant hormone signaling pathways. The PR-10 fold consists of an extended  $\beta$ -sheet gripped around a long and flexible C-terminal  $\alpha$ -helix, with a huge hydrophobic cavity enclosed between these two structural elements. A number of studies have shown that this cavity can accommodate various ligands, including phytohormones.

In the present study, Hyp-1 has been screend for phytohormone binding in cocrystallization experiments. From among all the ligands tested (belonging to different phytohormone groups), only melatonin formed crystalline complex on incubation with Hyp-1. Its crystal structure, determined at 1.3 Å resolution, reveals two molecules of melatonin inside the protein cavity and one bound on the protein surface. The electron density of one of the ligand molecules inside the cavity is well-definied while the other two sites show symptoms of multiple conformation or some kind of chemical rearrangement. The structure of the complex illustrates the degree of adaptability of the C-terminal  $\alpha$ -helix on ligand binding when compared to the melatonin-free structure. Additional binding assays utilizing mass spectrometry confirm the affinity of Hyp-1 for melatonin.



Rys. 1. Superposition of the structure of the Hyp-1 complex (green) with melatonin (ball-and-stick) and the structure of Hyp-1 without melatonin (salmon).

## BADANIE W KRYSZTALE POWINOWACTWA BIAŁKA DO KATIONÓW METALI

## Katarzyna Banaszak i <u>Wojciech Rypniewski</u>

Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, ul. Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań

Białko UreE służy do przenoszenia kationów niklu i dostarczania ich do ureazy, gdzie są one częścią miejsca aktywnego tego enzymu [1]. Bezpieczne przechowywanie i transport jonów niklu są ważne ze względu na ich toksyczność dla organizmu. UreE z *Bacillus pasteurii* zostało wykrystalizowane w obecności równomolowego stężenia jonów cynku i niklu.

Przeprowadziliśmy pomiary dyfrakcyjne na synchrotronie (BESSY) zoptymalizowane dla sygnałów anomalnych z cynku oraz z niklu. Na mapie "anomalnej" zidentyfikowaliśmy dwa miejsca wiązania tych kationów. Jedno z nich odpowiadało fizjologicznemu miejscu wiązania niklu przez UreE (Rys. 1). Drugie miejsce znajdowało się między sąsiadującymi cząsteczkami białka w sieci krystalicznej i prawdopodobnie nie ma ono znaczenia fizjologicznego. Z porównania pików anomalnych udało nam się oszacować współczynniki obsadzenia obu tych kationów w obu miejscach wiązania. Fizjologiczne miejsce wiązania wykazuje wyraźną selektywność białka wobec kationów niklu w porównaniu z kationami cynku. Jest to godne uwagi, jako że w chelatacji jonu biorą udział zaledwie dwie grupy funkcyjne białka. Miejsce niefizjologiczne nie wykazuje żadnej selektywności.



Rys. 1. Dimer UreE z B. pasteurii ze związanym kationem niklu (kulka).

#### Literatura

 K. Banaszak, V. Martin-Diaconescu, M. Bellucci, B. Zambelli, W. Rypniewski, M.J. Maroney, S. Ciurli, "Crystallographic and X-ray absorption spectroscopic characterization of *Helicobacter pylori* UreE bound to Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> reveal a role for the disordered C-terminal arm in metal trafficking", Bioochem J., **441** (2012) 1017-1026.

## STRUKTURA MOLEKULARNA ARYLOPIPERAZYN

## Małgorzata Szczesio, Andrzej Olczak, Adam Truchlewski, <u>Marek L. Główka</u>

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Piperazyna stanowi często spotykany motyw strukturalny związków wykazujących silną aktywność biologiczną. Można przypuszczać, że dzieje się tak dzięki obecności w piperazynie dwóch atomów azotu, ułatwiających z jednej strony połączenie tego pierścienia z innymi fragmentami molekularnymi (łatwiejsza synteza), a z drugiej dających możliwość utworzenia wiązań wodorowych, zarówno w charakterze donorów (w protonowanych formach) jak i akceptorów protonów. Ma to duże znaczenie w przypadku związków działających poprzez mechanizm receptorowy.

Jedną z najbardziej ważnych chemicznych typów substancji czynnych o działaniu psychotropowym są długołańcuchowe arylopiperazyny (Long-Chain Aryl-Piperazines), stosowane przede wszystkim w schizofrenii, chorobie dwubiegunowej i depresji. Wszystkie substancje z grupy LCAP działają poprzez interakcję z układem serotoninowym, łącząc się przede wszystkim z receptorem 5-HT(1A). Najważniejszym elementem strukturalnym w tych związkach, najbardziej sztywnym i konserwatywnym jest arylopiperazyna. Najczęściej jest to N-fenylopiperazyna lub N-(2-pirymidyno)piperazyna.



Analizę arylopiperazyn przeprowadziliśmy wykorzystując Bazę CSD, w której jest około 100 związków podobnych do LCAP. Na poprzednich Konwersatoriach zajmowaliśmy się uprzywilejowanymi konformacjami łańcucha łączącego piperazynę ze sztywną i płaską grupą końcową (Terminal Group) oraz konsekwencje parzystości liczby grup metylenowych na preferowane położenie TG względem AP.

Obecnie chcieliśmy pokazać interesujące i nie zawsze zgodne z powszechnymi wyobrażeniami prawidłowości strukturalne fragmentu arylopiperazynowego, mogące decydować o aktywności tych ważnych w leczeniu zaburzeń psychicznych związków. W wystąpieniu zostaną poruszone następujące aspekty struktury molekularnej arylopiperazyn:

- sztywność pierścienia piperazynowego (w LCAPs),
- możliwość zajmowania pozycji aksjalnej przez podstawnik arylowy,
- skręcenie arylu w stosunku do pierścienia piperazynowego (znaczenie rodzaju podstawnika w pozycji *orto*).

## POLIMORFIZM 2-TRICHLOROMETYLO-3*H*-4-CHINAZOLINY – ANALIZA ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH Z ZASTOSOWANIEM POWIERZCHNI HIRSHFELDA

#### Agnieszka Rybarczyk-Pirek, Lilianna Chęcińska

Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Zakład Chemii Strukturalnej i Krystalografii, Uniwersytet Łódzki, ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź, Polska

Na podstawie badań krystalograficznych zauważono, że atomy chlorowców wykazują tendencję do oddziaływań międzycząsteczkowych z atomami innych pierwiastków posiadających wolne pary elektronowe [1-3]. Dla atomów chlorowców związanych z atomami węgla Csp<sup>3</sup> sąsiedztwo innych podstawników elektroujemnych powoduje wzrost anizotropii rozkładu gęstości elektronowej atomu chlorowca poprzez efekty indukcyjne [4]. Prowadzi to do lokalnego ubytku gęstości elektronowej, tzw. " $\sigma$ -hole" [5], którym tłumaczy się trwałość wiązania halogenowego.

Rezultaty naszych badań krystalograficznych [6] potwierdzają, że grupa trichlorometylowa w przeciwieństwie do mono- i dichlorometylowej [7] pełni skutecznie rolę kwasu Lewisa w oddziaływaniach halogenowych. Prezentowane wyniki będące rozwinięciem naszych zainteresowań wiązaniami halogenowymi powstającymi z udziałem grupy trichlorometylowej, bazują na rezultatach badań krystalograficznych. Głównym celem prowadzonych prac jest analiza porównawcza parametrów geometrycznych oddziaływań charakteryzujących badane struktury krystaliczne połączona z analizą powierzchni Hirshfelda. Ostatnie podejście umożliwia identyfikację poszczególnych typów kontaktów międzycząsteczkowych oraz ich wpływu na tworzące się struktury krystaliczne. Należy podkreślić, że w dotychczasowej literaturze niewiele jest prac wykorzystujących powierzchnie Hirshfelda do analizy wiązań halogenowych i kontaktów międzycząsteczkowych z udziałem atomów chloru.

- [1] N. Ramasubbu, R. Parthasarathy, P. Murray-Rust J. Am. Chem. Soc. (1986) 108, 4308-4314.
- [2] S. L. Price, A.J. Stone, J. Lucas, R.S. Rowlands, E. Thornley, J. Am. Chem. Soc. (1994) 116, 4910-4918.
- [3] J.P.M. Lommerse, A.J. Stone, R. Taylor, F.H. Allen, J. Am. Chem. Soc. (1996) 118, 3108-3113.
- [4] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, Angew. Chem. Int. Ed. (2008) 47, 6114.
- [5] J.S. Murray. P. Lane, T. Clark, P. Politzer, J. Mol. Model. (2007), 13, 1033-1045.
- [6] E. Bilewicz, A.J. Rybarczyk-Pirek, A.T. Dubis, S.J. Grabowski J. Mol. Struct. (2007) 829, 208-211.
- [7] M. Domagała informacje prywatne.

## WIĄZANIA HALOGENOWE I WODOROWE W WYBRANYCH UKŁADACH MODELOWYCH

#### Małgorzata Domagała, Piotr Matczak, Marcin Palusiak

Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Uniwersytet Łódzki 90-236 Łódź, ul. Pomorska 163/165

Od wielu lat niesłabnącym zainteresowaniem chemików cieszy się wiązanie wodorowe. Wiązanie to jest uważane za jedno z najważniejszych oddziaływań międzycząsteczkowych decydujących o rozmieszczeniu cząsteczek w kryształach [1,2]. W literaturze dostępnych jest wiele wyników badań dotyczących różnych rodzajów wiązań wodorowych. Wszystkie te oddziaływania zakwalifikować można jako oddziaływania między kwasem a zasadą Lewisa [3] ponieważ mamy do czynienia z przepływem ładunku ujemnego od akceptora protonu (zasada) do donora protonu (kwas).

Innym interesującym wiązaniem, porządkującym strukturę krystaliczną, jest wiązanie halogenowe [4,5]. Jest to oddziaływanie między atomem halogenu a atomem posiadającym przynajmniej jedną wolną parę elektronową. Mamy tu do czynienia z przeniesieniem gęstości elektronowej od donora elektronu (zasada Lewisa) do atomu halogenu, który jest akceptorem (kwas Lewisa). Szereg właściwości charakteryzujących to oddziaływanie jest podobnych do właściwości wiązania wodorowego.

Atom halogenu dzięki anizotropii rozkładu ładunku elektronowego [4] może tworzyć wiązania halogenowe (jako kwas i zasada Lewisa), a jako atom posiadający wolne pary elektronowe być akceptorem w wiązaniach wodorowych.



Na przykładzie wybranych układów modelowych pokazany zostanie efekt kooperatywny i/lub konkurencyjność wiązań halogenowego i wodorowego współistniejących w jednym układzie.

- [1] G.A. Jeffrey, W. Saenger *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer-Verlag, Berlin, **1991**.
- [2] G.A. Jeffrey An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford University Press, New York, 1997.
- [3] P. Lipkowski, S. J. Grabowski, J. Leszczyński J. Phys. Chem. 2006,110, 10296.
- [4] P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark Phys. Chem. Chem. Phys. 2010, 12, 7748.
- [5] A.C. Legon Phys. Chem. Chem. Phys. 2010, 12, 7736.

## NOWE POGLĄDY NA STRUKTURĘ ROZTWORÓW

## <u>Henryk Drozdowski</u>

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

Wykład traktować będzie o najnowszych rezultatach badań rentgenostrukturalnych wybranych roztworów dwuskładnikowych [1–3]. Wyniki tych badań posłużyć mogą do objaśnienia sposobu ułożenia molekuł niedipolowego rozpuszczalnika (1,4–dimetylobenzen  $C_6H_4 - (CH_3)_2$ ) względem molekuł rozpuszczanej substancji (*orto*-, m*eta*- i *para*-chloroanizole  $C_6H_4 - O - CH_3 - Cl$ , nitropochodne toluenu  $C_6H_4 - CH_3 - NO_2$ i anizolu  $C_6H_4 - O - CH_3 - NO_2$ ).

Znajomość aranżacji przestrzennych molekuł może przyczynić się do wytłumaczenia niektórych mechanizmów procesów fizykochemicznych zachodzących w tych układach aromatycznych, na przykład asocjacji dipolowej i dyfuzji.

Wyznaczono geometryczne struktury molekuł: anizolu, toluenu, *orto-*, *meta-*, *para-*chloroanizolu, *orto-*nitrotoluenu i *orto-*nitroanizolu [1]. Stwierdzono występowanie uporządkowania bliskiego zasięgu molekuł ( $0 < \overline{r} \le 20$  Å) zarówno w badanych cieczach molekularnych, jak i ich roztworach.

Eksperymentalnie zbadano wpływ izomerii położeniowej atomu chloru w molekule chloroanizolu na oddziaływania międzymolekularne w roztworach chloropochodnych anizolu w 1,4–dimetylobenzenie [2]. Zmiana położenia atomu chloru w molekule chloroanizolu nie wpływa na zmianę średniej najmniejszej odległości międzymolekularnej w roztworach ciekłych, która wynosi  $\overline{R}_1 = (5.69 \pm 0.15)$  Å. W roztworach *orto*-nitrotoluenu i *orto*-nitroanizolu w 1,4–dimetylobenzenie dominują oddziaływania pochodzące od rozpuszczalnika. Średnie najmniejsze odległości międzymolekularne wynoszą odpowiednio:  $\overline{R}_1 = (5.98 \pm 0.15)$  Å i  $\overline{R}_1 = (5.69 \pm 0.15)$  Å.

Skonstruowano po raz pierwszy przybliżone modele uporządkowania bliskiego zasięgu dla molekuł ciekłych chloropochodnych anizolu i nitropochodnych anizolu oraz toluenu, a także ich roztworów [3].

W wykładzie podkreślona zostanie fundamentalna rola krystalografii we współczesnej rentgenowskiej analizie strukturalnej roztworów dwuskładnikowych w fazie ciekłej [3]. Określenie geometrycznych struktur molekuł badanych organicznych związków aromatycznych stanowiło bowiem punkt wyjścia do zrozumienia ich właściwości fizykochemicznych oraz zjawiska asocjacji dipolowej w roztworach. Uzyskane wyniki są ważnym przyczynkiem do rozważań na temat relacji między rozpuszczalnikiem a substancją rozpuszczoną.

- [1] H. Drozdowski, A. Mansfeld, Phys. Chem. Liq., 46 (2008) 255-262.
- [2] H. Drozdowski, A. Romaniuk, Z. Błaszczak, Rad. Phys. Chem., 82 (2013) w druku.
- [3] A. Romaniuk, *Rentgenowska analiza strukturalna roztworów pochodnych anizolu i toluenu w 1,4-dimetylobenzenie*, rozprawa doktorska, Wydział Fizyki UAM, Poznań 2012. Promotor: prof. H. Drozdowski.

## PHASE TRANSITIONS IN CsFe(M0O4)2 ANTIFERROMAGNET, NEUTRON DIFFRACTION AND HIGH PRESSURE STUDIES

## <u>Anna Gagor</u>, Paweł Zajdel<sup>1</sup>, Daniel Többens<sup>2</sup>

Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Science, Wrocław <sup>1</sup>University of Silesia, Institute of Physics, Katowice <sup>2</sup>Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH

CsFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystals are isostructural at room temperature with multiferroic (magneto-electric) RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Despite the fact that the compounds have different phase situation at low temperatures both experience antiferromagnetic phase transition around 4 K (Fig. 1 and [1]). In RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> incommensurately modulated helical magnetic structure with propagation vector  $q=(1/3 \ 1/3 \ 0.45)$  induces spontaneous polarization [2]. The dielectric measurements for CsFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> have not been reported, probably due to the certain difficulties with the single crystal growth of these materials. Here we present the results of powder neutron diffraction performed at E9 instrument at Helmholtz-Zentrum in Berlin for CsFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Below T<sub>N</sub> = 4.5 K a discrete magnetic peaks appear as a result of antiferromagnetic long range order, magnetic propagation vector  $q=(1/3 \ 1/3 \ -0.5)$ . Possible magnetic structures are discussed in relation to RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Additionally, high pressure behavior of these two crystals is shown and compared basing on X-ray powder diffraction and Raman spectroscopy.



Fig. 1. (a) Neutron diffraction patterns for CsFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> at 1.8 K and 8 K. Below  $T_N$ = 4.5 K a discrete magnetic peaks appear as a result of antiferromagnetic long range order, magnetic wave vector q=(1/3 1/3 ~0.5) (b) reverse magnetic susceptibility with antiferromagnetic anomaly at 4.5 K.

We thank HZB for the allocation of neutron/synchrotron radiation beamtime. The work was supported by the Polish State Committee for Scientific Research (project register No NN202 260 939), the research leading to these results has also received funding from the European Commission under the 7th Framework Programme through the 'Research Infrastructure' action of the 'Capacities' Programme, NMI3-II Grant number 283883.

#### References

- [1] L. E. Svistov et al. Phys. Rev. B **67**, 094434 (2003)
- [2] M. Kenzelmann et al. Phys. Rev. Lett. 98, 267205 (2007)

## KORELACJA MIĘDZY STECHIOMETRIĄ, STRUKTURĄ KRYSTALICZNĄ A WŁASNOŚCIAMI MAGNETYCZNYMI NA PRZYKŁADZIE ZWIĄZKÓW Tb<sub>2</sub>Ni<sub>2-x</sub>In

A. Szytuła<sup>1</sup>, B. Penc<sup>1</sup>, S. Baran<sup>1</sup>, Ya. Kalychak<sup>2</sup>, Yu. Tyvanchuk<sup>2</sup>, A. Hoser<sup>3</sup>

 <sup>1</sup>Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego im. M. Smoluchowskiego, ul. Reymonta 4, 30-059 Kraków, Polska
 <sup>2</sup>Katedra Chemii Analitycznej, Uniwersytet Lwowski im. Ivana Franko, al. Kyryla and Mephodiya 6, Lwów, Ukraina
 <sup>3</sup>Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialen und Energie GmbH, Hahn-Meitner Platz 1, Berlin, Niemcy

Związki Tb<sub>2</sub>Ni<sub>2-x</sub>In w zależności od x mają różne struktury krystaliczne. Związek z x = 0.22 ma tetragonalną strukturę typu Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> (*P4/mbm*), a z x = 0 rombową typu Mn<sub>2</sub>AlB<sub>2</sub> (*Cmcm*). W pracy prezentowane są wyniki badań metodą dyfrakcji neutronów przeprowadzone w Helmholtz-Zentrum w Berlinie, uzupełnione pomiarami własności magnetycznych. Badania te wykazały, że oba związki są antyferromagnetykami z temperaturami Nèela 20 i 100 K.

Niskotemperaturowe dyfraktogramy wykazują zróżnicowane uporządkowanie magnetyczne:

- w Tb<sub>2</sub>Ni<sub>2-x</sub>In momenty magnetyczne Tb tworzą strukturę modulowaną opisaną wektorem falowym  $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  z sekwencją momentów w komórce elementarnej + + - + dla atomów w położeniu Tb1 (0, y,  $\frac{1}{2}$ ), Tb2 (0,  $\overline{y}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), Tb3 ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}$ ) i Tb4 ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}$ ) zgodnie z analizą momenty magnetyczne równe 6.33(14) są równoległe do stałej *c*.
- w Tb<sub>2</sub>Ni<sub>1.78</sub>In momenty magnetyczne Tb tworzą również strukturę modulowaną z wektorem falowym  $\mathbf{k} = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$  i sekwencją + + - - dla atomów Tb1 (x,  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}$ ), Tb2 ( $\overline{x}, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}$ ), Tb3 ( $\frac{1}{2}+x, \overline{x}, \frac{1}{2}$ ) i Tb4 ( $\frac{1}{2}-x, x, \frac{1}{2}$ ). Również w tym związku moment Tb równy 7.60(6) µ<sub>B</sub> jest równoległy do stałej *c*.

Rozmieszczenie atomów w obu strukturach jest zbliżone. Wynika to z faktu, że można je zaliczyć do serii związków, których struktury można złożyć z dwóch elementów strukturalnych – TbIn o strukturze regularnej CsCl i TbNi<sub>2</sub> o strukturze heksagonalnej. Odległości międzyatomowe wynoszące odpowiednio 3.673 Å w Tb<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>In i 3.657 Å w Tb<sub>2</sub>Ni<sub>1.78</sub>In oraz metaliczny charakter przewodnictwa wykazują, że oddziaływanie między momentami magnetycznymi zlokalizowanymi na atomach Tb są typu RKKY. Jednak zróżnicowana lokalna struktura krystaliczna wpływa na rodzaj uporządkowania. Wielościan koordynacyjny atomów Tb w obu strukturach jest taki sam i wynosi CN = 17. W obu związkach atomy Tb tworzą uporządkowanie trójkątne. W przeciwieństwie do sieci typu kagomè trójkąty te nie łączą się przez wierzchołki, ale mają wspólne boki. W środku trójkątów umiejscowiony jest atom Ni, a sprzężenie między łańcuchami trójkątów jest przez warstwy atomów In.

Mimo wspólnych cech strukturalnych obserwujemy zróżnicowane własności magnetyczne. Obserwuje się dramatyczną różnię w wartości temperatury Nèela. Dla związku Tb<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>In, mimo większych odległości miedzy atomami Tb, obserwujemy wyższą temperaturę Nèela. Uporządkowanie momentów magnetycznych Tb jest

# **R-11**

zróżnicowane. W obu związkach mamy uporządkowanie momentów dalekozasięgowe współmierne ze strukturą krystaliczną. Zaniżone wartości momentów magnetycznych świadczą o silnym wpływie pola krystalicznego. Dla związków  $R_2Ni_{2-x}In$  potwierdza to brak spełnienia zależności de Gennesa miedzy  $T_N$ , a  $(g_J-1)^2J(J+1)$  [1].

Złożone struktury magnetyczne obserwowano w izostrukturalnych związkach  $R_2Pd_2In (R = Pr, Nd) [2] i R_2Ni_2Pb (R = Dy, Ho, Er) [3].$ 



Fig. 1. Porównanie struktur krystalicznych związków Tb<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>In i Tb<sub>2</sub>Ni<sub>1.78</sub>In. Rzuty na płaszczyzny (001).

#### Podziękowanie

Badania w ramach projektu były finansowane przez grant Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr N N202 201039.

- [1] Yu. Tyvanchuk i inni, Acta Physica Polonica A 121 (2012) 678.
- [2] P. Fischer i inni, J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) 7089.
- [3] K. Prokeš i inni, Phys. Rev. B 78 (2008) 13325, 68 (2003) 134427, Eur. Phys. J B 43 (2005) 163.

## ADVANCES IN X-RAY CRYSTALLOGRAPHY

## Mathias Meyer, Tadeusz Skarżyński and Marcus J. Winter

Agilent Technologies, Wrocław and Yarnton, Oxfordshire, U.K. e-mail: mathias.meyer@agilent.com, tadeusz.skarzynski@agilent.com, marcus.winter@agilent.com

Agilent Technologies (XRD) – formerly Oxford Diffraction, has made some of the most notable advances in X-ray crystallography over recent years. These include the adaption of graded focussing / monochromating X-ray mirrors to 'conventional' fine focus X-ray sources - to achieve the high brilliance Enhance Ultra (Cu) X-ray source.

Further advances in X-ray source design are marked by the Mova (Mo) and Nova (Cu) microfocus X-ray sources: whilst operating at low powers (typically 40 - 50 W), these sources achieve X-ray brightnesses considerably higher than is possible using 2 - 3 kW fine focus X-ray tubes, and comparable with rotating anode – type sources.

In parallel with X-ray source breakthroughs, CCD area detector technology has been considerably improved: for instance with the Eos and Atlas CCD detectors. The Eos is the highest sensitivity CCD detector which is commercially available – with a gain of 330 electrons per Mo photon, rapid read-out and 18-bit dynamic range. The much superior dark current (background) and read-out noise characteristics of CCD detectors mean that they considerably outperform the integrating CMOS detector technology.

The benefits of these developments in X-ray source and detector technologies and in the CrysAlisPro data-collection and data-analysis software suite will be illustrated through examples from a number of applications.

As a further valuable assistance to the crystallographer, the PX Scanner has been established: this is for the evaluation of the X-ray diffraction properties of crystals directly *in situ* in crystallisation plates: whilst the (putative) crystals are still growing in their mother liquor. Some applications of the PX Scanner system will be summarised.

## RIGAKU BRINGS PHOTON COUNTING, SHUTTERLESS DETECTION TECHNOLOGY TO THE BROAD CRYSTALLOGRAPHIC USER COMMUNITY: THE P200 SERIES PRESENTED

## Luca Russo

## Rigaku Europe, Am Hardtwald 11, 76275 Ettlingen luca.russo@rigaku.com

For well over 5 years Dectris has been installing its revolutionary detectors at synchrotron beamlines around the world, gathering feedback from eminent users to support further development and improvements in the usability of the new technology.

The operating principles of the Pilatus detector, as well as the resulting practical benefits for the user will be described in some detail.

Absence of readout noise and dark current, sharp point spread function contained within the pixel, high dynamic range of 20 bits, short readout times in the range of few milliseconds, and high frame rates up to 250 Hz are the most appealing features of Pilatus detectors, posed to provide unprecedented capabilities to your home laboratory.



The P200 series from Rigaku provides a range of combinations between the most advanced and powerful sources available on the market and the Pilatus 200 detector, on the goniometer of your choice.

## SHUTTERLESS CMOS DETECTOR DATA PROCESSING USING THE BRUKER APEX2 AND PROTEUM2 SOFTWARE SUITES

<u>Eric Hovestreydt</u><sup>1</sup>, Holger Ott<sup>1</sup>, Severine Freisz<sup>1</sup>, Joerg Kaercher<sup>2</sup>, Greg Wachter<sup>2</sup>, Leo Stephen<sup>2</sup>

> <sup>1</sup>Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany <sup>2</sup>Bruker AXS Inc., Madison, USA

In mid-2011 Bruker AXS introduced the PHOTON 100 detector; the first CMOS active pixel sensor for laboratory crystallography. Since then, CMOS technology has been rapidly displacing CCD detectors and a large number of D8 QUEST and D8 VENTURE systems are now used in laboratories throughout the world.

CCD detectors and imaging plates operate in the conventional still-image mode involving numerous shutter-open/shutter-close, goniometer ramp-up/ramp-down and detector readout steps. Next to overhead-time this process introduces mechanical jitter. CMOS detectors can be operated in this mode.



The PHOTON 100, the first CMOS active pixel sensor for X-ray crystallography

The PHOTON 100 detector can now operate in a completely shutterless read-out mode. This enables continuous data collection without the need to frequently open and close the X-ray shutter; only accelerating and decelerating the goniometer at the beginning and the end of the scan. The Bruker APEX2 Software Suite and in particular its integration engine SAINT now include the continuous scan, shutter-free integration for the D8 QUEST and D8 VENTURE systems. We will discuss the algorithms involved in the integration of continuous scan data and demonstrate the improvements to data quality achieved using the new shutterless data collection mode.

## SCATTERX<sup>78</sup> – A HIGH-PERFORMANCE SAXS/WAXS MODULE INTEGRATED ON A MULTI-PURPOSE X-RAY DIFFRACTOMETER PLATFORM

## Joerg Bolze<sup>1</sup>, <u>Szymon Stolarek<sup>2</sup></u>

## <sup>1</sup> PANalytical B.V., Lelyweg 1, Almelo, The Netherlands <sup>2</sup> PANalytical B.V., Patriotów 303, Warszawa, Polska

A new module (ScatterX<sup>78</sup>) allowing for high-performance small- and wide angle X-ray scattering (SAXS/WAXS) measurements was developed and successfully integrated on a multi-purpose laboratory X-ray diffractometer platform. The setup allows to obtain SAXS data with a good small-angle resolution ( $2\theta_{min} = 0.08$  deg), short measurement times and a high sensitivity even for weakly scattering samples. The achievable data quality is significantly superior to what was previously reported on any multi-purpose XRD instrument. For the characterization of a wide variety of sample types the module may be rated as a highly cost-efficient alternative to dedicated SAXS instrumentation.



The modular concept of the XRD platform uses pre-aligned optical components and sample stages and thus allows for a quick and easy reconfiguration for a wide variety of other applications. These include powder X-ray diffraction, pair distribution function (PDF) analysis, stress and texture measurements, X-ray reflectivity, grazing incidence diffraction as well as computed tomography (CT).

With a sample-to-detector distance of only 240 mm the new SAXS/WAXS setup is very compact and ergonomic. It uses a mirror for the collimation of the incident X-ray beam, and an evacuated beam path with integrated anti-scatter elements, a sample capsule and a semi-transparent beamstop. Data acquisition with a noise-free, high-resolution solid state pixel detector was found to be essential to achieve the superior performance.

Complementary WAXS data up to as high as 78 deg  $2\theta$  can be acquired with the same experimental setup, thus allowing for the identification and quantification of nanocrystalline phases that may be present in a given sample. Furthermore, a pragmatic option for 2D SAXS measurements has been developed.

In this contribution we will present the experimental SAXS/WAXS configuration as well as the results of the performance evaluation on a variety of nanostructured materials and nanoparticle systems.

## HYBRYDOWE ORGANICZNO-NIEORGANICZNE MATERIAŁY WARSTWOWE BĘDĄCE PREKURSORAMI PÓŁPRZEWODNIKÓW

## <u>Katarzyna Luberda-Durnaś</u>, Dariusz Mucha, Elżbieta Bielańska i Wiesław Łasocha

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Postęp w wielu dziedzinach nauki podyktowany jest wciąż rosnącym zapotrzebowaniem na nowe, spełniające wysokie wymagania produkty. Konieczność miniaturyzacji urządzeń elektronicznych wymusza poszukiwanie innowacyjnych materiałów i rozwiązań, które zastąpią relatywnie drogą technologię tranzystorową. Znalezienie tego typu materiałów nie jest proste, muszą bowiem spełniać kilka podstawowych warunków takich jak wytrzymałość, nietoksyczność czy wysoka wydajność procesu syntezy.

Jednym z materiałów, który spełnia powyższe założenia są periodycznie uporządkowane 'kropki kwantowe' (*quantum dots*). Ich niewątpliwą zaletą jest możliwość modyfikacji własności optycznych i elektrycznych przy przejściu do skali nano. Nie mniej jednak wielkim wyzwaniem dla naukowców jest utworzenie systemu idealnie uporządkowanej matrycy identycznych kropek kwantowych. Jest to bardzo trudne i niestety może w znacznym stopniu ograniczyć ich praktyczne zastosowania [1].

W 2000 roku [2] zostały po raz pierwszy opisane materiały półprzewodnikowe, które charakteryzują się wysokim uporządkowaniem struktury i jednocześnie posiadają podobne własności optyczne do kropek kwantowych. Zbudowane są na bazie dwóch bloków budulcowych: nieorganicznej warstwy półprzewodnikowej II-VI i organicznych łączników w postaci amin. Dzięki takiej konstrukcji związki te łączą unikalne własności optyczne, elektryczne, magnetyczne, sztywność i odporność temperaturową półprzewodników z elastycznością, różnorodnością strukturalną, lekkością i przetwarzalnością warstw organicznych. Układy te można zatem w dowolny sposób konstruować, uwzględniając ich konkretne zastosowania.

Warstwa półprzewodnikowa MQ może być zbudowana z pierwiastków grupy drugiej: Me (II) -Zn, Mn, Cd i szóstej: Q (VI)- S, Se, Te. Natomiast warstwę organiczną stanowią aminy, które za pomocą wiązania kowalencyjnego łączą się poprzez azot z grupy aminowej z atomem metalu w warstwie nieorganicznej. Przykładem tego typu związku jest otrzymany przez nas ZnS(1,3-pda)<sub>1/2</sub> (pda-propanodiamina) [3], który zbudowany jest z monowarstw ZnS, rozseparowanych za pomocą organicznego łącznika. Na Rys. 1 przedstawiona jest warstwowa struktura, charakterystyczna dla związków hybrydowych.



Rys. 1. Warstwowa struktura związku hybrydowego ZnS(1,3-pda)<sub>1/2</sub>. Kolory różowy, żółty, niebieski i czarny oznaczają atomy Zn, S, N i C (wodory pominięto) [3].

Potencjalne zastosowania związków hybrydowych są związane z ich własnościami optycznymi. W tym kontekście, interesującym zagadnieniem była syntezę mieszanych warstw półprzewodnikowych, gdzie w odpowiednich proporcjach wprowadzano kationy  $(Zn^{+2}, Cd^{+2})$  lub aniony  $(S^{-2}, Se^{-2})$  tworząc materiały typu  $Zn_xCd_{1-x}Se(1,3-pda)_{1/2}$  lub  $ZnS_xSe_{1-x}(1,3-pda)_{1/2}$ . Jak się okazało, szerokość pasma wzbronionego zmienia się w bardzo niewielkim stopniu wraz z ilością wprowadzonych domieszek anionowych. Jednakże, w przypadku domieszkowania kationami uzyskano dodatkowy poziom energetyczny, co umożliwia dość znaczną modyfikację własności optycznych.



Rys. 2. Widmo UV-vis dla mieszanych związków hybrydowych typu Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se(pda)<sub>1/2</sub>.

W trakcie prac nad otrzymaniem nowych materiałów opartych na bazie półprzewodników i amin, otrzymano nową klasę związków hybrydowych typu [(amina)M]SO<sub>4</sub>. Ich struktura jest również warstwowa, jednakże w tym wypadku równoległe monowarstwy półprzewodnikowe zostały zastąpione warstwami siarczanu cynku lub siarczanu kadmu, a zamiast amin alifatycznych jako separatorów, występują tu molekuły m-xylenodiaminy (MXDA) lub p-xylenodiaminy (PXDA).

**Podziękowania**: This work was supported by the "Krakow Interdisciplinary PhD-Project in Nanoscience and Advanced Nanostructures" operated within the Foundation for Polish Science MPD Programme co-financed by the EU European Regional Development Fund.

- [1] X.Huang, H.R. Heulings IV., V. Le, J.Li, Chem. Mater., 13 (2001) 3754
- [2] X.Huang, J.Li, X.Fu, J.Am.Chem.Soc., 122 (2000) 8789
- [3] K.Luberda-Durnaś, M.Łoś, W. Łasocha, Cryst. Res. Technol., 46 (2011) 1283

## BADANIA STRUKTURALNYCH UWARUNKOWAŃ WŁAŚCIWOŚCI KATALIZATORÓW DIMETALOCYJANKOWYCH

<u>A. Chruściel</u><sup>2</sup>, E. Dynowska<sup>1</sup>, K. Jabłońska<sup>1</sup>, A. Reszka<sup>1</sup>, I. Demchenko<sup>1</sup>, Z. Flisak<sup>3</sup>, K. Czaja<sup>3</sup>, J. Janik<sup>2</sup>, B. Sacher-Majewska<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa
 <sup>2</sup> MEXEO Kędzierzyn-Koźle, Konsorcjum Naukowe ADVANCE DMC
 <sup>3</sup> Uniwersytet Opolski, Opole, Konsorcjum Naukowe ADVANCE DMC

Katalizatory dimetalocyjankowe (DMC) znajdują zastosowanie w przemysłowych procesach syntezy polieteroli stanowiących główny półprodukt w wielu gałęziach szeroko rozumianej technologii polimerów. Ich skład chemiczny definiuje się ogólnym wzorem sumarycznym:

 $\operatorname{Zn}_{x}[\operatorname{Co}(\operatorname{CN})_{6}]_{y} \cdot \operatorname{L}^{1}_{a_{1}} \cdots \operatorname{L}^{i}_{a_{i}}$ 

gdzie  $L_{a_1}^1 \cdots L_{a_i}^i$  to wybrane ligandy organiczne i nieorganiczne zaś liczby *x* i *y* zależą od ilości i ładunku elektrycznego ligandów.

Katalizatory te wykorzystywane są z powodzeniem od kilku dekad, jednak wiedza dotycząca natury właściwości katalitycznych tej grupy związków, w szczególności ich bardzo wysokiej aktywności i znacznej selektywności, ogranicza się do kilku niepotwierdzonych na drodze eksperymentalnej hipotez o podłożu czysto fenomenologicznym, opartych na przesłankach ogólno-chemicznych.

Celem prezentowanych prac badawczych jest poznanie mechanizmu właściwości katalitycznych tej grupy materiałów w oparciu o właściwości struktury molekularnej tych związków. Zaprezentowane zostaną zarówno wyniki badań teoretycznych, otrzymanych z wykorzystaniem kwantowo-mechanicznych metod modelowania molekularnego jak i rezultaty kilku technik eksperymentalnych.

Wstępny etap badań teoretycznych w zakresie modelowania molekularnego, prowadzonych z wykorzystaniem metod funkcjonału gęstości, dotyczył trzech zagadnień istotnych z punktu widzenia otrzymywania i aktywacji katalizatora DMC. Zbadano entalpie tworzenia kompleksów cyjankowych i izocyjankowych kobaltu i cynku oraz wpływ struktury elektronowej anionu cyjankowego na uzyskane wyniki. Określono również profile energetyczne wymiany cząsteczki wody związanej koordynacyjnie z kationem cynku na cząsteczkę metanolu. Ponadto zaproponowano strukturę centrów aktywnych katalizatora DMC.

Badania eksperymentalne przeprowadzono z wykorzystaniem metod spektroskopii i dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (ang.: XANES, EXAFS, XRD), elektronowej mikroskopii skaningowej (ang.: SEM), analizy termicznej (TG-DSC, EGA-FTIR) oraz spektrofotometrii FTIR. Komplementarna analiza i interpretacja wyników uzyskanych za pomocą powyższych technik analitycznych pozwoliła na sformułowanie istotnych hipotez roboczych, pozwalających na ukierunkowanie dalszych prac badawczych.

#### Podziękowania

Badania częściowo dofinansowane z Projektu INNOTECH K2/IN2/21/181982/NCBR/12 (K-DMC) Pomiary na synchrotronie przeprowadzono w ramach projektu Science Link Baltic Sea Region (2007-2013).

Jarosław Janik jest stypendystą projektu "Stypendia doktoranckie - inwestycja w kadrę naukową województwa opolskiego" współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.



UNIA EUROPEJSKA EUROPEJSKI FUNDUSZ SPOŁECZNY



## AN UNEXPECTED COMPLEX OF ARYLPHORINS IN SILKWORM HEMOLYMPH

#### Agnieszka J. Pietrzyk

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

The existence of a complex of two storage proteins, BmSP2 and BmSP3, isolated from mulberry silkworm, *Bombyx mori*, hemolymph was detected during structural studies [1]. Both proteins are classified as arylphorins, the proteins with high content of aromatic amino acid residues [2]. The complex was crystallized from a mixture containing three silkworm storage proteins (BmSP1-3). The obtained crystals had hexagonal plated morphology, belonged to space group  $P6_322$  and diffracted X-rays to 2.9 Å [1].

The structure of the complex, initially suspected as homohexamer of BmSP2, was solved by molecular replacement using as an initial model arylphorin from oak silkworm, *Antheraea pernyi* [3]. Two protein molecules are present in the asymmetric unit of the structure and the biological hexameric assembly could be reproduced by symmetry operations. During the refinement the electron density maps indicated that the investigated crystal structure is composed of two different storage proteins, BmSP2 and BmSP3 [1]. BmSP2 was extensively studied by other research groups and widely described in the literature, but only few reports about BmSP3 are available. Nevertheless, both storage proteins were not structurally characterized and our research provides the first structural reports about these proteins and existence of heterohexamer.

The investigated complex, a heterohexamer, is formed by one BmSP2 trimer and one BmSP3 trimer. The overall fold of both proteins is similar and consists of three hemocyanin-like subdomains. Both proteins contain in their structures a N-glycosylation motif characteristic for arylphorins. They are evolutionally related to arthropod hemocyanins which are oxygen carriers. However, arylphorins in contrast to hemocyanins do not contain an oxygen binding center what is strictly connected to their primary structures [1].

This work was supported in part by the European Union within the European Regional Development Fund and by grant 2011/03/B/NZ1/01238 from the National Science Centre.

#### References

- Pietrzyk A.J., Bujacz A., Łochyńska M., Jaskólski M., Bujacz G. Acta Cryst. D (2013) submitted for publication.
- [2] Telfer W.H., Keim P.S., Law J.H. Insect Biochem. 13 (1983) 601-613.
- [3] Ryu K.S., Lee J.O., Kwon T.H., Choi H.H., Park H.S., Hwang S.K., Lee Z.W., Lee K.B., Han Y.H., Choi Y.S., Jeon Y.H., Cheong C., Kim S. *Biochem. J.* 421 (2009) 87-96.
### STRUKTURY KRYSTALICZNE β-LAKTOGLOBULINY Z MLEKA KOZIEGO

### Joanna Loch, Mateusz Czub, Mira Ludwikowska, Sylwia Świątek i Krzysztof Lewiński

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

 $\beta$ -latoglobulina (LG) jest niewielkim białkiem globularnym (ok. 18,3 kDa) występującym w serwatkowej frakcji mleka. Laktoglobuliny znaleziono w mleku wielu ssaków, m.in. kota, psa, konia, krowy, owcy i kozy [1], białko to nie występuje jednak w mleku ludzkim [2]. Najlepiej poznaną i scharakteryzowaną pod względem struktury i właściwości wiążących jest wołowa  $\beta$ -laktoglobulina (BLG). Białko to ma wysokie powinowactwo nie tylko do kwasów tłuszczowych, ale także do innych hydrofobowych związków, w tym leków [3]. Ze względu na te właściwości, po odpowiednich modyfikacjach, BLG może znaleźć potencjalne zastosowanie, np. w medycynie, jako transporter związków bioaktywnych.

Podstawowym elementem strukturalnym laktoglobulin jest β-baryłka otoczona przez elastyczne pętle (Rys. 1), która jest też podstawowym miejscem wiązania ligandów [4]. Ligandy mogą być wiązane, gdy pętla EF, regulująca dostąp do baryłki ma konformację otwartą. Odwracalny proces otwierania i zamykania dostępu do wnętrza miejsca wiążącego został nazwany przejściem Tanforda [5,6].



Rys. 1. Cząsteczka GLG (P3<sub>1</sub>21) z pętlą EF w zamkniętej konformacji. Na rysunku widoczne są jony siarczanowe dodatkowo stabilizujące zamknięta konformację pętli EF.

BLG ma także swój odpowiednik w mleku kozim. Kozia β-laktoglobulina (GLG) różni się od białka krowiego w sześciu pozycjach łańcucha aminokwasowego: L1I, D53N, D130K, S150A, E158G oraz 1162V. Właściwości wiążące GLG oraz jej struktura nie zostały dotychczas poznane, wiadomo natomiast, że GLG jest mniej

alergenna niż białko pochodzące z mleka krowiego [2]. W celu poznania wpływu mutacji na strukturę laktoglobuliny oraz jej właściwości podjęto strukturalne nad laktoglobuliną z mleka koziego, która w przyszłości podobnie jak jej wołowy odpowiednik może znaleźć potencjalne zastosowanie jak nośnik biocząsteczek.

GLG została wyizolowana z mleka koziego, przy pomocy kilku etapów wysalania oraz chromatografii jonowymiennej. Białko krystalizowano metodą dyfuzji przez fazę gazową, techniką wiszącej kropli. Pomiary dyfraktometryczne (1.54 Å, 50 kV, 0.8 mA) wykonywano na dyfraktometrze *SuperNova (Agilent Technologies)*. Struktury rozwiązywano metodą podstawienia molekularnego (model: 1BSY, *Phaser, CCP4*) i udokładniano przy pomocy programu *REFMAC5 (CCP4*). Model przebudowywano w programie *COOT*.

Wyznaczono struktury trzech form krystalicznych GLG. Struktura o symetrii grupy przestrzennej P3<sub>1</sub>21 zawiera jedną cząsteczkę GLG w jednostce asymetrycznej. W strukturze tej, uzyskanej w pH ok. 7.0, pętla EF otwierająca dostęp do miejsca wiążącego ma konformację zamkniętą. W strukturze o symetrii P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2, uzyskanej w pH pomiędzy 7.0 a 8.5 w jednostce asymetrycznej znajdują się cztery łańcuchy białkowe. Trzy z nich mają pętlę EF w konformacji zamkniętej, a jeden w konformacji otwartej, tworząc dwa asymetryczne dimery. Struktura GLG z przyłączoną pramokainą otrzymana w pH > 8.5 ma symetrię grupy przestrzennej P3<sub>2</sub>21. W jednostce asymetrycznej znajduje się pojedyncza cząsteczka, zawierająca pętlę EF w konformacji otwartej oraz ligand związany wewnątrz β-baryłki.

Wstępna analiza struktur wskazuje, że konformacja łańcucha głównego GLG jest bardzo podobna do BLG, nawet w miejscach mutacji. Porównanie struktur o symetrii P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2 wykazało, że przejście Tanforda obejmuje nie tylko pętlę EF, ale także sąsiednią pętlę GH, a kluczowe dla zmian konformacyjnych wydają się być oddziaływania pomiędzy dwiema parami reszt: Asn90-Ser110 ora z Glu89-Ser116. BLG i GLG wiążą ligand pramokainę w podobny sposób, jednak niewielka zmiana konformacyjna w obrębie pętli EF, w strukturze GLG wpływa na pozycję liganda w miejscu wiążącym. W rombowej strukturze GLG otrzymanej w zakresie pH 7.0 - 8.0 znaleziono także drugie miejsce wiążące zlokalizowane poza  $\beta$ -baryłką w obrębie pętli GH, obsadzone cząsteczką tetrakainy.

#### Badania współfinansowane z grantu NCN, DEC-2012/05/B/ST5/00278.

Badania zostały zrealizowane z wykorzystaniem aparatury zakupionej ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka (projekt POIG.02.01.00-12-023/08).

- [1] G. Kontopidis, C. Holt, L. Sawyer, J. Mol. Biol., 318 (2002) 1043–1055
- [2] G.F.W. Haenlein, Small Ruminant Res, 51 (2004) 155-163
- [3] A. Barbiroli, T. Beringhelli, F. Bonomi, et al., Biol Chem., 391 (2010) 21-32
- [4] L. Liang, M.Subirade, J. Phys. Chem. B, 114 (2010) 6707-6712
- [5] B.Y. Qin, M.C. Bewley, L.K. Creamer et al., *Biochemistry* **37** (1998) 14014-14023
- [6] K. Sakurai, T. Konuma, M. Yagi, Y. Goto, Biochim Biophys Acta. 1790 (2009) 527-537

## EL – MIARA AROMATYCZNOŚCI OPARTA NA JEDNOELEKTRONOWEJ FUNKCJI GĘSTOŚCI

### J. Dominikowska, M. Palusiak

Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki Pomorska 163/165, 90-236 Łódź justyna@uni.lodz.pl

Aromatyczność, mimo że jest jedną z ważniejszych koncepcji w chemii, nadal nie jest zdefiniowana w sposób jednoznaczny. Z tego powodu wprowadzono wiele miar aromatyczności opartych na różnych własnościach fizycznych i chemicznych układów, które uważa się za aromatyczne. Ogólnie można stwierdzić, że aromatyczność jest bezpośrednio związana z ich strukturą  $\pi$ -elektronową wynikającą z delokalizacji elektronowej mającej miejsce na wiązaniach tworzących pierścień aromatyczny. Ta własność układów aromatycznych jest odpowiedzialna za ich niezwykłe własności geometryczne, magnetyczne i elektronowe, które wpływają na reaktywność związków aromatycznych. Istnieje wiele indeksów aromatyczności, które pozwalają na wyznaczanie stopnia aromatyczności danego układu, spośród których można wymienić najbardziej znane: HOMA [1]- oparty na geometrii cząsteczek, NICS [2]- bazujący na indukowanych magnetycznych prądach kołowych oraz te oparte na własnościach gestości elektronowej, tj. PDI [3], FLU [4], MCI [5,6]. Wszystkie indeksy, które oparte są na funkcji gęstości elektronowej bazują na ilości elektronów współdzielonych pomiędzy dwoma bądź więcej centrami atomowymi (tj. basenami atomowymi według teorii Atoms in Molecules [7]). Innymi słowy indeksy te bazuja na indekach dwu- lub wielocentrowych. Z tego powodu jednoelektronowa funkcja gestości nie pozwala na wyznaczenie indeksów aromatyczności opartych na gestości elektronowej. Z tego powodu wprowadzona nowa miara aromatyczności układu- EL [8], która bazuje na wartościach własnych macierzy Hessa otrzymanej z jednoelektronowej funkcji gęstości. EL jest prostym do obliczenia indeksem aromatyczności, który może być wyznaczony dla gestości elektronowej pochodzącej zarówno z danych teoretycznych jak i eksperymentalnych.

- [1] T. M. Krygowski, J. Inf. Comput. Sci., 1993, 33, 70.
- [2] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A.Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 6317.
- [3] J. Poater, X. Fradera, M. Duran, M. Sola, Chem.-Eur. J., 2003, 9, 400.
- [4] E. Matito, M. Duran, M. Sola, J. Chem. Phys., 2005, 122, 014109.
- [5] P. Bultinck, M. Rafat, R. Ponec, B. van Gheluwe, R. Carbo-Dorca, P. Popelier, J. Phys. Chem. A, 2006, 110, 7642.
- [6] P. Bultinck, R. Ponec, S. Van Damme, J. Phys. Org. Chem., 2005, 18, 706.
- [7] R. F. W. Bader, Atoms in Molecules. A Quantum Theory; Oxford University Press: New York; 1990.
- [8] J. Dominikowska, M. Palusiak, Struct. Chem., 2012, 23, 1173.

# CHARGE DENSITY POLARIZATION OF NONLINEAR OPTICAL CHROMOPHORES – EFFECT ON CALCULATED BULK ELECTRIC PROPERTIES

### <u>Tomasz Seidler<sup>1</sup></u>, Katarzyna Stadnicka<sup>1</sup> and Benoît Champagne<sup>2</sup>

 <sup>1</sup>Faculty of Chemistry, Jagiellonian University Ingardena 3, 30-060 Kraków seidler@chemia.uj.edu.pl
 <sup>2</sup>Laboratory of Theoretical Chemistry, University of Namur rue de Bruxelles 61, B-5000 Namur, Belgium

Second-order nonlinear optical properties (NLO) are highly desired in modern optoelectronic and telecommunication. Their determination and therefore their optimization are however demanding tasks from both experimental and theoretical point of view. Molecular crystals constitute an important class of NLO materials as electrons are the source of nonlinearity. Thus the observed response times are shorter than for inorganic materials. Another important advantage is the possibility of maximizing the bulk properties through an appropriate design of molecules and their packing in the crystal structure.

2-methyl-4-nitroaniline (MNA) and 4-(N,N-dimethylamino)-3-acetamidonitrobenzene (DAN) are derivatives of the prototypical NLO chromophore, p-nitroaniline (pNA), where the introduction of molecular asymmetry leads to noncentrosymmetric structure (Cc and P2<sub>1</sub> spacegroups, respectively). In the contribution, the evaluation of the bulk properties, the (linear) susceptibility and the second-order nonlinear optical susceptibility, is based on *ab initio* calculations of the molecular electric properties together with classical electrostatic interaction schemes due to Munn and coworkers [1].

High accuracy of the bulk properties requires taking into account, during the molecular calculations, the electric field originating from the molecules surrounding the selected one in the crystal periodic structure. The current contribution presents two approaches for this purpose. The first uses the uniform electric field based on the molecular dipole moments, already described in the literature, *e.g.* for m-nitroaniline (mNA) [2]. The second one consists in surrounding the chromophore by point charges obtained from periodic boundary conditions calculations [3]. Additionally, the chromophore geometry embodying the intermolecular interactions and electron correlation effects were considered.

The promising results are a step towards the development of fast and reliable methods for calculating the linear  $(\chi^{(1)})$  and second-order nonlinear  $(\chi^{(2)})$  electric susceptibilities of organic crystals from the crystal structure as the only input parameter.

- [1] M. Hurst, R. W. Munn, J. Mol. Electron, **35** (1986) 2.
- [2] H. Reis, M. G. Papadopoulos, P. Calaminici, K. Jug, A. M. Köster, Chem. Phys. 261 (2000) 359.
- [3] T. Seidler, K. Stadnicka, B. Champagne, J. Chem. Phys., submitted.

# PRZEGLĄD BADAŃ MONOKRYSZTAŁÓW I BIKRYSZTAŁÓW W ASPEKCIE ANIZOTROPII DYFUZJI I WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH

#### S. J. Skrzypek

### Katedra Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, AGH, Kraków

Monokryształy i silnie steksturowane polikryształy należą do materiałów anizotropowych, chociaż największą anizotropią cechują się niekrystaliczne materiały włókniste, które charakteryzują się tzw. teksturą mineralogiczną. Współczynnik Zenera definiuje anizotropię właściwości mechanicznych monokryształu. W referacie przedstawiono przegląd badań monokryształów w aspekcie anizotropii właściwości mechanicznych i wybranych właściwości strukturalnych. Badania anizotropii pokrewnych mechanizmów deformacji plastycznej oraz dyfuzji w monokryształach i bikryształach stanowią wartościowy wkład do fizyki ciała stałego.

W katedrze Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków AGH wykonano kilkanaście prac na monokryształach (pierwsze prace pod kierunkiem Prof. Gorczycy w 1961 roku, Przybyłowicza, Karpa i Korbla w latach 1960-80). Monokryształy otrzymywano różnymi metodami, a na uwagę zasługuje duże zróżnicowanie materiałowe; były to monokryształy Pb, Zn, Al, Al(Me), Cu, Cu(Me) i Fe(Me). W tamtych latach badania monokryształów prowadzone były głównie w formie prac magisterskich i doktorskich m.in. H. Bobak, K. Franek, A. Szkudlarek, K. Szewczyk, J. Ryś i M. Wróbel. Ważną część tych badań wykonano przy zastosowaniu rentgenowskich metod określania orientacji krystalograficznej.

Podobne badania wykonywano również na polikryształach Fe(Si) i na stopie ALNICO o dużych ziarnach (rzędu kilkudziesięciu mm), gdzie badano jednostkowe orientacje krystalograficzne poszczególnych ziaren i własności magnetyczne.

# BADANIE LOKALNEJ STRUKTURY MATERIAŁÓW FERROELEKTRYCZNYCH

### Marek Paściak

Fyzikální Ústav, Akademie Věd České Republiky, Na Slovance 1999/2, 182 21 Praha

Badania strukturalne coraz częściej koncentrują się wokół problemu uporządkowania krótkiego zasięgu i jego wpływu na własności materiałów. Uporządkowanie takie przejawia się w obrazie dyfrakcyjnym w postaci rozpraszania dyfuzyjnego. Pośród dostępnych metod badawczych analiza rozpraszania dyfuzyjnego jako jedyna daje możliwość wglądu w korelacje atomowe o szerokim zakresie długości. Ta niewątpliwa zaleta – głównie ze względu na złożoność problemów związanych z nieporządkiem – nie przekłada się jeszcze na popularność metody. Ale zainteresowanie rozpraszaniem dyfuzyjnym oraz możliwości, zarówno eksperymentalne, jak i obliczeniowe, stale rosną. Możliwości te zostaną przedstawione na przykładzie badań nad uporządkowaniem krótkiego zasięgu w układach ferrodystorsyjnych.

Lokalna struktura stanowi istotny aspekt pełnego obrazu fizycznych procesów decydujących o własnościach materiałów dielektrycznych [1]. Jest to szczególnie widoczne w przypadku popularnych relaksorów ołowiowych wykorzystywanych w dużych ilościach w urządzeniach piezoelektrycznych. W związkach tych nieuporządkowanie kationów o różnej walencyjności prowadzi do powstania lokalnego pola elektrycznego, które hamuje wzrost domen polarnych na poziomie nano-skopowym [2] i wpływa na wielokrotne wzmocnienie sprzężenia elektromechanicz-nego. Rozpraszanie dyfuzyjne umożliwia badanie struktury korelacji w powstałych obiektach polarnych. Jednocześnie współistnienie efektów dynamicznych (silnie tłumione fonony optyczne) i statycznych wprowadza trudności interpretacyjne charkterystyczne dla większości materiałów, nie tylko ferroelektrycznych.



Rys. 1. Rozpraszanie dyfuzyjne dla PbZn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> [4].

Zostaną zaprezentowane wyniki synchrotronowe oraz neutronowe dla różnych materiałów dielektrycznych; głównie ferroelektryków – klasycznych oraz tych wykazujących własności relaksorowe – ale również dla kwantowych paraelektryków.

Interpretacja tych wyników jest wspierana przez modelowanie lokalnej struktury wykorzystujące metody obliczeniowe: od symulacji Monte Carlo dla prostych modeli korelacji, poprzez obliczenia metodą klasycznej dynamiki molekularnej [2] aż po obliczenia *ab-initio* z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości [3].

- [1] M. Paściak, T. R. Welberry, Z. Kristallogr., 226 (2011) 113.
- [2] M. Paściak, T.R. Welberry, J. Kulda, M. Kempa, J. Hlinka, Phys. Rev. B, 85 (2012), 224109.
- [3] M. Paściak, M. Wołcyrz, A. Pietraszko, S. Leoni, Phys. Rev. B, 81 (2010) 014107
- [4] M. Paściak, A.P. Heerdegen, D.J. Goossens, R.E. Whitfield, A. Pietraszko, T.R. Welberry, Met. Mat. Trans. A, 44 (2013) 87.

# NIE Z TEJ ZIEMI – KRYSTALOGRAFIA NA MARSIE

### Mariusz Jaskólski<sup>1,2</sup>

### <sup>1</sup>Centrum Badań Biokrystalograficznych, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN <sup>2</sup>Zakład Krystalografii, Wydział Chemii UAM w Poznaniu mariuszj@amu.edu.pl

Krystalografia już dość dawno wykroczyła poza warunki ziemskie. Wystarczy wspomnieć badanie faz krystalicznych znajdowanych w meteorytach (przykładem "nieziemski" lonsdaleit), czy prowadzenie doświadczeń z krystalizacji białek na pokładzie ISS. Ostatnio, dzięki misji Curiosity NASA, badania krystalograficzne przeniosły się na powierzchnię innej planety. Na pokładzie Curiosity znajduje się moduł CheMin (Chemistry and Mineralogy), którego zadaniem jest badanie składu powierzchni Marsa.



Pojazd Curiosity (źródło: http://en.wikipedia.org/wiki/Curiosity (rover)).

CheMin to w istocie automatyczna miniaturowa kamera proszkowa, wyposażona w mikroogniskowe źródło promieniowania rentgenowskiego i detektor CCD. Dzięki badaniom proszkowym poznajemy nie tylko skład pierwiastkowy powierzchni Czerwonej Planety, ale również jej budowę mineralogiczną, co ukazuje przewagę analizy krystalograficznej nad zwykłą analizą chemiczną.

PLAKATY – SESJA A POSTERS – SESSION A

# OPTYMALIZACJA WARUNKÓW KRYSTALIZACJI β-LAKTOGLOBULINY WYIZOLOWANEJ Z MLEKA KOZIEGO

### Mateusz Czub, Mira Ludwikowska, <u>Joanna Loch</u>, Sylwia Świątek i Krzysztof Lewiński

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

β-laktoglobulina to białko serwatki należące do rodziny lipokalin, występujące w mleku wielu ssaków, m.in. krowy, konia, świni, owcy i kozy [1]. Najlepiej poznaną laktoglobuliną jest białko wołowe (BLG), które ma zdolność do wiązania wielu związków, takich jak retinol, kwasy tłuszczowe oraz wybrane leki [2]. Proces wiązania i uwalniania ligandów przez laktoglobulinę zależy od pH, przy czym zjawisko otwierania i zamykania pętli EF (tzw. przejście Tanforda) nie zostało dokładnie poznane [3]. W celu wyjaśnienia wpływu sekwencji aminokwasowej na zdolność wiązania ligandów oraz zakres pH, w którym zachodzi przejście Tanforda podjęto badania strukturalne nad laktoglobuliną z mleka koziego (GLG), która różni się od białka krowiego w sześciu miejscach łańcucha aminokwasowego (Rys. 1)

	1		53		
1	LIVTQTMKGLDIQKVAGTWYSLAMAASDISLLDA	QSAPLRVYVEELKP	rpegdreillok	60	BLG
1	IIVTQTMKGLDIQKVAGTWYSLAMAASDISLLDA	QSAPLRVYVEELKP	FPEGNLEILLQK ****:******	60	GLG
61	WENGECAQKKIIAEKTKIPAVFKIDALNENKVLV	LDTDYKKYLLFCME	NSAEPEQSLACQ	120	BLG
61	WENGECAQKKIIAEKTKIPAVFKIDALNENKVLVLDTDYKKYLLFCMENSAEPEQSLACQ			120	GLG
	130 150	158 162			
121	CLVRTPEVIDEALEKFDKALKALPMHIRISFNPT	QLEEQCHI 162	BLG		
121	CLVRTPEVDKEALEKFDKALKALPMHIRLAFNPT	QLEGQCHV 162	GLG		
	***********	* * * * * * :			

Rys. 1. Porównanie sekwencji aminokwasowej BLG i GLG.

GLG wyizolowano ze mleka koziego. Białko krystalizowano metodą dyfuzji przez fazę gazową, techniką wiszącej kropli. W czasie optymalizacji i poszukiwania warunków krystalizacji testowano różne bufory, zakres pH, objętość kropli, stężenia białka, stężenia i typy precypitantów oraz dodatki różnych ligandów. W zależności od użytych warunków krystalizacji, otrzymano różne formy krystaliczne GLG (Rys.2.)



Rys. 2. Morfologie kryształów GLG o symetrii (A) P3121, (B) P21212 oraz (C) P3221.

Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że GLG krystalizuje z roztworów siarczanu amonu w zakresie stężeń 2.2 - 2.8 M oraz w zakresie pH od 7.0 do 8.8. W zależności od pH roztworu uzyskuje się różne formy krystaliczne. Przy niższych wartościach pH i stosunkowo wysokich stężeniach siarczanu(VI) amonu, powyżej 2.5 M, GLG krystalizuje w formie trygonalnej (P3<sub>1</sub>21), dla której parametry sieciowe wynosza a = b = 97.49 Å, c = 67.82 Å (Rys. 2A). Struktura ta zawiera pojedynczy łańcuch białkowy w jednostce asymetrycznej. Przy niższych stężeniach (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wynoszących ok. 2.2 – 2.4 M oraz przy ok. 2-krotnie większej objętości roztworu białka w stosunku do precypitanta w kropli obserwowano wzrost kryształów o symetrii grupy przestrzennej P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2 (Rys. 2B) oraz parametrach sieciowych a = 149.77 Å, b = 94.77 Å, c = 55.30 Å. Struktura ta zawiera cztery łańcuchy białkowe GLG w jednostce asymetrycznej. Przy wysokim pH > 8.5 w kroplach pojawiały się niewielkich rozmiarów kryształy o symetrii P3<sub>2</sub>21 (Rys. 2C) oraz parametrach sieci równych a = b =53.91 Å, c = 108.97 Å (Rys. 2C.). Otrzymane kryształy miały wielkość od ok. 0.1 do 0.4 mm oraz jakość odpowiednią do badań strukturalnych. Dla otrzymanych kryształów wykonano pomiary dyfraktometryczne oraz wyznaczono struktury krystaliczne.

Badania współfinansowane z grantu NCN, DEC-2012/05/B/ST5/00278.

Badania zostały zrealizowane z wykorzystaniem aparatury zakupionej ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka (projekt POIG.02.01.00-12-023/08).

- [1] P. Restani, C.Ballabio, C. Di Lorenzo, et al., Anal Bioanal Chem 395 (2009) 47-56.
- [2] D. Agudelo, M. Beauregard, G., et al., J Photochem Photobiol B. 117 (2012) 185-192.
- [3] B.Y. Qin, M.C. Bewley, L.K. Creamer, et al., Biochemistry 37 (1998) 14014-23.

# OPTYMALIZACJA WARUNKÓW EKSPRESJI, IZOLACJI, OCZYSZCZANIA I KRYSTALIZACJI REKOMBINANTOWEJ β-LAKTOGLOBULINY (BlgB) ORAZ JEJ WARIANTU V92F

Barbara Hawro<sup>1</sup>, <u>Joanna Loch<sup>1</sup></u>, Magdalena Tworzydło<sup>2</sup>, Piotr Bonarek<sup>2</sup>, Agnieszka Polit<sup>2</sup>, Marta Dziedzicka-Wasylewska<sup>2</sup> oraz Krzysztof Lewiński<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków <sup>2</sup>Uniwersytet Jagielloński, Wydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii, ul. Gronostajowa 7, 30-387 Kraków

 $\beta$ -laktoglobulina (BlgB) jest białkiem należącym do rodziny lipokalin. Podstawowym elementem strukturalnym BlgB jest hydrofobowa  $\beta$ -baryłka stanowiąca kieszeń wiążącą dla ligandów [1]. Białka z rodziny lipokalin mogą zostać poddane modyfikacjom w celu zwiększenia ich powinowactwa do wybranych związków, np. leków. Tak zmodyfikowane cząsteczki mogą znaleźć potencjalne zastosowanie w medycynie do transportu związków bioaktywnych lub wiązania i usuwania toksycznych związków z organizmu [2].

Prowadzone badania miały na celu opracowanie procedur pozwalających na wydajną produkcję BlgB oraz jej wariantu V92F w komórkach *E.coli Origami B(DE3)*. Procedury ekspresji i izolacji, optymalizowano tak, aby otrzymywać BlgB w ilościach umożliwiających badania krystalograficzne, kalorymetryczne i spektroskopowe. Podjęto także próby uzyskania mutanta V92F laktoglobuliny, który został zaprojektowany w celu spłycenia miejsca wiążącego oraz zwiększenia specyficzności wiązania w  $\beta$ -baryłce fragmentów zawierających pierścienie aromatyczne.



Rys. 1. Porównanie morfologii kryształów (A) naturalnej laktoglobuliny (P3<sub>2</sub>21) i (B) białka rekombinantowego (P6<sub>4</sub>) otrzymanych w podobnych warunkach. (C) Jednostka asymetryczna struktury BlgB o symetrii P6<sub>4</sub>, a = b = 106.53 Å, c = 59.460 Å.

BlgB i V92F były produkowane w trakcie koekspresji z bakteryjną izomerazą mostków disiarczkowych DsbC, która zapewnia poprawne tworzenie mostków disiarczkowych w redukującym środowisku bakteryjnej cytoplazmy [3]. Dla takiego układu optymalizowano czas prowadzenia hodowli oraz moment zaindukowania ekspresji przy pomocy IPTG. Białka izolowano z komórek przy pomocy sonikacji, oczyszczano z wykorzystaniem chromatografii jonowymiennej, sączenia molekularnego oraz frakcjonowanego wysalania. Krystalizację prowadzono techniką wiszącej kropli.

Ustalono, że optymalnym czasem prowadzenia hodowli są 3–4 h (37°C) od momentu indukcji przy OD<sub>600</sub> równym ok. 1.0. Pomimo wielu prób krystalizacji, nie otrzymano kryształów mutanta V92F, natomiast uzyskane kryształy BlgB wykazywały odmienną morfologię i symetrię (P6<sub>4</sub> lub P6<sub>5</sub>22) od kryształów naturalnej laktoglobuliny (P3<sub>2</sub>21) uzyskanych w podobnych warunkach krystalizacji (Rys. 1). Te obserwacje wskazywały, że BlgB różni się od białka naturalnego. Rozwiązane struktury krystaliczne oraz badania przy pomocy spektrometrii mas oraz sekwencjonowania chemicznego wskazują, że jedną z przyczyn odmiennego zachowania białka rekombinantowego jest obecność nieodciętej reszty Met na N-końcu łańcucha białkowego. Wyznaczona struktura BlgB ujawniła, że wydłużenie N-końcowego fragmentu białka powoduje powstawanie m.in. dodatkowych oddziaływań pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami w krysztale (Rys. 1.). Wyznaczone struktury krystaliczne BlgB wskazują także, że mostki disiarczkowe w białku są utworzone poprawnie, co potwierdza działanie DsbC w czasie ekspresji białka.

Wstępne pomiary ITC wykazały, że V92F wiąże modelowy ligand SDS z niższym powinowactwem niż BlgB, co sugeruje, że wprowadzona mutacja zmienia właściwości wiążące białka, prawdopodobnie przez spłycenie miejsca wiążącego. Otrzymane wyniki wskazują też, że w dalszych badaniach należy opracować wydajny sposób odcinania startowej Met, ponieważ jej obecność na N-końcu może wpływać na właściwości otrzymanego białka, takie jak aktywność preparatu oraz forma krystaliczna.

#### Badania współfinansowane z grantu NCN, DEC-2012/05/B/ST5/00278.

Badania współfinansowane ze środków na prowadzenie badań z dotacji statutowej MNiSZW przeznaczonej dla młodych naukowców w 2012 w ramach Wydziałowego Funduszu Rozwoju Specjalności Naukowych (WFRSN)

Badania zostały zrealizowane z wykorzystaniem aparatury zakupionej ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka (projekt POIG.02.01.00-12-023/08).

- [1] I. Eberini, A. Emerson, C. Sensi, et al., J Mol Graph Model. 30 (2011) 24-30
- [2] S. Schlehuber, A. Skerra, Drug Discov Today. 10 (2005) 23-33.
- [3] K. Ponniah, T.S. Loo, P.J. Edwards, et al., Protein Expr Purif. 70 (2010) 283-289.

### BADANIA STRUKTURALNE LUDZKIEGO BIAŁKA TRIADY HISTYDYNOWEJ WIĄŻĄCEGO NUKLEOTYDY HHINT2

<u>Rafał Dolot</u><sup>1</sup>, Artur Włodarczyk<sup>1</sup>, Grzegorz Bujacz<sup>2</sup> i Barbara Nawrot<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź <sup>2</sup>Politechnika Łódzka, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności Instytut Biochemii Technicznej, ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź

Białko triady histydynowej wiążące nukleotydy (*histidine triad nucleotidebinding*) HINT2 należy do rodziny białek triady histydynowej (HIT - *histidine triad*), obejmującej głównie hydrolazy i transferazy nukleotydylowe, posiadające w swojej sekwencji charakterystyczny motyw centrum aktywnego His-X-His-X-His-X-X (X reszta aminokwasu hydrofobowego), znajdującego się w C-terminalnej części łańcucha białka [1]. Ortologi białek HINT występują powszechnie we wszystkich organizmach, zarówno prokariotycznych, jak i eukariotycznych [2,3,4,5,6]. Motyw HIT został zachowany w procesie ewolucji, co sugeruje, że aktywność enzymatyczna tej grupy białek jest w jakiś sposób niezbędna do pełnienia funkcji fizjologicznej.

Białko triady histydynowej wiążące nukleotydy HINT2, charakterystyczne tylko dla ssaków, jest mitochondrialną fosforoamidazą nukleozydów, występującą głównie w trzustce, wątrobie i nadnerczach. Gen *HINT2* koduje białko o długości 163 aminokwasów, z 35-aminokwasową sekwencją sygnałową importu do mitochondriów, znajdującą się na N-terminalnym końcu. HINT2 uczestniczy w procesach apoptotycznych, jak również jest związany z biosyntezą steroidów [7], metabolizmem lipidów w wątrobie i regulacją funkcji mitochondriów [8]. Stwierdzono znacząco niższy poziom ekspresji HINT2 u pacjentów z rakiem wątrobowokomórkowym [7].

W naszym laboratorium przeprowadzono klonowanie białka hHINT2 do odpowiedniego wektora dla uzyskania wariantu z metką histydynową oraz nadekspresję w *E. coli.* Krystalizację oczyszczonego białka przeprowadzono w 278 K, z użyciem PEG 4000 jako głównego odczynnika strącającego. Pomiar dyfrakcyjny kryształów His<sub>6</sub>-hHINT2 przeprowadzono z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego (linia BL14.1, BESSY, Berlin), uzyskując dane o rozdzielczości 2.83Å.

- [1] Brenner, C. (2002). Biochemistry 41, 9003-9014.
- [2] Bieganowski, P., Garrison, P.N., Hodawadekar, S.C., Faye, G., Barnes, L.D., and Brenner, C. (2002). J. Biol. Chem. 277, 10852-10860.
- [3] Korsisaari, N., Rossi, D.J., Luukko, K., Huebner, K., Henkemeyer, M., and Mäkelä, T.P. (2003). *Mol. Cell. Biol.* 23, 3929-3935.
- [4] Parks, K.P., Seidle, H., Wright, N., Sperry, J.B., Bieganowski, P., Howitz, K., Wright, D.L., and Brenner, C. (2004). *Physiol. Genomics* 20, 12-14.
- [5] Chou, T.-F., Bieganowski, P., Shilinski, K., Cheng, J., Brenner, C., and Wagner, C.R. (2005). J. Biol. Chem. 280, 15356-15361.
- [6] Wu, L., Wu, X., Deng, H., and Huang, Y. (2010). Developmental and Comparative Immunology 34, 76-83.
- [7] Martin, J., Magnino, F., Schmidt, K., Piquet, A.C., Lee, J.S., Semela, D., St-Pierre, M.V., Ziemiecki, A., Cassio, D., Brenner, C., Thorgeirsson, S.S., and Dufour, J.F. (2006). *Gastroenterology*, 130, 2179-2188.
- [8] Martin, J., Maurhofer, O., Bellance, N., Benard, G., Graber, F., Hahn, D., Galinier, A., Hora, C., Gupta, A., Ferrand, G., Hoppeler, H., Rossignol, R., Dufour, J.-F., and St-Pierre, M.V. (2013). *Hepatology*, 57, 2037-2048.

### CRYSTAL STRUCTURES OF M-PMV PROTEASE IN DIMERIC FORM

# <u>Stanislaw Wosicki</u><sup>1</sup>, Miroslaw Gilski<sup>1,2</sup>, Szymon Krzywda<sup>1</sup>, Helena Zabranska<sup>3</sup>, Iva Pichova<sup>3</sup>, Mariusz Jaskólski<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań, Poland, <sup>2</sup>Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznan, Poland, <sup>3</sup>Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, Czech Republic

Mason-Pfizer Monkey Virus (M-PMV) is a D-type retrovirus that causes simian acquired immunodeficiency syndrome (SAIDS) in rhesus monkeys. Its protease (PR) processes the retroviral polyproteins to release the final protein products necessary for virion maturation. M-PMV PR is a member of the retropepsin family (pepsin-like aspartic proteases) [1] and acts as a homodimer, but in the absence of substrates or inhibitors the equilibrium is shifted toward the monomeric state [2].

In this work, we have crystallized M-PMV PR with an active-site inhibitor to obtain the dimeric form of the protein. For the crystallization experiments, a C7A/D26N/C106A mutant of M-PMV PR was used. The peptidomimetic inhibitor has the sequence Pro-(O-Me)Tyr-Val-Pst-Ala-Met-Thr, where (O-Me)Tyr denotes Oη-methylated tyrosine and Pst denotes phenylstatine, a standard residue used in inhibition of pepsin-like enzymes, which has a non-hydrolyzable surrogate of the peptide bond.

The protease crystallized in two polymorphic forms: triclinic (P1) and monoclinic ( $P2_1$ ). Diffraction data extending to 2.0-2.4 Å resolution were collected using synchrotron X-ray radiation. The structures were solved by molecular replacement and are being refined. The models have good geometry and the refinement has converged in both cases to R-factors of about 17.5%.

The protein in both crystals exists in the dimeric form despite the fact that the crystallization conditions used for the  $P2_1$  polymorph were very similar to those reported for the monomeric form [3]. The dimers are cemented mainly by a four-stranded intermolecular  $\beta$ -sheet interface composed of the N- and C-termini of both subunits, in a way that is typical for homodimeric retroviral proteases. The inhibitor molecules located in the active site are defined in electron density maps in one orientation. The mobile flap loops extending over the inhibitors locked in the active site are in general disordered with the exception of two flaps in the P1structure, where they create an intermolecular  $\beta$ -sheet. The active site of the  $P2_1$ structure contains an extra water molecule which occupies a unique site, not present in any other retropepsin structure.

- [1] M. Miller, M. Jaskolski, J. K. Mohana Rao, J. Leis, A. Wlodawer, Nature 337 (1989), 576-579.
- [2] V. Veverka, H. Bauerova, A. Zabransky, J. Lang, T. Ruml, I. Pichova, R. Hrabal, J. Mol. Biol. 333 (2003), 771-780.
- [3] M. Gilski, M. Kazmierczyk, Sz. Krzywda, H. Zabranska, S. Cooper, Z. Popovic, F. Khatib, F. DiMaio, J. Thompson, D. Baker, I. Pichova, M. Jaskolski, *Acta Cryst. D*, 67 (2011), 907-914.

# ULTRAHIGH-RESOLUTION CRYSTAL STRUCTURES OF Z-DNA IN COMPLEX WITH Mn<sup>2+</sup>AND Zn<sup>2+</sup> IONS

# <u>Pawel Drozdzal<sup>a</sup></u>, Miroslaw Gilski<sup>a,b</sup>, Ryszard Kierzek<sup>b</sup>, Lechoslaw Lomozik<sup>a</sup>, Mariusz Jaskólski<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań, Poland <sup>b</sup> Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland

The X-ray crystal structures of the Z-DNA/spermine<sup>4+</sup>/Mn<sup>2+</sup> and Z-DNA/ spermine<sup>4+</sup>/ $Zn^{2+}$  complexes have been determined at ultrahigh resolution of 0.75 and 0.85 Å, respectively. During refinement stereochemical restraints were used only for the sperminium cation (in both structures) and for nucleotides with dual conformation in the  $Zn^{2+}$  complex. The Mn<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>(1) cations bind at the N7 position of G6 by direct coordination. The coordination geometry of this site is octahedral, with complete hydration shells. An additional  $Zn^{2+}(2)$  cation is bis-coordinated in a tetrahedral fashion by the N7 atoms of G10 and G12 from a symmetry-related molecule (x+3/2, 1/2-y, -z). The coordination distances of  $Zn^{2+}(1)$  and  $Zn^{2+}(2)$  to the O6 atom of the guanine residues are 3.613(6) and 3.258(5) Å, respectively. Moreover, a chloride ion was also identified in the coordination sphere of  $Zn^{2+}(2)$ . Alternate conformations are observed in the Z-DNA/Zn<sup>2+</sup> structure at internucleotide linkages and at the terminal C3'-OH group of G12. The conformation of the sperminium chain in the Z-DNA/ $Mn^{2+}$  forms hydrogen bonds with both the phosphate groups and DNA bases and is similar to the spermine<sup>4+</sup> conformation in analogous Z-DNA/Mg<sup>2+</sup> structures. In the Z-DNA/Zn<sup>2+</sup> complex, the sperminium cation is disordered and partially invisible in electron density maps. In the Z-DNA/ $Zn^{2+}$  complex the sperminium cation interacts only with the phosphate groups of the Z-DNA molecules. The high-resolution structures described in this work provide important and accurate information about the impact of transition metal cations on the structure of Z-DNA and about the geometrical parameters characterizing coordination of biologically relevant metal cations by DNA.

References

 P. Drozdzal, M. Gilski, R. Kierzek, L. Lomozik & M. Jaskolski. Ultrahigh-resolution crystal structures of Z-DNA in complex with Mn<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions (2013). *Acta Cryst.* D69, 1180-1190.

# A NOVEL METHOD OF PROTEIN PURIFICATION FOR STRUCTURAL STUDIES: AN EXAMPLE OF SILK PROTEASE INHIBITOR STUDIED AT ULTRAHIGH RESOLUTION BY X-RAY DIFFRACTION

### <u>Szymon Krzywda</u><sup>a</sup>, Wojciech Bal<sup>b</sup>, Krystyna Grzelak<sup>b</sup>, Igor Zhukov<sup>b</sup>, Mariusz Jaskólski<sup>a,c</sup> and Edyta Kopera<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań, Poland, <sup>b</sup>Institute of Biochemistry and Biophysics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland, <sup>c</sup>Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland

Purification of suitable quantity of homogenous protein is very often the bottleneck in protein structural studies. Over-expression of a desired gene and attachment of enzymatically cleavable affinity tags to a protein of interest made a breakthrough in this field. Here we describe a structure of *Galleria mellonella* silk proteinase inhibitor 2 (*GmSPI-2*) determined by X-ray diffraction method. *GmSPI-2* has been purified using a new method encompassing a non-enzymatic His-tag removal based on a highly specific peptide bond cleavage reaction assisted by Ni(II) ions.



Figure 1. The overall X-ray structure of *Gm*SPI-2.

The X-ray crystal structure of *Gm*SPI-2 has been refined against diffraction data extending to 0.98 Å resolution measured at 100 K using synchrotron radiation. Anisotropic refinement with the removal of stereochemical restraints for the well-ordered parts of the structure converged with *R* factor of 10.57% and  $R_{free}$  of 12.91%. Structure of the protein reveals the characteristic for Kazal-family serine proteinase inhibitors  $\beta_2\alpha\beta$  fold.

## THE FIRST ATTEMPTS TO UNRAVEL THE MYSTERY OF HELIX ASPERSA (HAA) LECTIN STRUCTURE

### Jakub Chrustowicz, Lluís Garcia Torras, Ewelina Kajszczak, Weronika Kowalczyk and <u>Grzegorz Bujacz</u>

International Faculty of Engineering, Lodz University of Technology, ul. Żwirki 36, 90-924 Łódź

Lectins belong to a differentiated group of proteins known to possess sugar-binding properties [1]. There exist a wide variety of lectins found in different organisms, however the research is focused on the one isolated from snail *Helix aspersa* (garden snail) (HAA) mucus. The structure of this lectin has not been investigated yet, nevertheless it can be assumed that its structure is similar to the one obtained from its close relative *Helix pomatia* (Roman snail) (HPA). In addition, the carbohydrate-binding specificity, which exerts an influence on the possible applications of HAA lectin, is the same as in the case of the one of HPA, being terminal N-acetyl- $\alpha$ -D-galactosaminyl (galNAc) residues. Although the exact biological function of invertebrates' lectins has not been fully understood, their most probable biological role is the participation in innate immune defense against pathogens [2].

Since there have been no published results of any previous attempts of HAA lectin crystallization, the major goal of the study was to determine the initial conditions for crystals formation. The hanging-drop vapor-diffusion method and various screens were used for screening crystallization conditions. Hits were optimized using a number of designed by us matrixes. Until now, the set of crystallization conditions giving crystals of shape and size appropriate for diffraction analysis have been established. The most efficient mixture of precipitants turned out to be the combination of 2-methyl-2,4-pentanediol (MPD) and zinc acetate in pH around 7.5.

Determination of the structure and ligand binding sites of HAA lectin will provide insight into the details of the character of its protein-carbohydrate interactions. Thanks to galNAc binding specificity, the HAA lectin can be then applied in medicine, for instance in blood type determination, detection of abnormal glycosylation of cells and immunoglobulins [3] as well as a marker for various types of carcinomas [4].

#### Literature

- [1] David C. Kilpatrick. Biochimica et Biophysica Acta. (2002) 1572 (1), 187-197.
- [2] Shigeru Ito et al.. Biosci. Biotechnol. Biochem. (2011) 75 (1), 20-25.
- [3] Moorea J.S. et all, *Molecular Immunology*. (2007) 44, 2598-2604.
- [4] Susan A. Brooks, Tracey M. Carter. Acta histochemica. (2000) 103, 37-51.

### NAPROXEN AS A BINDING PROBE FOR VARIOUS MAMMALIAN SERUM ALBUMINS

#### Kamil Zieliński, Bartosz Sekuła and Anna Bujacz

Institute of Technical Biochemistry, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Lodz University of Technology, Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź

Serum albumin is one of the mostly investigated, highly soluble and naturally abundant plasma protein. This monomeric multidomain macromolecule attracts great interest from the pharmaceutical industry since it can bind numerous physiological ligands such as: fatty acids, hormones and others. Information about ligand binding by albumins is important in drug delivery, because the protein enables the drug solubilization thus enhancing the transport capacity of blood [1]. Most of serum albumin binding sites are able to interact with more than one ligand group, therefore determining protein-ligand interactions among mammalian serum albumins seems to be essential for understanding the complexity of this transporter.

Excessive small molecule binding by albumin causing attenuated efficacy of the drug has been the reason to start investigations of serum albumin complexes with a range of natural ligands and drugs. Until now, besides human serum albumin (HSA), the topology of binding pockets has been characterized also for bovine (BSA), leporine (LSA) and equine (ESA) serum albumins [2].

We present three crystal structures of BSA, LSA and ESA in complexes with naproxen (NPS). This ligand belongs to the group of nonsteroidal anti-inflammatory drugs with analgesic activity. It is commonly used as antiphlogistic drug for the reduction of pain and fever. Naproxen reduces level of prostaglandins, which are responsible for inflammation. NPS blocks the enzyme cyclooxygenase-2, which produces prostaglandins, resulting in its lower concentration, thereby reducing illness complaints. The drug's hepatotoxicity is relatively low.

The investigated complexes of mammalian serum albumins with naproxen have been compared with structure of analogous HSA complex [3] in terms of NPS binding sites. In the HSA crystal structure one NPS is bound, in ESA two, while in BSA and LSA three NPS molecules are present. The HSA complex besides NPS contains also GA module and decanoate fatty acid, which could cause smaller number of bound NPS.

The structural studies of serum albumins provide the information about their surface potential that can be utilized as specific epitopes for antibodies. Interactions of the antibodies with albumins are exploited in many laboratory procedures.

The project is supported by grant No. NN405 363939 from the Polish Ministry of Science and Higher Education.

#### Literature

- [1] S. Curry, Vox Sang, 83 (2002) 315.
- [2] A. Bujacz, Acta Cryst., D68 (2012) 1278.
- [3] S. Lejon, J. F. Cramer, P. Nordberg, Acta Cryst., F64 (2008) 64.

### **CRYSTAL STRUCTURE OF AVIDIN COMPLEX WITH** 6-(6-BIOTINAMIDOHEXANAMIDO)HEXANOYLFERROCENE

### Paweł Strzelczyk, Grzegorz Bujacz

Institute of Technical Biochemistry, Lodz University of Technology, ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź

Avidin is a highly soluble protein naturally present in hen egg white. This protein is the object of various biochemical investigations because of its unique binding properties with biotin. This interaction is one of the strongest in nature [1-2]. The avidin-biotin complex can be used for numerous laboratory methods, including: immunoprecipitation, affinity purification, enzyme linked immunosorbent assay (ELISA), western and northern blotting.

The aim of the project is to determine the structure of avidin in the form of complex with the biotin derivative, 6-(6-biotinamidohexanamido)hexanoylferrocene (B2hexFc) obtained by chemical modification. This new biotin derivative exhibits therapeutically important properties that may open new possibilities in the treatment of cancer.

Crystals of the complex were obtained by the hanging-drop vapor-diffusion method. X-ray diffraction data were collected on the 14.2 beam line at the BESSY synchrotron in Berlin, Germany. Diffraction data were processed up to resolution of 2.0 Å. The crystal belongs to orthorhombic space group  $P2_12_12$ , with two protein molecules in the asymmetric unit.

We have determined the three dimensional X-ray structure of avidin complex with B2hexFc. Avidin is organized in an eight-stranded antiparallel  $\beta$ -barrel, characterrized by the conventional right-handed twist. The barrel provides a well defined cavity for biotin derivative binding, which is roughly oriented along the barrel axis. The interactions of ferrocene-biotin derivative with avidin appear to be different in the two monomers. The biotin bicyclic moiety of the B2hexFc is located in the deepest part of the binding pocket in both monomers and most of the interactions found for the ligand in the canonical avidin-biotin complex are maintained. Due to the flexibility of the aliphatic 6-aminohexanoic linkers and the crystal packing the interactions of the L3-4 loop takes place as a result of this flexibility. In this context, the crystal structure of avidin-B2hexFc complex is considered as important for a better understanding of how the ligand binds to the protein molecule and initiates protein conformational changes upon ligand binding. The specific structural properties of the ligand and its interaction with the protein may be useful in biochemical and medical applications.

#### References

[1] N. M. Green, Adv. Prot Chem., 29 (1975) 85-133.

<sup>[2]</sup> N. M. Green, Methods in Enzymol., 18A (1970) 418-424.

### THE CRYSTAL STRUCTURES OF OVINE SERUM ALBUMIN AND ITS COMPLEX WITH THE 3,5-DIIODOSALICILIC ACID

#### Julita Tałaj, Agnieszka Pietrzyk, Anna Bujacz

Institute of Technical Biochemistry, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Lodz University of Technology, Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź

Serum albumins represent up to 60% of the total vertebrates' blood proteins. They are synthesized in the liver, and their half-life time in the circulatory system reaches 16 days. Because of their high concentrations, albumins are responsible for maintaining the oncotic pressure in the blood vessels. These proteins are well soluble in water and have the ability to bind a number of molecules: fatty acids, hormones, metabolites and drugs. They also carry the metal cations ( $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  and  $K^+$ ). Albumins bind toxins and harmful metabolites, inactivating them and moving to the secretory system. [1]

Albumins are used in the pharmaceutical industry for testing the affinity of drugs, but they also could be used as medicaments. They are applied in many laboratory procedures as molecular weight standards or reagents in immunological tests. They are also used as stabilizers for enzyme solutions, ingredients of culture media and as active components of the chromatographic column packing.

It is essential to know the structure of vertebrates' albumins to understand the mechanisms of ligands binding. Mammalian serum albumins are three-domain, helical proteins which are stabilized by 17 disulfide bridges. Construction of each domain is almost identical, because the vertebrates' albumins are the result of the same gene triplication. Each domain consists of two subdomains that have different affinity to the ligand. Previous structural studies have shown that the albumins from different organisms have different electrostatic potential on the surface and demonstrate different ligand binding ability. [2]

We have determined the crystal structures of ovine serum albumin (OSA) in native form (2.3 Å) and in a complex with 3,5-diiodosalicilic acid (2.2 Å). Both structures are in P3<sub>2</sub>21 space group with one monomer in an asymmetric unit. The 3,5diiodosalicylic acid (DIS), is used as an intermediate for veterinary anthelmintic agents, a medication capable of causing the evacuation of parasitic intestinal worms. DIS was also studied as an agent preventing amyloid fibril formation from transthyretin aggregates and as an inhibitor of the endothelins (ETs), potent vasoconstrictor peptides, which have been implicated in the pathogenesis of various cardiovascular disorders.[3] Derivatives of salicylic acid prevent endothelin-1 (ET-1) binding to ETA receptors. The most active compounds were 3,5-dibromosalicylic acid (K<sub>i</sub>=0.5 mM) and 3,5diiodosalicylic acid (K<sub>i</sub>=0.3 mM). They were about 50 times more potent than aspirin. The structural comparison of DIS binding sites in OSA and other albumins complexes with this ligand are presented.

The project is supported by grant No. NN405 363939 from the Polish Ministry of Science and Higher Education.

- [1] A. Sułkowska.: JMS., 614 (2002) 227–232.
- [2] A. Bujacz, Acta Cryst., D68 (2012) 1278.
- [3] V. Blandin, P. Vigne, J. Breittmayer, Ch. Frelin; Mol Pharmacol. 58 (2000) 1461-1469.

### COLD-ADAPTED AMINOTRANSFERASE FROM *PSYCHROBACTER* SP. B6 – NATIVE CRYSTAL STRUCTURES

### Maria Rutkiewicz, Karolina Nowakowska-Sapota, Anna Bujacz

Institute of Technical Biochemistry, Lodz University of Technology, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Institute of Technical Biochemistry, Stefanowskiego 4/10, 90-924 Lodz

Transamination is a kinetically-perfect biochemical reaction, which takes part in formation of non-essential amino acids. It is catalyzed by aminotransferases, which are PLP-dependent substrate specific enzymes. The main features that makes the cold-adapted enzymes the ones of interest is the ability to catalyze the reaction in lower temperatures than their mesophilic homologues with comparable activity level. This is believed to be the result of structure modifications [1], therefore the structural studies of cold-adapted aminotransferase from *Psychrobacter* sp. B6 (*Psy*AT\_B6) (a gram negative soil strain from the Antarctic) were performed for better understanding of the enzyme action.

The result of multiple sequence alignment in ClustalW has shown the two proteins most similar to the investigated one: PDB ID: 3FSL - tyrosine aminotransferase and 3QN6 - aspartate aminotransferase. The *Psy*AT\_B6 seemed to exhibit unique double specificity, which was confirmed by biochemical activity tests: it was almost equal in respect to L-aspartate and L-tyrosine. Further analysis of those sequences reveled that the arginine to lysine ratio in case of the PsyAT\_B6 is decreased by half and that the number of negatively charged residues increased by almost 30%, which is typical for the cold-adapted enzymes. The performed crystallographic study is expected to explain which structural futures are responsible for such a broad substrate specificity.

In the first stage the two native crystal structures of  $PsyAT_B6$  were obtained. The crystals were obtained in slightly different crystallization conditions;  $PsyAT_1$  in the presence of magnesium nitrate and  $PsyAT_2$  with magnesium chloride, which resulted in different crystal packing, but they both grew in a monoclinic system (P2<sub>1</sub>). The change in the buffer composition resulted in obtaining two forms of native structure:  $PsyAT_1$ , which possess a dimer in the independent unit and  $PsyAT_2$ , which is constituted by arrangement of four dimers in the asymmetric unit. The active form of that enzyme is the dimer with two active sites located on its interface. The X-ray data for  $PsyAT_1$  were collected at X13 DESY in Hamburg (2.19Å), while the data for  $PsyAT_2$  were collected at BL14.2 BESSY in Berlin (2.6Å). For both crystals different cryoprotection was applied.

Structural searching for similar protein in DALI server showed one more protein - aspartate aminotransferase from *mus musculus*, PDB ID: 3PD6, besides the two mesophilic bacteria originated ones previously found in ClustalW. The molecules of pyridoxal phosphate (PLP) associated with the protein were found in both presented structures, which proves that *Psy*AT B6 belongs to the PLP-dependent enzyme family  $\alpha$  [2].

#### References

[1] Cavicchioli R., Siddiqui K.S., Andrews D. (2002) Low-temperature extremophiles and their applications. Current Opinion Biotechnology 13: 253-61.

[2] Woźniak M., Koziołkiewicz M. Enzymy zależne od fosforanu pirydoksalu charakterystyka i zastosowanie w biotechnologii. (2005) Biotechnologia 4: 68-81.

### **2,5-DIACETHYLHYDROQUINON – EXPERIMENTAL AND THEORETICAL CHARGE DENSITY STUDIES**

# <u>Agnieszka Rybarczyk-Pirek</u><sup>1</sup>, Lilianna Chęcińska<sup>1</sup>, Magdalena Małecka<sup>1</sup>, Carsten Paulmann<sup>2</sup>

 <sup>1</sup> Department of Theoretical and Structural Chemistry, Structural Chemistry and Crystallography Group, Faculty of Chemistry, University of Lodz, Pomorska 163/165, 90-236 Lodz, Poland
 <sup>2</sup> Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Hamburg, Hamburg, Germany

In continuation of our previous works [1-3] the aim of the presented research was to determine charge density of the title compound to focus on intramolecular resonance assisted hydrogen bonds of the type O-H...O. The high resolution X-ray data were measured at Hasylab/DESY, up to the resolution  $\sin\theta/\lambda = 1.16$  Å<sup>-1</sup>, with synchrotron radiation  $\lambda=0.6$ Å. Experimental results obtained from multipolar refinement (XD and MoPro package of programs) will be compared with theoretical ones. Geometries of the title compound and its complexes were optimized with Gaussian 09 set of codes with the use of B3LYP functional and 6-311++G(2d,2p) basis set.



Figures present: molecular structure of the title compound molecule with atomic displacement ellipsoids at 50% probability level (left); static deformation density maps in the plane of O3-H3...O1 intramolecular hydrogen bond (right).

#### Acknowledgement

The research leading to these results has received funding from the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement No 226716.

- M. Małecka, L. Chęcińska, A. Rybarczyk-Pirek, W.Morgenroth, C. Paulmann, Acta Crystallogr. B66 (2010) 687-695.
- [2] A.J. Rybarczyk-Pirek, A.T. Dubis, S.J. Grabowski, J. Nawrot-Modranka, Chem. Phys. 320 (2006) 247-258.
- [3] A.J. Rybarczyk-Pirek, S.J. Grabowski, M. Małecka, J. Nawrot-Modranka, J. Phys. Chem A, 106 (2002) 11956-11962.

### CHARGE DENSITY STUDY ON *P*-NITROBENZOIC - IMIDAZOLE SALT

### <u>Agnieszka Rybarczyk-Pirek</u><sup>1</sup>, Agnieszka Poulain<sup>2</sup>, Maciej Kubicki<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Theoretical and Structural Chemistry, Structural Chemistry and Crystallography Group, Faculty of Chemistry, University of Lodz, Pomorska 163/165, 90-236 Lodz, Poland
<sup>2</sup> Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznan, Poland

In the last few years experimental charge distribution studies on cocrystal and its ionic forms are of interests [1-4]. The title structure, built of relatively simple molecular



blocks: imidazole and carboxylic acid, can be treated as a form resulting from proton transfer *via* intermolecular hydrogen bonds. Imidazole is also an interesting object of study, since its electron density distribution and neutron diffraction structure have been determined [5-6].

The presented research are focused on analysis of intermolecular interactions as well as on a study of

structural and electron density topological changes within the both molecular components upon salt bridge formation. Results of multipolar refinement made with

MoPro [7] program will be compared with theoretical calculations performed for both ionic and neutral structures of *p*nitrobenzoic acid and imidazole at B3LYP/aug-cc-pVTZ level of theory.



- [1] M. Gryl, A. Krawczuk-Pantula, K. Stadnicka, Acta Crystallogr. B67 (2011) 144-154.
- [2] V.R. Hathawar, T.S. Thakur, R. Dubey, M.S. Pavan, T.N. Guru Row, G.R. Desiraju, J. Phys. Chem. A, 115 (2011), 12852-12863.
- [3] B.L. Rodrigues, R. Tellgren, N.G. Fernandes, Acta Crystallogr. B57 (2001) 352-358.
- [4] Y.V. Nelyubina, K.A. Lyssenko, D.G. Golovanov, M.Y. Antipin, CrystEngComm 9 (2007), 991-996.
- [5] J. Epstein, J.R. Ruble, B.M. Craven, Acta Crystallogr. B38 (1982) 140-149.
- [6] R.K. McMullan, J. Epstein, J.R. Ruble, B.M. Craven, Acta Crystallogr. B35 (1973) 668-691.
- [7] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, C. Lecomte, J. Appl. Cryst. 38 (2005), 38-54.

# POLYMORPHISM AND ISOSTRUCTURALITY IN THE PRODUCTS OF REACTION OF IMIDAZOLIDINE-2-THIONE WITH IODINE

#### Anita Marta Owczarzak, Marta Kosmowska, Maciej Kubicki

Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b 61-614 Poznań aniow@amu.edu.pl

Polyiodides have very different structural and physical properties. Reactions of diiodine with heterocycles such as thiones are well known to produce various types of iodine compounds, including charge transfer complexes, "spoke structures" (D-I2; D as a donor), "extended spoke structures" (D-I2-I2), iodonium salts, monocationic or dicationic disulfides<sup>[1]</sup>. We decided to check how a small change in reaction conditions affects the resulting products.

In the course of our studies we synthesized and crystallographically characterized the ionic complexes of nine novel compounds. We have noticed, for instance, that in the course of one reaction there can be as many as four different salts obtained.

The reactions of imidazoline-2-thione (tHIMT) with HBr (in molar ratio 1:3) and HCl (in molar ratio 1:6) in methanol solutions resulted in formation of two isostructural salts: (1)  $[C_3H_7N_2S^+Br^-]$  and (2)  $[C_3H_7N_2S^+Cl^-]$ .

Direct reaction of tHIMT with diiodine and HCl in a molar ratio 1:1:1 in methanol/dichloromethane solution resulted in two complexes of formulae:(3)  $[C_3H_6N_2S]I_2]_2 \cdot I_2$  (extended spoke structure) and (4)  $[C_6H_9N_2S] \cdot I_3$ 

We have found out that (3) is isostructural with the previously characterized structure with thiazolidinethione as a ligand <sup>[2]</sup>. Moreover, this compound (3) is highly preferred (received six times in different synthesis), which makes it even more interesting. On the other hand compound (4) is a polymorph of the structure reported in  $2003^{[3]}$ . This certain reaction appeared to be very sensitive for the presence of acetone. Even traces of acetones cause the formation of (4) or its polymorph.



Fig 1.ORTEP diagram of 4, thermal ellipsoids drawn at the 50% probability level.

Equally sensitive and interesting result of a reaction was a co-crystalization of three various crystals, obtained after leaving crystal (2) in the very low concentrated vapor of the iodine. This resulted in formation of: (5)  $[(C_3H_6N_2S)_2I^+]CI^-H_2O]$ , (6)  $[(C_3H_6N_2S)_2I^+]I^-[I_3]$  and (7)  $[(C_3H_6N_2S)_2I^+]_2I^-S^-(H_2O)$ . Crystals (5) appeared to be isostructural with also newly synthesized crystal (8)  $[[(C_3H_6N_2S)_2I^+]Br^-H_2O]$ .

Our studies has confirmed that the amount of iodine, molar ratio and many different factors used in the reaction significantly affect the resulting products.

- [1] P.H. Svensson, L.Kloo. Chemical Reviews, 2003: 1649-1684.
- [2] I-E. Parigoridi, G.J. Corban, S.K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, N. Kourkoumelis, G. Kostakis, V. Psycharis, C.P. Raptopoulou and M. Kubicki. Dalton Trans., 2008, 5159–5165
- [3] Y. Thanyasirikul, C. Pakawatchai, M.L. Cole, P.C. Junk, B.W. Skelton and A.H. White. Org. Biomol Chem. 2003 Sep 21;1(18):3217-22

# A-15

# KONTROLOWANY ROZDZIAŁ SPONTANICZNY

### Agata Białońska, Zbigniew Ciunik

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

Krystalizacja większości związków zazwyczaj prowadzi do powstania kryształów racemicznych. Stosunkowo niewielka liczba mieszanin racemicznych ulega spontanicznemu rozdziałowi, w wyniku której mieszanina racemiczna krystalizuje jako konglomerat. Pratt Brock, Schweizer i Dunitz pokazali, że około 90% związków, które mogą krystalizować w grupie przestrzennej racemicznej lub chiralnej, preferuje tę pierwszą. Zwrócili przy tym uwagę na dodatkową możliwość korzystnego ułożenie cząsteczek dostępnego w racemicznych grupach przestrzennych oraz na czynnik kinetyczny, którym może być jeden enancjomer działający jako inhibitor krystalizacji przeciwnego enancjomeru [1].

Informacje o budowie wewnętrznej kryształu racemicznego i enancjomerycznego N-(3,5-dinitrobenzoilo)asparaginy, a zwłaszcza informacje o oddziaływaniach międzycząsteczkowych w tych kryształach, pozwoliły na otrzymywanie w sposób kontrolowany kryształów racemicznych lub konglomeratu N-(3,5-dinitrobenzoilo)asparaginy.

#### Literatura

[1] C. Pratt Brock, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, J. Am Chem. Soc., 113 (1991) 9811.

### INFLUENCE OF SUBSTITUENT EFFECT ON STRUCTURE OF IMIDAZOLE N-OXIDE DERIVATIVES

### <u>Marlena Łukomska</u><sup>a</sup>, Agnieszka Rybarczyk–Pirek<sup>a</sup>, Krzysztof Ejsmont<sup>b</sup>, Marcin Palusiak<sup>a</sup>

 <sup>a</sup> Department of Theoretical and Structural Chemistry, University of Łódź, Pomorska 163/165, 91-403 Łódź
 <sup>b</sup> Faculty of Chemistry, University of Opole, Oleska 48, 45-052 Opole mlukomska@uni.lodz.pl

Imidazole derivatives occur in biologically important systems and are used in agriculture and medicine [1-4]. Various medicaments based on imidazole and benzimidazole derivatives are applied in treatment of parasitic diseases like trichomoniasis or Chang disease which are caused by protozoa *Trichomonas vaginalis* and *Trypansoma cruzi*[5,6]. Since currently used drugs cause serious side effects, chemists are looking for new more effective chemicals which in the same time could be less toxic. In that light it is worth mentioning that some imidazole *N*-oxide derivatives were tested in vitro against the mentioned protozoa [7] with positive results.

As continuation of broad studies on novel imidazole *N*-oxide derivatives the crystal structures of six new compounds were determined by X-ray method. The analysis of structural properties of individual molecules as well as intermolecular contacts in crystals has been performed. The influence of substituent effect on selected geometrical parameters including parameters of intramolecular N-H···O(<sup>^</sup>) charge assisted hydrogen bond will be discussed in this presentation.



Fig. Molecular structure of the investigated compounds (R=H, CN, OCH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, F)

- [1] M. R. Grimmett, Adv. Heterocycl. Chem., 12 (1970) 103
- [2] M. R. Grimmett, Adv. Heterocycl. Chem., 27 (1980) 241
- [3] M. R. Grimmett, in Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Ed. K. T. Potts, Pergamon Press, Oxford, 5 (1984) 374
- [4] K. Ebel, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Band E8c, Teil III, Ed. E. Schaumann, G. Thieme, Stuttgart, 1994, 1
- [5] H. Cerecetto, M. González, Current Topic Med. Chem., 2 (2002) 1185
- [6] C. Cosar, P. Ganter, L. Jolou, Presse Med., 69 (1961) 1069
- [7] G. Aguirre, M. Boiani, H. Cerecetto, A. Gerpe, M. González, F. Sainz, A. Denicola, C. Ochoa de Ocáriz, J. Nogal, D. Montero, J. A. Escario, Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem., 337 (2004) 259

# TEMPERATURE DEPENDENT POLYMORPHISM OF *N*-(4-FLUOROPHENYL)-1,5-DIMETHYL-1*H*-IMIDAZOLE-4-CARBOXAMIDE 3-OXIDE

### <u>Marlena Łukomska</u><sup>a</sup>, Agnieszka Rybarczyk–Pirek<sup>a</sup>, Krzysztof Ejsmont<sup>b</sup>, Marcin Palusiak<sup>a</sup>

 <sup>a</sup> Department of Theoretical and Structural Chemistry, University of Łódź, Pomorska 163/165, 91-403 Łódź
 <sup>b</sup> Faculty of Chemistry, University of Opole, Oleska 48, 45-052 Opole mlukomska@uni.lodz.pl

Since early 70' of the last century 1*H*-imidazole *N*-oxides have been recognized as an easily accessible and useful precursors for the organic synthesis, including straightforward preparation of the potentially biologically active compounds [1,2]. However, a large number of key 2-unsubstituted analogues exhibit limited stability either under high temperature, UV irradiation or in the presence of acylating agents, and can undergo isomerization to corresponding imidazol-2-ones. For this reason, in continuation of broad studies on novel imidazoles, especial attention has been paid to the derivatives bearing hydrogen donor groups at neighbored C(4) position [3,4].

The results of X-ray crystal structure determination of *N*-(4-fluorophenyl)-1,5dimethyl-1*H*-imidazole-4-carboxamide 3-oxide polymorphs will be discussed in the presentation [5]. The main aim of the presented work is comparative analysis of geometrical parameters characterizing both crystal structures, including in particular intermolecular interactions in crystals to highlight the source of the observed temperature-dependent polymorphism.



Fig. Crystal packing revealing layered nature of the polymorphic structures[5]

- [1] G. Mlostoń, T. Gendek, H. Heimgartner, Helv. Chim. Acta, 81 (1998) 1585
- [2] G. Mlostoń, M. Jasiński, A. Linden, H. Heimgartner, Helv. Chim. Acta, 89 (2006) 1304
- [3] M. Jasiński, G. Mlostoń, A. Linden, H. Heimgartner, Helv. Chim. Acta, 91 (2008) 1916
- [4] G. Mlostoń, M. Jasiński, Collect. Czech. Chem. Commun., 75 (2010) 871
- [5] M. Łukomska, A. J. Rybarczyk-Pirek, K. Ejsmont, M. Jasiński, M. Palusiak, J. Mol. Struct. (2013) submitted

### OXYGEN ATOM IN *N*-OXIDE GROUP AS ELECTRON-DONATING CENTER IN NONCOVALENT INTERACTIONS

#### Marlena Łukomska, Agnieszka Rybarczyk–Pirek, Marcin Palusiak

Department of Theoretical and Structural Chemistry, University of Łódź, Pomorska 163/165, 91-403 Łódź mlukomska@uni.lodz.pl

Oxygen atom in *N*-oxide group formally possessing electron charge excess. Thus, it can potentially act as an electron-donating center in noncovalent interactions. A good example of such interaction is the one discussed in our recent studies on imidazole *N*-oxide polymorphs [1]. The molecular structures of imidazole *N*-oxides are stabilized by intramolecular N-H···O<sup>(-)</sup><sub>(*N*-oxide)</sub> hydrogen bonds of very short donor···acceptor distances.  $N \rightarrow O^{(-)}$  group may also play an important role in other noncovalent interactions, as for instance halogen bonding in which oxygen atom interacts with sigma-hole on halogen atom surface.

The oxygen atom in *N*-oxide group carries the formal negative charge. Therefore, the hydrogen bonding with *N*-oxide group participating as a proton acceptor in may be considered as a charge assisted one [2,3]. In consequence the stabilizing energy of such interaction should be relatively larger than it is observed for non-charge assisted counterparts.

The aim of our studies is the comparison of *N*-oxide group Lewis basicity with analogous properties of more classic Lewis bases, including methoxy and carbonyl groups. Both hydrogen and halogen bonds are investigated. The structural, energetic and topological (QTAIM based) properties of the investigated contacts are discussed.



Fig. Scheme of the investigated interactions

- M. Łukomska, A. J. Rybarczyk-Pirek, K. Ejsmont, M. Jasiński, M. Palusiak, J. Mol. Struct. (2013) submitted
- [2] B. Bankiewicz, M. Palusiak, Comput. Theor. Chem., 966 (2011) 113
- [3] B. Bankiewicz, P. Matczak, M. Palusiak J. Phys. Chem. A, 116 (2012) 452

# ANALYSIS OF B-X BONDS (X= N, O, F) BY THE USE OF ELECTRON LOCALIZABILITY INDICATOR DERIVED FROM THEORETICAL CALCULATIONS AND X-RAY WAVEFUNCTION REFINEMENT

### Lilianna Chęcińska, Stefan Mebs<sup>1</sup>

Structural Chemistry and Crystallography Group, University of Lodz Pomorska 163/165, 90-236 Łódź, Poland <sup>1</sup>Institute for Chemistry and Biochemistry/Crystallography Free University Berlin, Fabeckstr. 36a, 14-195 Berlin, Germany

The compound class of 2-benzoylmethylenequinoline difluoroborates [1] – analogues of BODIPY (borondipyrromethene) dyes – play a special role in fluorescence based analytical methods. The BODIPY core of all derivatives comprises a boron atom which is connected to N, O and F atoms (Fig. 1). Within our study we analyse the nature of the different B-X (X = N, O, F) bonds and the electronic influences to each other by the use of bond topological properties and the electron localizability indicator (ELI-D) [2-3] derived from theoretical calculations as well as X-ray wavefunction refinement [4-5]. Our results show that the B-N and B-O bonds are strongly influenced by the adjacent B-F bonds. Both B-N and B-O show bond characteristics of polar-covalent bonds as well as dative interactions.



R = H (1), 4-CF<sub>3</sub> (2), 4-Br, 4-Me, 4-OMe, 4-NMe<sub>2</sub>, 3-F, 3-Br, 3-Me

Fig. 1. Scheme of analysed compounds and experimental ELI-D localization domain representations for (1) and (2), respectively. Colour code makes domains belonging to different basins distinguishable from each other; MolIso [6] graphics at isovalue =1.40.

- A. Zakrzewska, E. Kolehmainen, A. Valkonen, E. Haapaniem, K. Rissanen, L. Chęcińska, B. Ośmiałowski, J. Phys. Chem. A, 117 (2012) 252.
- [2] M. Kohout, Int. J. Quantum Chem., 97 (2004) 651.
- [3] M. Kohout, F. R. Wagner, Y. Grin, Theor. Chem. Acc., 119 (2008) 413.
- [4] D. Jayatilaka, B. Dittrich, Acta Cryst. A, 64 (2008) 383.
- [5] D. Jayatilaka, *Phys. Rev. Lett.* **64**(4) (1998) 798.
- [6] C. B. Hübschle, P. Luger, J. Appl. Cryst., 39 (2006) 901.

# BADANIA STRUKTURALNE I SPEKTROSKOPOWE KRYSZTAŁU MONOHYDRATU *p*-TOLUENOSULFONIANU BIS(BETAINY)

#### Łukasz Wołoszyn, Maria Ilczyszyn

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

Wiele kompleksów betainy z różnymi kwasami organicznymi i nieorganicznymi wykazuje bardzo interesujące właściwości fizyczne, związane z zachodzącymi w nich przemianami fazowymi, np. ferroelektrycznymi, antyferroelektrycznymi czy ferroelastycznymi. [1]

Celem niniejszej pracy było zsyntezowanie kryształu monohydratu *p*-toluenosulfonianu bis(betainy), określenie jego struktury i charakterystyki spektroskopowej oraz przebadanie pod kątem występowania w nim przemian fazowych.

Aby zrealizować powyższe cele zastosowano następujące metody badawcze: analizę elementarną, analizę kalorymetryczną (DSC i TG), analizę rentgenostrukturalną w kilku temperaturach (120 K, 250 K, 315 K, 355 K i 270 K) oraz spektroskopię w podczerwieni i Ramana. Widma w podczerwieni na próbce polikrystalicznej zmierzono w zakresie temperatur 11 K – 413 K.

Kryształ monohydratu *p*-toluenosulfonianu bis(betainy) otrzymano z roztworu wodnego, zawierającego substraty betainę i kwas *p*-toluenosulfonowy w stosunku molowym 2:1, przez powolne odparowanie rozpuszczalnika w temperaturze pokojowej. Najciekawsze wyniki uzyskane w niniejszej pracy, to:

Stwierdzenie występowania nieodwracalnej przemiany fazowej przy 76°C (349 K), związanej z "ucieczką" cząsteczek H<sub>2</sub>O z sieci krystalicznej oraz zaobserwowanie anomalnego egzotermicznego zjawiska "zimnej krystalizacji" [2] podczas drugiego cyklu ogrzewania (Rys.1).



Rys. 1. Diagram DSC podczas drugiego cyklu ogrzewania i chłodzenia (tempo ogrzewania/chłodzenia = 20°C/min).

2. Określenie struktury krystalicznej. Badany związek w temperaturze pokojowej krystalizuje w układzie jednoskośnym (grupa przestrzenna P2<sub>1</sub>/c, Z = 4). Przed przemianą fazową, część asymetryczną kryształu stanowią: anion *p*-toluenosulfonianowy CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, dwie betainy (jedna w formie kationu (CH<sub>3</sub>)N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>COOH, druga w formie jonu obojnaczego (CH<sub>3</sub>)N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>) oraz cząsteczka wody H<sub>2</sub>O (Rys.2). Betainy połączone są w dimer bardzo silnym wiązaniem wodorowym typu O-H···O (R(O···O) = 2.458 Å, <OHO = 176.1°). Po przemianie fazowej kryształ przechodzi do układu trójskośnego i bliźniaczy się. Taką samą symetrię wykazuje po ponownym ochłodzeniu próbki do temperatury pokojowej. Zbliźniaczenie kryształu po przemianie fazowej utrudniło rozwiązanie jego struktury w tej fazie.</p>



Rys. 2. Jednostka asymetryczna kryształu monohydratu *p*-toluenosulfonianu bis(betainy) w temperaturze 250 K.

3. Zaobserwowanie na widmach w podczerwieni, poniżej 2000 cm<sup>-1</sup>, szerokiej absorpcji z charakterystycznymi okienkami Evansa, pochodzącej od bardzo silnego międzycząsteczkowego wiązania wodorowego. Kształt tego pasma absorpcyjnego, jego położenie oraz charakterystyka spektroskopowa grupy karboksylowej sugerują, że wiązanie wodorowe w dimerze betainy oraz sam dimer są symetryczne. Ten wynik nie jest zgodny z wynikami analizy rentgenostrukturalnej. Zależności między parametrami strukturalnymi i spektroskopowymi silnego wiązania wodorowego oraz grupy karboksylowej wskazują, że badany związek można zaklasyfikować do grupy kompleksów betainy typu BHB, w których dwie betainy połączone są krótkim wiązaniem wodorowym z protonem zajmującym w tym wiązaniu centralne położenie. [3]

- [1] G. Schaack, Ferroelectrics, 104 (1990) 147.
- [2] B. Wunderlich, J. Chem. Phys., 29 (1958) 1395.
- [3] D. Grodzisz, M. M. Ilczyszyn, M. Ilczyszyn, J. Mol. Struct., 606 (2002) 123.

### ELECTRONIC PROPERTIES OF TWO ADJACENT HYDROGEN BONDS

# Magdalena Małecka<sup>a</sup>, Stefan Mebs<sup>b</sup>, Andrzej Jóźwiak<sup>c</sup>

 <sup>a</sup> Department of Structural Chemistry and Crystallography, University of Łódź, Pomorska 163/165, 90-236 Łódź, Poland,
 <sup>b</sup> Humboldt Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I, Institut für Chemie, Anorganische und Allgemeine Chemie I, Brook-Taylor-Str. 2, 12489 Berlin, Germany,
 <sup>c</sup> Department of Organic Chemistry, University of Łódź, Tamka 12, 91-403 Łódź, Poland

Here we report the experimental crystal structure and corresponding theoretical electron density determination of 2-hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxo-cyclohex-1-ene carboxy amide with special focus on two adjacent intramolecular hydrogen bonds (O-H...O and N-H...O). We studied the possible tautomeric forms and their theoretical populations on the base of theoretical calculation in gas phase. Additionaly, we optimized a set theoretical models which refer to title compound investigated them in terms of the combined analysis of ED-topology, energy densities, electron localizability indicator (ELI) [1], delocalization index [2] and source function [3]. We assumed that the O-H...O interactions belongs to the resonance assisted hydrogen bonds of medium strength, while the N-H...O interactions are rather weak. Moreover, we determine the influence of the intramolecular hydrogen bonds to the delocalization within the six-membered rings. In all cases the hydrogen bond strength and amount of resonance within the six-membered rings is related to the types of interactions (O-H...O and/or N-H...O) and to the molecular symmetry.



Fig. 1. Molecular structure of compound I (on the left) with theoretical AIM-topology (middle) and ELI-D distribution in similar model - small basins are green and solid whereas large basins are increasingly blue and transparent.

- [1] M. Kohout, Int. J. Quantum Chem, 2004, 97, 651-658.
- [2] R. F. W. Bader; M. E. Stephens, J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 7391-7399.
- [3] C. Gatti, R. F. W. Bader, Chem. Phys. Lett., 1998, 287, 233-238.

# INVESTIGATION OF RELATIONSHIP BETWEEN THE CRYSTAL STRUCTURE AND FLUORESCENCE PROPERTIES OF 2-PYRAZOLINE DERIVATIVES WITH POTENTIAL BIOLOGICAL ACTIVITY

# Magdalena Małecka<sup>a</sup>, Bogumiła Kupcewicz<sup>b</sup> & Elżbieta Budzisz<sup>b,c</sup>

 <sup>a</sup> Department of Structural Chemistry and Crystallography and, University of Lodz, Pomorska 163/165, 90-236 Lodz, Poland,
 <sup>b</sup> Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Collegium Medicum, Nicolaus Copernicus University, Jurasza 2, 85-089 Bydgoszcz, Poland,
 <sup>c</sup> Department of Cosmetic Raw Materials Chemistry, Faculty of Pharmacy, Medical University of Lodz, Muszynskiego 1, 90-151 Lodz, Poland

It is significant to study the solid-state fluorescence of organic compounds from the view point of their applications to emitters in organic electroluminescence devices (OLED) and solid state dye laser [1].

Because of the difference in substitution, compounds 2-methyl-3,4-diphenyl-2,3, 3a,4-tetrahydro-chromeno[4,3-c]pyrazol-8-ol (compound I), 2-methyl-3,4-diphenyl-2,3, 3a,4-tetrahydro-chromeno[4,3-c]pyrazole (compound II), 3-(4-bromo-phenyl)-2-methyl-4-phenyl-2,3,3a,4-tetrahydro-chromeno [4,3-c]pyrazole (compound III) and 3-(4-chlorophenyl)-2-methyl-4-phenyl-2,3,3a,4-tetrahydro-chromeno [4,3-c]pyrazole (compound IV) display different crystal packing and optical property. The crystal packing shows layered molecular packing for compound II, III, and IV along *a* axis (Fig. 1a-compound I). These compounds exhibit high fluorescence emission (Fig. 1c). In contrast the packing motif for compound I is free from stacked molecules and demonstrates the lowest fluorescence (Fig. 1b & Fig. 1d). The relationship between the aggregate packing, electronic structure, and photophysical property was studied.



Figure 1. The unit cell packing along a axis for compound I (a) and compound II (b) with fluorescence contour spectra in solid state: (c) – compound I (contour interval = 1000), (d) – compound 2 (contour interval = 10)

#### References

[1] K. Parmar, J. Vihol, V. Dabhi, S. Sutariya, J. Chem. Pharm. Res. (2012), 4, 1584-1588.
# STRUCTURAL DIVERSITY ON THE LANDSCAPE OF FLAVONOID COCRYSTALS WITH PYRIDINECARBOXAMIDE COFORMERS

### Michał Sowa<sup>a</sup>, Katarzyna Ślepokura<sup>b</sup> and Ewa Matczak-Jona

a) Department of Chemistry, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland,
b) Faculty of Chemistry, University of Wrocław, 14 F. Joliot-Curie Street, 50-383 Wrocław, Poland.

Flavonoids comprise a vast group of naturally occurring polyphenolic compounds, considered as active pharmaceutical ingredients (APIs), and present in daily consumed vegetables, fruits and products of that origin. Most of those compounds are of scientific interest due to health-prolonging effects, attributed mainly to their antioxidant, antitumor and anti-inflammatory properties. Cocrystallization is a method of obtaining novel forms of APIs with improved physicochemical properties (*e.g.* solubility, stability, melting point) and has gained much attention in recent years. So far few pharmaceutical cocrystals of flavonoids have been reported, with the most promising results obtained for quercetin, cocrystallization of which leads to compounds with improved solubility and bioavailability [1].

The scope of the presentation is to provide an insight into X-ray single crystal analysis of flavonoid cocrystals with pyridinecarboxamide coformers. Solutionevaporation methods undertaken for combinations of five flavonoids (baicalein, genistein, fisetin, luteolin and myricetin) with nicotinamide and isonicotinamide lead to isolation of nine cocrystalline phases which were subjected to X-ray single crystal diffraction experiments. Within those cocrystals, an interesting structural diversity is observed, with various stoichiometry, supramolecular motifs, solvent presence and packing. A relationship between the amount of hydroxyl substituents in flavonoid backbone and complexity of hydrogen-bonded network is demonstrated. All of the nine cocrystals reveal presence of an O-H...N<sub>arom</sub> heterosynthon which is known to be most competitive motif in cocrystallizing phenolic compounds with pyridine derived coformers [2].

- [1] Smith et al., Mol. Pharm. 2011, 8, 1867–1876.
- [2] Bis et al. Mol. Pharm. 2007, 4, 401–416.

# SUPRAMOLECULAR ARCHITECTURE OF TWO 5-SULFOISOPHTHALIC ACID COMPOUNDS CONTAINING DIFFERENT N-DONOR LIGANDS

# T. Kurc<sup>1</sup>, J. Janczak<sup>2</sup> and V. Videnova-Adrabińska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Wrocław University of Technology, 27 Wybrzeze Wyspianskiego St., 50-370 Wrocław, Poland <sup>2</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 2 Okólna St., 50-950 Wrocław, Poland

The molecular shape and functionality of ligands are the key factors determining supramolecular organization. To explore the effect of N-donor ligands on the formation of supramolecular motifs in 5-sulfoisophthalic acid supramolecular compounds, we have employed two different ligands: 4,4'-bipyridyl (1) and 1,2-di(4-pyridyl)ethylene (2). N-donor ligands are characterized by the same number of N-atoms but different lengths between them.



Two supramolecular structures:  $[(H_2L)(C_{10}N_2H_{10})_{1/2}]$  (1) and  $[(H_2L)$   $(C_{12} H_{12}N_2)_{1/2}]$  (2), (where H<sub>2</sub>L is 5sulfoisophthalic acid monoanion), have been synthesized and structural-

ly characterized by single-crystal X-ray diffraction and spectroscopic methods (FT-IR). Both crystals crystallize in triclinic crystal system with space group  $\$ . The asymmetric unit contains one H<sub>2</sub>L monoanion and half of protonated N-donor ligand, which is located on a special position.

The solid state organization of both compounds reveals formation of H<sub>2</sub>L chain interrelated *via* the N-donor ligand cations to arrange them in corrugated monolayers. The H<sub>2</sub>L molecules in the chain are connected *via* two hydrogen bonds to create<del>ion</del> two different motifs:  $R_2^2(8)(syn-syn, with two carboxylic groups)$  and  $R_2^2(16)(anti-syn, with two carboxylic groups) and two sulfonic groups).<sup>1</sup> Supramolecular architecture of both compounds differ significantly in undulation degree of monolayers and orientation of N-donor ligands towards H<sub>2</sub>L – chains. Observed structural diversity results from size variety of N-donor ligands.$ 



Fig. 1. Supramolecular monolayers of  $[(H_2L)(C_{10}N_2H_{10})_{1/2}]$  (1) and  $[(H_2L)(C_{12}H_{12}N_2)_{1/2}]$ (2).

Acknowledgement: This work was supported by the Fellowship co-financed by European Union within European Social Fund.

<sup>[1]</sup> V. Videnova-Adrabinska, A. M. Nowak, M. Wilk, J. Janczak, J. Baran, J. Mol. Struct., 996 (2011) 53.

# CHAINS, LAYERS, CHANNELS AND MORE – SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY OF POTENT DIPHOSPHONIC SYNTHONS WITH TUNED FLEXIBILITY. SYNTHESIS AND GENERATION OF PSEUDOPOLYMORPHS, POLYMORPHS, AND ADDUCTS

### Michał J. Białek,<sup>a,b</sup> Jan K. Zaręba,<sup>a</sup> Jan Janczak,<sup>c</sup> Jerzy Zoń<sup>a</sup>

a) Department of Chemistry, Wrocław University of Technology, 27 Wybrzeze Wyspianskiego Street, 50-370 Wrocław, Poland
b) Department of Chemistry, University of Wrocław, 14 F. Joilot-Curie Street, 50-383 Wrocław, Poland
c) Institute of Low Temperature and Structural Research, Polish Academy of Sciences, 2 Okolna Street, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland

Naphthalene-1,5-diphosphonic acid  $[C_{10}H_6(PO_3H_2)_2, H_4NDP(1,5)]$  and naphthalene-1,5-bis(methylphosphonic) acid  $[C_{10}H_6(CH_2PO_3H_2)_2, H_4NDP(1C,5C)]$ were synthesized and characterized.  $H_4NDP(1,5)$  is an analogue of frequently used sulfonic supramolecular and coordination synthon, *i.e.* naphthalene-1,5-disulfonic acid.  $H_4NDP(1C,5C)$  shows higher conformational flexibility than its counterpart, what enables examination of this issue in supramolecular assemblies. Both synthons were reacted with 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP) and morpholine.

Structures of free acids show pseudopolymorphism with different interactions of dimethyl sulfoxide (DMSO) molecules for both acids. Two adducts of  $H_4NDP(1,5)$  with DMAP reveal conformational polymorphism caused by rotation of phosphonic groups.

Two adducts of  $H_4NDP(1C,5C)$  show unexpected structural diversity with generation of a symmetric hydrogen bond and creating layered or channel structures.

Adducts of both acids with morpholine allow to observe directly the influence of conformational flexibility of the synthons on dimensionality of a final hydrogen bond network, which is in general higher for more flexible synthon due to its increased abilities to accommodate to specific system requirements. Structural motifs and trends are analyzed in terms of geometric criteria of interactions and topological features as well as using the Hirshfeld surface and 2D fingerprint analysis.



# PREZENTACJA STRUKTUR KOKRYSZTAŁÓW: MIRYCETYNA–KOFEINA 1:1 ORAZ FIZYTYNA–KOFEINA 1:2

Łukasz Wardega<sup>a</sup>, Michał Sowa<sup>a</sup>, Katarzyna Ślepokura<sup>b</sup> i Ewa Matczak-Jon<sup>a</sup>,

a) Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław b) Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Kokryształy to homogeniczne kryształy zbudowane z co najmniej z dwóch różnych molekuł pozbawionych ładunków, będących w zdefiniowanym stosunku stechiometrycznym, połączonych wiązaniami niekowalencyjnymi [1]. Podstawową techniką otrzymywania kokryształów jest powolne odparowanie rozpuszczalnika z roztworu zawierającego oba składniki [2].

Mirycetyna i fizytyna to związki z grupy flawonoli, będącej podgrupą flawonoidów. Źródłem tych związków są między innymi zioła, owoce i kawa. W organizmach roślinnych spełniają funkcje przeciwutleniające oraz ochronne przed owadami czy grzybami [3]. Badania z ostatnich lat wykazały przeciwnowotworowe właściwości flawonoidów. Próby otrzymania kokryształów na bazie flawonoidów mają na celu poprawienia ich biodostępności [4].

W strukturze badanych flawonoidów występują grupy hydroksylowe, które preferują tworzenie heteromolekularnego wiązania O–H…N, gdzie N to atom azotu wbudowany w aromatyczny układ heterocykliczny [1]. Kierując się powyższą informacją zdecydowano się na wybór kofeiny jako koformera dla kokryształów na bazie flawonoidów. Prezentacja ma na celu przedstawienie wyników analizy rentgenostrukturalnej dwóch otrzymanych kokryształów: mirycetyna–kofeina 1:1 oraz fizetyna–kofeina 1:2 (Rys. 1).



Rys. 1. Część niezależna komórki elementarnej kokryształu a) mirycetyna-kofeina 1:1 oraz b) fizytynakofeina 1:2.

- [1] Aakeroy C.B., Salmon D.J. (2005), CrystEngComm., 72, 440-443
- [2] Sham N., Zaworotko M.J. (2008), Drug Discov., 13, 440-444
- [3] Procházková D., Boušová I., Wilhelmová N. (2011), Fitoterapia, 82, 513-523
- [4] Tapas A.R., Sakarkar D.M., Kakde R.B. (2008), Trop. J. Pharm. Res., 7, 1089-1099

# SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURES OF (E)-1-METHOXY-2-(4-METHOXYSTYRYL)BENZENE AND (E)-1,2-DIMETHOXY-4-STYRYLBENZENE

### <u>Artur Korzański</u><sup>a</sup>, Agnieszka Gielara-Korzańska<sup>b</sup>, Maciej Kubicki<sup>a</sup> and Marcin Wierzchowski<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Department of Crystallography, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland, and <sup>b</sup>Poznań University of Medical Sciences, Faculty of Pharmacy, Chair and Department of Chemical Technology of Drugs, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland

Syntheses of series dimethoxy-trans-stilbenes were performed modifying procedure described by Murias et al. [1]. Three-step synthesis started from 4-dimethoxybenzyl chloride and 3,4-dimethoxybenzyl chloride preparation by conversion of 4-dimethoxybenzyl alcohol and 3,4-dimethoxybenzyl alcohol. Compounds: 4-dimethoxybenzyl chloride and 3,4-dimethoxybenzyl chloride via Michaelis–Arbuzov reaction were modified to phosphonates (diethyl (4-methoxybenzyl) phosphonate) and (diethyl (3,4-dimethoxybenzyl) phosphonate). Compounds were further transformed in Horner–Wadsworth–Emmons reaction with proper aromatic aldehydes (2-methoxybenzaldehyde and benzaldehyde) into two investigated dimethoxy-transstilbenes compounds.



Fig.1. Molecule of (E)-1-methoxy-2-(4-methoxystyryl)benzene (I)



Fig.2. Molecule of (E)-1,2-dimethoxy-4-styrylbenzene (II)

The asymmetric unit of (E)-1-methoxy-2-(4-methoxystyryl)benzene (I) and (E)-1,2-dimethoxy-4-styrylbenzene (II) contains one molecule. For both compounds, the double bond C7-C8 in the conjugated linkage is in the trans configuration (torsion angle C(2)-C(7)-C(8)-C(9) 179.9(2)° and C(5)-C(7)-C(8)-C(9) 176.5(3)°). Furthermore, for compound II, the observed double bond is exactly as theoretical value and the single bonds are shorter (C(2)-C(7) 1.471(2)Å, C(8)-C(9) 1.469(2)Å) than the normal values (1.32Å for double bond and 1.51Å for single bonds; [2]) indicating the formation of a weak conjugated  $\pi$ -electron system[4]. For compound I double bond C(7)-C(8) is shorter than the normal values (C(7)-C(8) 1.274(3)Å) but one of single bonds is longer (1.530(4)Å) and the other one is shorter (1.484(4)Å) than the normal values. The crystal structure of I and II is stabilized by this weak C—H···O contacts as well as van der Waals interactions.

- M. Murias, N. Handler, T. Erker, K. Pleban, G. Ecker, P. Saiko, T. Szekeres, W. Jäger, Resveratrol analogues as selective cyclooxygenase-2 inhibitors: synthesis and structure-activity relationship, *Bioorg. Med. Chem.*, 12 (2004) 5571-5578.
- [2] Glusker, J. P., Lewis, M. & Rossi, M. (1994). In Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists. New York: VCH.
- [3] Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J. & Wood, P. A. (2008). J. Appl. Cryst. 41, 466–470.
- [4] Sopkova-de Oliveira Santos, J., Bazin, M.A., Lohier, J.F., El Kihel, L. & Rault. S., Acta Cryst. (2009). C65, 0311–0313
- [5] Sheldrick, G. M. (2008). Acta Cryst. A64, 112–122.

# STRUCTURAL, VIBRATIONAL AND THEORETICAL STUDIES OF ANILINIUM TRICHLOROACTETATE: NEW HYDROGEN BONDED MOLECULAR CRYSTAL WITH NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES

Hasan Tanak<sup>1</sup>, <u>Katarzyna Pawlus</u><sup>2</sup>, Mariusz K. Marchewka<sup>2</sup>, Adam Pietraszko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Amasya University, Turkey, <sup>2</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Poland

In this work, we report a combined experimental and theoretical study on molecular structure, vibrational spectra and NBO analysis of the potential nonlinear optical (NLO) material anilinium trichloroacetate. The FT-IR and FT-Raman spectra of the compound have been recorded together between 4000-80 cm<sup>-1</sup> and 3600-80 cm<sup>-1</sup> regions, respectively. The compound crystallizes in the non centrosymmetric space group of monoclinic system. The optimized molecular structure, vibrational wavenumbers, IR intensities and Raman activities have been calculated by using density functional method (B3LYP) with 6-311++G(d,p) as higher basis set. The obtained vibrational wavenumbers and optimized geometric parameters were seen to be in good agreement with the experimental data. DSC measurements on powder samples do not indicate clearly on the occurrence of phase transitions in the temperature 113-293 K. The Kurtz and Perry powder reflection technique appeared to be very effective in studies of second-order nonlinear optical properties of the molecule. The non-linear optical properties are also addressed theoretically. The predicted NLO properties of the title compound are much greater than ones of urea. In addition, DFT calculations of the title compound, molecular electrostatic potential, frontier orbitals and thermodynamic properties were also performed at 6-311++G(d,p) level of theory. For title crystal the SHG efficiency was estimated by Kurtz-Perry method to be  $d_{eff} = 0.70 d_{eff}(KDP)$ .



Hydrogen bonds in anilinium trichloroacetate.

# STRUKTURA I KONFORMACJA 3-AMINO-4-FENYLO-PIRAZOLONÓW WYKAZUJĄCYCH AKTYWNOŚĆ PRZECIWBAKTERYJNĄ

# <u>Zbigniew Karczmarzyk</u><sup>1</sup>, Monika Pitucha<sup>2</sup>, Waldemar Wysocki<sup>1</sup>, Małgorzata Brodacka<sup>1</sup>, Zofia Urbańczyk-Lipkowska<sup>3</sup>, Przemysław Kalicki<sup>3</sup>

 <sup>1</sup> Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce
 <sup>2</sup> Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny, ul. Chodźki 4A, 20-093 Lublin
 3 Instytut Chemii Organicznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

3-Amino-4-fenylopirazolony, poddane testom biologicznym, wykazały aktywność przeciwbakteryjną, działając przypuszczalnie jako inhibitory w biosyntezie białek będących głównymi składnikami ścian komórkowych bakterii [1,2]. Badaniami metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej oraz metodami obliczeniowymi chemii kwantowej objęto cztery nowe pochodne 1-podstawione-3-amino-4-fenylopirazolonu o następującym wzorze ogólnym:



Badania te miały na celu określenie równowag tautomerycznych w aspekcie tautomerii keto/enolo-amino/iminowej wykazywanej przez analizowane 3-amino-4-fenylopirazolony. Badania rentgenowskie pozwoliły na jednoznaczne określenie formy tautomerycznej badanych związków w fazie krystalicznej. Obliczenia teoretyczne wykonane na poziomie *ab initio* DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) umożliwiły badanie równowag tautomerycznych w fazie gazowej oraz w roztworze w oparciu o wyznaczone energie i analizę populacyjną poszczególnych tautomerów.

- [1] M. Pitucha, U. Kosikowska, L. Mazur, A. Malm, Med. Chem., 7 (2011) 697.
- [2] A. Tanitame, Y. Oyamada, K. Ofuji, M., Fujimoto, K. Suzuki, T. Ueda, H. Terauchi, M. Kawasaki, K. Nagai, M. Wachi, J. Yamagishi, *Bioorg Med. Chem.* 12 (2004) 5515.

### (E)-1-(4-CHLORO-3-NITROFENYLO)-N-(3-PIRYDYLO)METANIMINA

### Anna Kwiecień, Zbigniew Ciunik

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

Iminy są otrzymywane w wyniku reakcji pierwszorzędowej aminy ze związkiem z grupą karbonylową (aldehyd lub keton). Zasady Schiffa znajdują zastosowanie nie tylko w chemii koordynacyjnej, ale również w chemii bionieorganicznej. Wiele zasad Schiffa posiada właściwości przeciwbakteryjne, przeciwnowotworowe, przeciwzapalne i przeciwtoksyczne [1], a wymiana lub wprowadzenie nowych podstawników często dodatkowo je potęguje [2].



Rys. 1. Struktura (E)-1-(4-chloro-3-nitrofenylo)-N-(3-pirydylo)metaniminy, elipsoidy drgań termicznych dla atomów niewodorowych narysowane są z 50% prawdopodobieństwem.

W części niezależnej komórki elementarnej znajdują się dwie cząsteczki związku. Cząsteczka zbudowana jest z dwóch pierścieni aromatycznych: pirydylowego oraz fenylowego, połączonych ze sobą sekwencją C1-C13-N3P-C3P atomów (Rys.1.). Wartość długości wiązania C13-N3P wynoszą odpowiednio 1.281(4)Å oraz 1.265(4)Å dla cząsteczki I oraz II. Powyższe wartości długości wiązań wskazują na występowanie wiązania podwójnego C=N typowego dla zasad Schiffa. Grupa nitrowa w obu cząsteczkach wykazuje nieuporządkowanie w dwie pozycje o obsadzeniu zbliżonym do 50%. Struktura krystaliczna otrzymanego związku jest stabilizowana przez sieć wiązań wodorowych typu C-H···O i C-H···N, a także liczne oddziaływania stakingowe pomiędzy pierścieniami aromatycznymi.

<sup>[1]</sup> D.R. Williams Chem Rev. 72, (1972), 203.

<sup>[2]</sup> Z. Zhang, M. Li, L. Lhao, Z. Li, Org. Chem. 14, (1993), 397.

### CHLOREK *N*-[(E)-2-NITROFENYLO)METYLIDENO]-5-FENYLO-3-METYLO-4*H*-1,2,4-TRIAZOL-4-AMINALOWY

### Aleksandra Zatajska, Katarzyna Wajda-Hermanowicz

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

W reakcji związków karbonylowych z aminami pierwszorzędowymi powstają iminy, inne nazwy to aldiminy lub ketiminy. Reakcja jest katalizowana kwasem, optymalne pH wynosi ~ 4 [1]. W wyniku reakcji kondensacji 4-amino-5-fenylo-3-metylo-4H-1,2,4-trizolu z 2-nitrobenzaldehydem, otrzymano z dobrą wydajnością, nową zasadę Schiffa w postaci krystalicznej. Podobna reakcja była wcześniej badana, ale użytą aminą był 4-amino-4H-1,2,4-triazol [2].



Rys. 1 Rysunek z uwzględnieniem atomów wodoru elipsoidy drgań termicznych dla atomów niewodorowych zaznaczone zostały z 50% prawdopodobieństwem.

Związek wykrystalizował jako sól. W części niezależnej komórki elementarnej jest jedna cząsteczka z charakterystycznym dla imin układem atomów – atom węgla połączony wiązaniem podwójnym z atomem azotu połączonym następnie z pierścieniem triazolowym. Długości wiązań C1-C14 oraz C14-N4 (odpowiednio 1,474(2)Å oraz 1,278(2)Å) wskazują iż pierwsze wiązanie ma charakter wiązania pojedynczego, a drugie jest wiązaniem podwójnym. Struktura stabilizowana jest przez sieć wiązań wodorowych typu N-H···Cl, C-H···O, C-H···Cl. W wyniku analizy wiązań wodorach stwierdzono występowanie wiązań wewnątrzcząsteczkowych: C-H···N oraz C-H···O. Całości oddziaływań dopełnia staking pomiędzy poszczególnymi pierścieniami aromatycznymi. Charakterystycznym motywem uporządkowania przestrzennego cząste-czek otrzymanego związku w sieci krystalicznej jest ułożenie warstwowe.

- [1] John McMurry, Chemia Organiczna, cz.4, str. 715, 737, 750 PWN, Warszawa 2003
- [2] M., Ciunik Z., Drabent K., Kwiecień A., New Journal of Chemistry 2010, 34, 2605

# KONKURENCYJNOŚĆ ODDZIAŁYWAŃ WODOROWYCH I HALOGENOWYCH W STRUKTURACH POCHODNYCH BORANTRENÓW

### Krzysztof Durka,<sup>a</sup> Sergiusz Luliński,<sup>a</sup> Jaromir Smętek,<sup>a</sup> Krzysztof Woźniak<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, Noakowskiego 3, 00-664, Warszawa <sup>b</sup>Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Pasteura 1, 02-093, Warszawa



Oddziaływania wodorowe oraz halogenowe, dzięki swojej sile i kierunkowości, pełnią decydującą rolę w organizacji molekuł w sieci krystalicznej. Pomimo że energia oddziaływań wodorowych jest zwykle znacznie większa niż halogenowych, w niektórych przypadkach obserwuje się konkurencję między tymi oddziaływaniami.[1]

W niniejszem prezentacji skupiliśmy się na analizie strukturalnej układów borantrenowych oraz ich halogenowanych pochodnych. Związki te stanowią pod względem topologicznym analogi antracenu lub antrachinonu i mają zastosowanie jako katalizatory polimeryzacji olefin, reakcji Dielsa-Aldera z udziałem diazyn, czy stanowią fragmenty polimerów o właściwościach luminescencyjnych.[2] Pokazujemy, że sieci krystaliczne układów borantrenowych opierają się głównie na dwóch konkurencyjnych motywach oddziaływań: wodorowym (O-H...O) oraz halogenowym (lub z udziałem atomu halogenu np. Br...O). Wielkość halogenu jest kluczowa za względu na proces organizacji struktury. W skrajnym przypadku, dla układu podstawionego atomem chloru, obserwowany jest nieporządek w strukturze, który, rozpatrując oddzielnie, prowadzi do powstania dwóch zupełnie różnych sieci – jednej opartej na wiązaniach wodorowych, drugiej na oddziaływaniach halogenowych.

Wyniki są wsparte obliczeniami periodyczne przy użyciu programów *CRYSTAL09* i *PIXEL*. Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/02/B/ST5/02755.

### Literatura (przykładowe prace)

- (a) C. B Aakeröy, M. Fasulo, N. Schultheiss, J. Desper, C. Moore, J. Am. Chem. Soc. 129, 13772 (2007), (b) E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, G. Resnati, Angew. Chem. Int. Ed. 39, 1782 (2000).
- [2] (a) S. N. Kessler, M. Neuburger, H. A. Wegner, *Eur. J. Org. Chem.* (2011) 3238–3245; M. V. Metz, D. J. Schwartz, C. L. Stern, P. N. Nickias, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2000), **39**, 7.

# KOMPLEKSY KWASÓW DIBORONOWYCH ORAZ BORANTRENÓW Z 8-HYDROKSYHINOLINĄ – W KIERUNKU MATERIAŁÓW O WŁAŚCIWOŚCIACH LUMINESCENCYJNYCH

### Krzysztof Durka,<sup>a</sup> Grzegorz Wesela-Bauman,<sup>ab</sup> Katarzyna Jarzembska<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa <sup>b</sup>Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Pasteura 1, 02-093 Warszawa



W ostatnich latach szczególnym zainteresowaniem cieszą się estry kwasów borinowych z 8-hydroksychinoliną. Jest to związane z ich obiecującymi właściwościami luminescencyjnymi.[1] Otrzymano już wiele acyklicznych kwasów borinowych i ich estrów.[2] Przedstawiona zostanie nowa klasa związków, w którym atom boru jest fragmentem pierścienia heterocyklicznego, co oznacza znaczne usztywnienie struktury i stabilizację układu. Przeprowadzone badania wykazały, że związki te charakteryzują się dobrymi właściwościami luminescencyjnymi (wydajności kwantowe na poziomie 50 %).

Nasze badania wykazały, że pochodne kwasów boronowych mogące tworzyć wewnątrzcząsteczkowe, cykliczne pół-bezwodniki, również mają możliwość trwałego kompleksowania 8-hydroksychinoliny. W układach tych następuje kompleksowanie jednego z atomów boru, podczas gdy drugi pozostaje trójkoordynacyjny. Zwiększenie kwasowości atomu boru przez wprowadzenie do pierścienia aromatycznego atomów fluoru powoduje kompleksowanie dodatkowej cząsteczki chinoliny. Otrzymane układy zostały scharakteryzowane strukturalnie oraz za pomocą spektroskopii UV-VIS. Dla wybranego układu został przeprowadzony pomiar wysokorozdzielczy w celu ilościowego określenia gęstości elektronowej.



- [1] Rao, Y.-L.; Wang, S. Inorganic Chemistry 2011, 50, 12263–12274.
- [2] Ja kle, F. Chemical Reviews 2010, 110, 3985–4022.

### NIOBIUM RICH CHEVKINITE-(CE) – STRUCTURAL INVESTIGATIONS

### Marcin Stachowicz,<sup>a</sup> Krzysztof Woźniak,<sup>b</sup> Boguslaw Bagiński,<sup>c</sup> Ray Macdonald<sup>c</sup>

<sup>a</sup>College of Inter-Faculty Individual Studies in Mathematics and Natural Sciences, University of Warsaw, Poland, <sup>b</sup>Chemistry Department, University of Warsaw, Poland, <sup>c</sup>Geology Department, University of Warsaw, Poland E-mail: marcin.stachowicz@chem.uw.edu.pl

The minerals belonging to the chevkinite group (CGM) are recognised as accessory phases in a wide range of igneous and metamorphic rocks [1, 2]. The geochemical importance of this group is associated with a high REE-concentration; the total REE2O3 contents are up to 50 wt%. They can be the dominant REE-bearing phases in any given rock. The REE are increasingly used in green technologies, such as the production of novel wind turbines, low-energy light bulbs also mobile phones. Additionally neodymium, one of the most common REE, is a key part of neodymium-iron-boron magnets used in hyperefficient motors and generators [3].

We will present the results of electron microprobe analyses and structural determination of a Nb-bearing mineral from Biraya, Russia, which has the Nb2O5 content of 10.19 wt.% and the Ti/Nb ratio of 1.1:1. A special attention in the study has been paid to the role of Nb and its valency in the structure. The refinement of X-ray data based on microprobe analysis leads to the following formula for this phase:  $(Ce_{2}La_{1,25}Nd_{0,4}Pr_{0,2}Na_{0,15})(Fe_{0,7}Ca_{0,15}Sr_{0,15})(Fe_{1,3}Mg_{0,15}Nb_{0,55})(Ti_{1,2}Nb_{0,55}Al_{0,15}V_{0,1})$ Si<sub>4</sub>O<sub>22</sub>. In order to determine which atoms occupy particular sites, the Bond Valence (BV) Model [4], together with an analysis of the ionic radii and volumes at each site within the first coordination sphere polyhedra, was used. There is some uncertainty in the literature as to which space group (or groups) does CGM belong to. P21/a was favoured in some publications ([5],[6],[7]), whereas in the other ones ([8],[9],[10], [11]) the C2/m space group was prefered. On the basis of our new structural data for niobian chevkinite-(Ce), one can rationalise a possible relationship between the P21/a and C2/m space groups. The same single crystal which was investigated using X-ray radiation was annealed at 750°C for 24 hours, and then rapidly cooled to room temperature (within 1 hour). After this process, we collected the X-ray scattering data on our single crystal Xray diffractometer. The analysis of the reconstructed reciprocal lattice layers indicates a significant decrease of symmetry for the niobian chevkinite-(Ce) from the C2/m to P21/a space group. The observed phase transition is in a good agreement with the group theory. The possibe space groups can be presented as the Bärnighausen tree [12]. This scheme is showing transition pathway from the supergroup (C2/m in this case) to one of the subgroups (P21/a). A possible explanation of the phase transition that occured for niobian chevkinite-(Ce) will be presented by authors.

#### Literature

- Macdonald, R., Belkin, H.E., Wall, F., and Bagiński, B. (2009). Mineralogical Magazine, 73, 521-540.
- [2] Macdonald, R., Bagiński, B., Kartashov, P., Zozulya, D., and Dzierżanowski, P. (2012). Mineralogical Magazine, 76, 535-549.
- [3] Macdonald R., Belkin H.E., (2002). Mineralogical Magazine, 66(6), 1075-1098.

- [4] Brown D (2006). The Chemical Bond in Inorganic Chemistry. Oxford University Press
- [5] Čech, F., Povondra, P., and Vrâna, S. (1983). Acta Universitatis Carolinae: Geologica, 181-193
- [6] Haggerty, S.E. and Mariano, A.N. (1983). Contributions to Mineralogy and Petrology, 84, 365-381.
- [7] Miyawaki, R., Matsubara, S., and Miyajima, H. (2002). Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 97, 7-12
- [8] Gottardi, G. (1960). American Mineralogist, 45, 1-14
- [9] Yang, Z., Giester, G., Ding, K., and Tillmanns, E. (2012). European Journal of Mineralogy, 24, 189-196.
- [10] Popov, V.A., Pautov, L.A., Sokolova, E., Hawthorne, F.C., McCammon, C., Bazhenova, L.F. (2001). The Canadian Mineralogist, 39, 1095-1104.
- [11] Liziero, F. (2008). Plinius, 34, 91-94.
- [12] Nespolo, M. (2008). Acta Cryst., A64, 96–111.

# TRIFLUOROMETANOSULFONIAN MORFOLINY – BADANIA KALORYMETRYCZNE, SPEKTROSKOPOWE I STRUKTURALNE

# **D.** Jesariew<sup>1</sup>, M. M. Ilczyszyn<sup>1</sup>, A. Pietraszko<sup>2</sup>

 <sup>1</sup> Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul.F.Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław dominik.jesariew@chem.uni.wroc.pl
 <sup>2</sup> Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

Materiały z przemianami fazowymi są obiektem zainteresowań i przedmiotem badań wielu ośrodków badawczych ze względu na ich potencjalne praktyczne zastosowanie w licznych dziedzinach działalności człowieka. Wśród nich wiodącą rolę odgrywają materiały ferroiczne. Właściwości ferroelektryczne mogą wykazywać substancje typowo organiczne np. benzyl, tiomocznik, kwas kwadratowy czy fenantren. W ostatnich latach poszukuje się również układów podwójnych lub wieloskładnikowych, w których za właściwości polarne są odpowiedzialne wiązania wodorowe lub oddziaływania typu CT (ang. *charge transfer*).

W naszym laboratorium zajmujemy się między innymi otrzymywaniem i badaniem adduktów kwasów sulfonowych (np.  $CF_3SO_3H$ ,  $CH_3SO_3H$ ,  $NH_2SO_3H$ ) z organicznymi zasadami (np. pirydyna, morfolina, piperydyna). Wiele z otrzymanych przez nas adduktów wykazuję interesujące, odwracalne przemiany fazowe powyżej temperatury pokojowej powiązane ze znacznymi zmianami struktury krystalicznej. W tej prezentacji pokażemy nasze wyniki dotyczące adduktu trifluorometanosulfonianu morfoliny ( $CF_3SO_3^{-*}H_2N^+C_4H_8O$ ).

Trifluorometanosulfonian morfoliny w temperaturze pokojowej krystalizuje w układzie trójskośnym, grupie przestrzennej *P*1, Z=2. Część asymetryczną tworzą dwie cząsteczki zasady połączone wiązaniami wodorowymi typu N-H···O z dwoma cząsteczkami kwasu ułożone na przemian na planie kwadratu.



Kryształ trifluorometanosulfonianu morfoliny ulega odwracalnej przemianie fazowej pierwszego rodzaju przy 71°C w trybie grzania. Temperatura topnienia związku wynosi 105°C.

W tej prezentacji zostaną przedstawione nasze wyniki badań kalorymetrycznych, strukturalnych i spektroskopowych nad tytułowym układem oraz sformułowane wnioski na temat charakteru i zmian strukturalnych zachodzących podczas przemiany fazowej.

### STRUKTURY KRYSTALICZNE NIESYMETRYCZNYCH 1-JODOPOLIYNÓW

### Bartłomiej Pigulski, Nurbey Gulia, Sławomir Szafert

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

1-halogenoalkiny cieszą się aktualnie dużym zainteresowaniem środowiska naukowego. Związki te mogą być wykorzystywane jako substraty w szeregu reakcji organicznych, prekursory metaloorganicznych związków kompleksowych [1] lub monomery w syntezie polimerów przewodzących [2]. Interesującą odmianą 1-haloalkinów są 1-halopoliyny tj. związki zawierające łańcuch poliynowy oraz co najmniej jedną grupę końcową w postaci atomu halogenu. Do tej pory jedynymi lepiej poznanymi 1-halopoliynami są związki o ogólnym wzorze IC<sub>2n</sub>I [3], które były wykorzystywane do otrzymywania polimerów przewodzących za pomocą topochemicznej polimeryzacji w krysztale [2] lub do iteracyjnej syntezy symetrycznych związków poliynowych[4].

1-halopoliyny są związkami mało zbadanymi za pomocą rentgenografii strukturalnej. Jedynymi tego typu układami opisanymi w literaturze są związki IC<sub>4</sub>I, IC<sub>6</sub>I oraz RC<sub>4</sub>Br [2,3,5]. Celem była synteza serii niesymetrycznych związków tego typu oraz zbadanie ich struktury w ciele stałym.

$$N = - Br \xrightarrow{} N = - (=)_n SiMe_3 \xrightarrow{} NIS, AgF = N = - (=)_n IIS, AgF$$

$$n = 2-4$$

$$n = 2-4$$

$$n = 2-4$$



Przeprowadzono syntezę serii związków 1-jodopoliynowych o różnej długości łańcucha węglowego, które posiadały grupę końcową w postaci benzonitrylu (Rysunek 1.). Udało się otrzymać monokryształy i wyznaczyć struktury w ciele stałym dla związków od butadiynu do oktatetraynu. Dodatkowo wyznaczono też strukturę krystaliczną oktatetraynowego substratu jednego ze związków jodopoliynowych.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/05/N/ST5/00665.

- [1] H.-F. Klein, B. Zettel, Chemische Berichte, 128 (1995) 343-350.
- [2] A. Sun, J. W. Lauher, N. S. Goroff, Science, **312** (2006) 1030-1034.
- [3] K. Gao, N. S. Goroff, J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 9320-9321.
- [4] R. C. DeCicco, A. Black, L. Li, N. S. Goroff, Eur. J. Org. Chem., 25 (2012) 4699-4704.
- [5] N. Hoheisel, S. Schrettl, R. Marty, T. K. Todorova, C. Corminboeuf, A. Sienkiewicz, R. Scopelliti, W. B. Schweizer, H. Frauenrath, *Nature Chemistry*, 5, (2013) 327–334.

# O ZANIKU STRUKTUROTWÓRCZEJ ROLI AMIDOWEGO WIĄZANIA WODOROWEGO

### Wioletta Bendzińska-Berus i Urszula Rychlewska

# Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań wiolabb@amu.edu.pl

W inżynierii krystalicznej ugrupowanie amidowe jest traktowane jako niezależny blok budulcowy tworzący możliwe do przewidzenia motywy supramolekularne. Przyjmuje się, że w przypadku nieobecności konkurencyjnych grup funkcyjnych zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych o podobnej mocy, utworzenie wiązań wodorowych z udziałem wyłacznie grup amidowych jest wysoce prawdopodobne. W studiach nad mechanizmem asocjacji cząsteczek generalizacja ta jest często z powodzeniem wykorzystywana [1]. W prezentowanym komunikacie wykażemy, że w strukturach krystalicznych związków zawierających ugrupowanie trytyloamidowe\* drugorzędowa grupa amidowa nie wykorzystuje jednego ze swoich atrybutów, a mianowicie komplementarności w wiazaniu wodorowym i nie tworzy amidowych wiazań wodorowych. Funkcja protonodonorowa ugrupowania NH jest wykorzystywana jedynie do utworzenia wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych z elektronami  $\pi$  pierścienia aromatycznego jako akceptorami, a funkcja protonoakceptorowa grupy karbonylowej jest wykorzystywana przez aromatyczne grupy C-H sąsiednich cząsteczek. Mamy więc do czynienia z sytuacją, w której w miejsce wiązania wodorowego z udziałem silnego donora i silnego akceptora pojawiają się wiązania, w których uczestnicza silny donor i słaby akceptor lub też słaby donor i silny akceptor. Stanowi to zaprzeczenie jednej z reguł podanych przez Margaret Etter [2]. Wiązania wodorowe z udziałem słabych donorów badź akceptorów posiadają znacznie mniejszą siłę napędową asocjacji, a co za tym idzie, nie mogą pełnić funkcji predykcyjnych. Niewatpliwie obserwowane zjawisko jest wynikiem występowania w cząsteczkach badanych związków grup funkcyjnych o dużej zawadzie przestrzennej. Z naszych obserwacji wynika, że w tej kategorii związków projektowanie i przewidywanie struktur krystalicznych powinno polegać na analizie sposobu asocjacji całych czasteczek, a nie tylko ich grup funkcyjnych.

Ze względu na to, że grupa trytylowa używana jest jako element budulcowy w projektowaniu maszyn molekularnych, przedstawiona zostanie analiza preferencji konformacyjnych tego ugrupowania oraz możliwości kontroli jego 'skrętności' (helikalności).

<sup>[1]</sup> J. Bernstein, M.C. Etter, L. Leiserowitz w *Structure correlation vol. 2*, edited by J. D. Dunitz and H.-B. Bürgi, (1994) 431.

<sup>[2]</sup> M. C. Etter, Acc. Chem. Res., 23 (1990) 120.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Badane związki zostały zsyntezowane w Zakładzie Stereochemii Organicznej na Wydziale Chemii UAM.

### THE SUBSTITUENT EFFECT IN THE DOUBLY-CHARGED BENZENE

### Małgorzata Domagała, Justyna Dominikowska, Marcin Palusiak

Department of Theoretical and Structural Chemistry, University of Łódź Pomorska 163/165, 90-236 Łódź

The substituent effect belongs to the one of the most important aspects of the general and the physical organic chemistry. Usually, it is considered as an effect associated with interaction between a specific chemical group (the substituent), possessing some given electron donating/withdrawing power, and the aromatic ring or other  $\pi$ -conjugated system. The interaction between the substituent and the substituted ring usually leads to important changes in various physical and chemical properties of the chemical compound. On the other hand, the substitution, although, it changes significantly e.g. reactivity of the given aromatic ring, leads to very limited changes in the degree of  $\pi$ -electron delocalization. For instance, the substitution of the benzene ring with -NO or -OH group results in reduction of  $\pi$ -electron delocalization of the benzene ring by less than 1% (as shown by HOMA index [1]). This is due to the fact, that benzene ring, as distinct from its nonaromatic counterparts [2,3] tends to keep its aromatic character, and thus, is relatively resistant for substituent effect.

Here, we present the results of the investigation on the substituent effect in doubly positively charged benzene derivatives. The benzene dication, being 4n Hückel system, seems to be much more sensitive for the substituent effect when compared with its neutral counterpart. The interaction of several various substituents, possessing different electron donating/withdrawing properties, and interacting via the substituent effect with mono- and disubstituted benzene dications in its singlet and triplet states will be discussed. The changes in  $\pi$ -electron structure of the systems under investigation will be assessed by means of Substituent Effect Stabilization Energy (SESE) parameter [4] and by the set of commonly used aromaticity indices.

- T.M. Krygowski, K. Ejsmont, B.T. Stępień, M.K. Cyrański, J. Poater, M. Solà, J. Org. Chem. 2004, 69, 6634-6640.
- [2] M.A. Dobrowolski, J. Kaniewski, T.M. Krygowski, M.K. Cyrański, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 2009, 74, 115-129.
- [3] T.M. Krygowski, M.A. Dobrowolski, M.K. Cyranski, W.P. Oziminski, P. Bultinck, *Comput. Theo. Chem.* 2012, 984, 36–42.
- [4] A. Pross, L. Random, R.W. Taft, J. Org. Chem. 1980, 45, 818-826.

# ANALIZA ODDZIAŁYWAŃ NIEKOWALENCYJNYCH W STRUKTURACH KRYSZTAŁÓW POCHODNYCH PIRAZOLIDYNY

### Małgorzata Domagała, Magda Tyczyńska, Marcin Palusiak

Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Uniwersytet Łódzki Pomorska 163/165, 90-236 Łódź

Pochodne pirazolidyny stanowią grupę związków, która jest intensywnie badana pod kątem zwiększenia możliwości zastosowania w medycynie, głównie jako inhibitorów katepsyny K w leczeniu osteoporozy [1].

W oparciu o wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej zbadano struktury krystaliczne trzech związków chemicznych reprezentujących pochodne pirazolidyny.







ester metylowy kwasu 1-(p-chlorofenylo)-2,4-dicyjanospiro[9[*H*]fluorenylo-9',5pirazolidynylo]-3-karboksylowego

2-(p-chlorofenylo)spiro[9[*H*]fluorenylo-9',3pirazolidynylo]-1,4dikarbonitryl

2-(p-chlorofenylo)spiro{9[*H*]fluorenylo-9',3-[2,3,5,6,9,10-heksahydro-1[*H*]indazolo]}karbonitryl

Analiza parametrów geometrycznych wykazała istnienie w strukturach badanych związków oddziaływań międzycząsteczkowych typu C – H...Cl, C – H...O, C – H...N oraz C – H... $\pi$ .

Otrzymane wyniki porównano z danymi znalezionymi w Krystalograficznej Bazie Danych (CSD). Porównanie parametrów geometrycznych wykazało różnice nie tylko w długościach wiązań i kątów walencyjnych ale również w tworzeniu się oddziaływań międzycząsteczkowych.

### Literatura

 D. Deaton, A. M. Hassell, R. B. McFadyen, A. B. Miller, L. R. Miller, L. M. Shewchuk, F. X. Tavares, D. H. Willard, L. L. Wright, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2005, 15, 1815 – 1819.

# STRUKTURY FENYLOWYCH POCHODNYCH KWASU HYDRAZYDODIKARBAZOWEGO O POTENCJALNYM DZIAŁANIU TUBERKULOSTATYCZNYM

Paulina Gacka<sup>a,b</sup>, Adam Truchlewski<sup>a,b</sup>, Małgorzata Szczesio<sup>b</sup>, Andrzej Olczak<sup>b</sup>, Marek L. Główka<sup>b</sup>

 <sup>a</sup> Koło Naukowe "TROTYL", Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź
 <sup>b</sup> Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Poszukiwanie nowych związków o działaniu tuberkulostatycznym stają się koniecznością wobec rosnącej lekooporności szczepów *Mycobacterium tuberculosis* na obecnie stosowane leki, o czym świadczy wzrost zachorowań na gruźlicę również w krajach wysoko rozwiniętych. W zespole profesora Henryka Foksa z Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego otrzymano wiele pochodnych 2-pirydynowych i 2-pirazynowych, których koplanarność pierścienia aromatycznego wynika z wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego między atomem azotu w pozycji *orto* pierścienia a atomem wodoru sąsiedniej grupy amidowej [1,2].



związek 1

związek 2

Obecnie wyznaczyliśmy metodą dyfrakcji promieni X strukturę 2 nowych typów związków różniących się podstawnikami pierścienia fenylowego, przy czym tylko w jednym z nich jest możliwość utworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, zapewniającego koplanarność układu. Wyniki badań ich struktur porównaliśmy ze strukturami istniejącymi w bazie CSD [3].

- [1] M. Szczesio, A. Olczak, K. Gobis, H. Foks, M. L. Glówka, Acta Cryst. C68 (2012) 099-0103.
- [2] M. Szczesio, A. Olczak, J. Golka, K. Gobis, H. Foks, M. L. Glówka, Acta Cryst. C67 (2011) o235-o240.
- [3] F. H. Allen, Acta Cryst. B58 (2002) 380-388.

### STRUKTURA KRYSTALICZNA 1,2-DI(6-BROMOPIRYDYN-2-YL)ETEN-1,2-DIOLU

### Marta Otręba, Miłosz Siczek, Tadeusz Lis

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

Przedstawiony 1,2-di(6-bromopirydyn-2-yl)eten-1,2-diol o wzorze  $C_{12}H_6Br_2$  N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> otrzymano w wyniku reakcji kondensacji pirydyn-2-karbaldehydu z 6-bromopirydyn-2-karbaldehydem [1]. W wyniku krystalizacji otrzymano dwa polimorfy o parametrach komórki elementarnej: a = 3.865(2), b = 13.170(6), c = 11.647(7) Å,  $\beta$  = 90.90(6)° dla (1) oraz a = 7.134(6), b = 4.029(4), c = 21.492(3) Å,  $\beta$  = 91.20(3)° dla (2). Dane dyfrakcyjne (1) zebrano w temperaturze 100 K, a (2) w 296 K.



Struktura molekularna 1,2-di(6-bromopirydyn-2-yl)eten-1,2-diolu.

W przedstawionych strukturach występuje wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe typu O-H···N, które powoduje ułożenie cząsteczki diolu w jednej płaszczyźnie. Ponadto obie struktury krystaliczne są stabilizowane przez oddziaływania halogenowe Br. Br. Odległości między atomami bromu wynoszą odpowiednio 3.5096(14) i 3.865(2) dla (1) oraz 3.639(3) Å dla (2). Typy oddziaływań halogenowych zostały scharakteryzowane przez Saha i innych [2], którzy zdefiniowali trzy rodzaje kontaktów X $\cdots$ X[gdzie X = atom halogenu]. W zależności od wartości katów C–X $\cdots$ X można wyróżnić oddziaływania typu "close packing", o geometrii typu L lub V. W (1) występują dwa typy oddziaływań halogenowych. Dla pierwszego kat  $C3-Br1 \cdot Br1^{1}$  (i = -x,-y+1,-z+2) ma wartość 169.18(10)°. Jest to oddziaływanie typu "close packing". Drugie z nich to oddziaływanie zbliżone do geometrii typu V, gdzie kąt C3-Br1…Bil<sup>ii</sup> (ii = x+1, y, z) ma wartość 73.71(10)°. Natomiast w (2) wartości katów C3–Br1···Btl<sup>i</sup> oraz C3-Br1···Bt<sup>ii</sup> (i = 0.5-x,-0.5+y,0.5-z, ii = 0.5-x,0.5+y,0.5-z) wskazuja na oddziaływania typu "close packing". Oddziaływania Br…Brłączą cząsteczki w motyw wstęgi biegnącej w kierunku [010] dla (1) oraz motyw zig-zag rozciągający się w kierunku [001] dla (2). Ponadto ze względu na oddziaływania halogenowe oraz oddziaływania stakingowe typu "offset" [2] cząsteczki dioli układają się w stosy rozciągnięte w kierunku [100] dla (1) i [010] dla (2).

- [1] F.R. Heirtzler, M. Neuburger, M. Zehnder, E.C. Constable., Liebigs Ann./Recueil, (1997), 297-301
- [2] B.K. Saha, A. Nagina, J.F. Nicoud, Cryst. Growth. Des., 6 (2006) 6
- [3] C. Janiak, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (2000), 3885-3896

# RELATIVE CONFIGURATION, ABSOLUTE CONFIGURATION AND ABSOLUTE STRUCTURE OF THREE ISOMERIC 8-BENZYL-2-[(4-BROMOPHENYL)(HYDROXY)METHYL]-8-AZABICYCLO[3.2.1]OCTAN-3-ONES

### <u>Krzysztof Brzezinski</u>, Ryszard Lazny, Aneta Nodzewska and Katarzyna Sidorowicz

Institute of Chemistry, University of Białystok, Hurtowa 1, 15-399 Białystok

Tropane (8-methyl-8-azabicyclo[3.2.1]octane) and nortropane (8-azabicyclo [3.2.1]octane) scaffolds can be found in numerous natural alkaloids, many of which demonstrate a range of biological activities. Diastereomerically and enantiomerically pure aldols of tropinone are key intermediates used in the stereoselective synthesis [1,2]. Possible approaches to obtaining nor derivatives have used synthetic equivalents of nortropinone, including triazene derivatives urethane derivatives and polymer-supported analogues [3]. However, the stereoselective syntheses of nortropinone aldols were not so effective.

In the present study we report crystal structures of three isomeric 8-benzyl-2-[(4bromophenyl)(hydroxy)methyl]-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-ones, the new N-benzylprotected derivatives of nortropinone (Fig.1) [4]. Compound (I), the  $(\pm)$ -exo,syn-(1RS,2SR,5SR,9SR) isomer, crystallizes in the hexagonal space group R-3, while compounds (II) [the (+)-exo,anti-(1R,2S,5S,9R) isomer] and (III) [the  $(\pm)$ -exo,anti-(1RS,2SR,5SR,9RS) isomer] crystallize in the orthorhombic space groups  $P2_12_12_1$  and  $Pna2_1$ , respectively. The absolute configuration was determined for enantiomerically pure (II). For the noncentrosymmetric crystal of (III), its absolute structure was established. In the crystal structures of (I) and (II), an intramolecular hydrogen bond is formed between the hydroxy group and the heterocyclic N atom. In the crystal structure of racemic (III), hydrogen-bonded chains of molecules are formed via intermolecular O—H<sup>...</sup>O interactions.



Rys. 1. Molecular structures of three isomeric N-benzyl-protected derivatives of nortropinone.

#### Literature

- [1] R. Lazny, M. Sienkiewicz, T. Olenski, Z. Urbanczyk, P. Kalicki, Tetrahedron, 69 (2012) 8236.
- [2] J.C. Lee, K. Lee, J.K. Cha, J. Org. Chem., 65 (2000) 4773.
- [3] R. Lazny, A. Nodzewska, M. Sienkiewicz, Lett. Org. Chem., 7 (2010) 21.
- [4] K. Brzezinski, R. Lazny, A. Nodzewska, K. Sidorowicz, Acta Cryst. C., 69 (2013) 303.

# THE SHAPE OF THE HALOGEN ATOM – ANISOTROPY OF ELECTRON DISTRIBUTION AND ITS DEPENDENCE ON BASIS SET AND METHOD USED

### Barbara Bankiewicz<sup>1</sup>, Marcin Palusiak<sup>2</sup>

 <sup>1</sup> Institute of Chemistry, University of Białystok, Hurtowa 1, 15-399 Białystok b.bankiewicz@uwb.edu.pl
 <sup>2</sup> Faculty of Chemistry, University of Łódź, Pomorska 163/165, 90-236 Łódź

A detailed statistical analysis of the data obtained in the CSD search (namely distances in contacts of X...N,O, X...H(N,O) and X...C and the information on spatial arrangement of interacting fragments) shows that the shape of halogen atom cannot be estimated merely on the basis of interatomic distances in crystals. Although originally the concept of anisotropic charge distribution around halogen nuclei was postulated on the basis of such an analysis. It occurs that the virtual shape of the halogen atom estimated in such a way strongly depends on the type of interacting center. Therefore, it was postulated that the shape of the halogen atom can be estimated for the unperturbed (due to intermolecular interactions) halogen atom [1].

Since intermolecular interactions are not a sufficient source of information about the anisotropy of halogen atom, an alternative way in which this physical property can be quantified, was proposed. The analysis of electron distribution was performed within the framework of QTAIM [2] for  $H_3C-X$  and  $F_3C-X$  (X=Cl,Br). Densities from DFT-B3LYP and MP2 methods and several different basis sets were investigated [3].



Fig. 1. The shape of the halogen atom determined directly on the basis of electron density distribution.

- [1] J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor, F. H. Allen, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 3108.
- [2] R. F. W. Bader, Atoms in Molecules. A Quantum Theory, Clarendon Press, 1994.
- [3] B. Bankiewicz, M. Palusiak, Struct. Chem. (2012), DOI: 10.1007/s11224-012-0157-1.

# DIMERS OF CARBOXYLIC DERIVATIVES OF PYRIDINE. STUDY IN TERMS OF HIRSHFELD SURFACES AND QTAIM – THEORETICAL ANALYSIS OF THE POTENTIAL MOLECULAR SYNTHONS

### Sławomir Wojtulewski and Barbara Bankiewicz

Institute of Chemistry, University of Bialystok, ul. Hurtowa 1, 15-399 Bialystok

Carboxylic derivatives of pyridine play a significant role in human organism. Pyridine-2-carboxylic acid (picolinic acid) and pyridine-3-carboxylic acid (nicotinic acid) are synthesized from tryptophan *via* kynurenine as key biosynthetic intermediate.[1] Picolinic acid is a biologically important ligand and it is also an active agent in some drugs. It forms complexes with elements such as chromium, zinc, manganese, copper, iron, and molybdenum. [2-4] Nicotinic acid is known as a vitamin B<sub>3</sub>. Nicotinamide adenine dinucleotide (NAD) and nicotinamide adenine dinucleotide phosphate (NADP) are involved in various dehydrogenase reactions in biological system.[5] The isonicotinic acid is the isomer of picolonic and nicotinic acid.

The X-ray diffraction data obtained for all three acids show that molecules are linked in infinite chains through the hydrogen bonds (HBs). In case of nicotinic and isonicotinic acids there are O-H...N(pyridine) and C-H...O type HB. The chains make parallel sheets.[6,7] For crystal structure of the picolinic acid we got slightly different picture. Molecules are in two tautomeric forms (neutral and zwitterion) caused by intermolecular proton transfer. A zigzag chain is formed by the O-H...O and N-H...N HBs.[8]

The aim of this study is to analyse the intermolecular interaction in pure dimers in terms of Hirshfeld surfaces and Bader's QTAIM. Due to the similarities in molecular structures we assumed possibility to found analogue non-covalent interactions in twocompound mixtures. For this mixed-dimers topological study were performed.



Fig 1. Dimer of nicotinic acid in terms of Hirshfeld surfaces and Bader's QTAIM.

- [1] Y. Chen, G.J. Guillemin, International Journal of Tryptophan Research 2009:2 1-19
- [2] R. Song, K.M. Kim, Y.S. Sohn, Inorg. Chim. Acta 292 (1999) 238.
- [3] H. Ding, L.K. Olson, J.A. Caruso, Spectrochim. Acta Part B 51(1996) 1801.
- [4] G.S. Morris, K.A. Guindry, M. Hegsted, D.L. Hasten, Nutr. Res. 15(1995) 1045.
- [5] J.F. Gregory III Vitamins O.R. Fennema (Ed.), Food chemistry, 3rd ed.Marcel Dekker, Inc., New York (1996).
- [6] Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. (1983), 39, 232.
- [7] Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. (1976), 32, 1925.
- [8] Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. (1998), 54, 9800049.

# ANALIZA SMUG ROZPRASZANIA DYFUZYJNEGO W KRYSZTAŁACH TRIS(BICYKLO[2.1.1]HEKSENO)BENZENU PRZY POMOCY PROGRAMU ZODS

<u>Dorota Komornicka</u><sup>1,2</sup>, Michał Chodkiewicz<sup>2,3</sup>, Jürg Hauser<sup>4</sup>, Thomas Weber<sup>5</sup>, Hans-Beat Bürgi<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup>Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Okólna 2, 50-422 Wrocław <sup>2</sup>Instytut Chemii Organicznej, Uniwersytet w Zurychu, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zurych, Szwajcaria

<sup>3</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Pasteura 1, 02-093 Warszawa <sup>4</sup>Wydział Chemii i Biochemii, Uniwersytet w Bernie, Freiestrasse 3, CH-3012 Berno, Szwajcaria

<sup>5</sup>Laboratorium Krystalografii, ETH, Wolfgang-Pauli-Str. 10, CH-8093 Zurych, Szwajcaria

Odstępstwa od średniej struktury krystalicznej są nieodłączną własnością prawie każdego kryształu. Biorąc pod uwagę duży wybór narzędzi do wyznaczania średniej struktury krystalicznej, tylko nieliczne programy pomagają w określaniu lokalnego porządku w kryształach. Bez informacji na jego temat całkowite zrozumienie właściwości materiałów jest trudne do osiągnięcia.

Pierwszym przykładem zastosowania nowo opracowanego programu komputerowego ZODS (*Zürich – Oak Ridge Disorder Simulation* [1]) jest analiza rozpraszania dyfuzyjnego w tris(bicyklo[2.1.1]hekseno)benzenie (1). Związek ten charakteryzuje się m. in. wyjątkowo dużymi zmianami długości wiązań w pierścieniu benzenowym [2]. Nasze zainteresowanie koncentruje się jednak na pochodzeniu smug rozpraszania dyfuzyjnego, które są równoległe do osi  $c^*$  oraz przechodzą przez refleksy z indeksami  $-h + k \neq 3n$ .



Rys. 1. A – rekonstrukcja płaszczyzny dyfrakcyjnej 0*kl* [6]; B – porównanie profili pochodzących z eksperymentu (linia oznaczona krzyżykami), obliczeń (linia oznaczona kółkami) oraz ich różnica (linia oznaczona kwadratami) dla smugi dyfuzyjnej 01*l*.

Cząsteczki 1 tworzą płaszczyzny, na których mogą znajdować się na jednej z trzech możliwych pozycji. W ten sposób jednorodnie obsadzone płaszczyzny układają się w nieuporządkowanych sekwencjach. Zostało przetestowanych kilka modeli z różnymi korelacjami pomiędzy płaszczyznami. Model uzyskany przy pomocy techniki Monte Carlo zawierający korelacje między płaszczyznami, zmianę nachylenia cząsteczek w stosunku do płaszczyzny warstw oraz ich przemieszczenie, wyjaśnia 90,5% zaobserwowanego rozproszenia dyfuzyjnego (R = 0,095). Parametry strukturalne oraz energetyczne uzyskano przy pomocy algorytmu ewolucyjnego [4,5]. Otrzymane rezultaty są porównywalne, ale jednocześnie bardziej szczegółowe, w stosunku do uzyskanych przy pomocy modelu analitycznego oraz modelu wzrostu kryształu [2,3].

- [1] M. Chodkiewicz, H. B. Bürgi, T. Weber, to be published.
- [2] H. B. Bürgi, K. K. Baldridge, K. Hardcastle, N. L. Frank, P. Gantzel, J. S. Siegel, J. Ziller, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 34 (1995) 1454.
- [3] H. B. Bürgi, M. Hostettler, H. Birkedal, D. Schwarzenbach, Z. Kristallogr., 220 (2005) 1066.
- [4] T. Weber, H.-B. Bürgi, Acta. Cryst. A, 58 (2002) 526.
- [5] D. Komornicka, J. Hauser, T. Weber, H. B. Bürgi, to be published.
- [6] H. Birkedal, H.-B. Bürgi, K. Komatsu, D. Schwarzenbach, J. Mol. Struct., 647 (2003) 233.

# ELEMENTARY GRAPH-SET DESCRIPTORS IN CRYSTAL STRUCTURE COMPARISON OF 2-METHYL-4-NITROANILINIUM SALTS

#### Marek Daszkiewicz

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

The 2-methyl-4-nitroanilinium salts are studied due to non-linear optical properties of 2-methyl-4-nitroaniline (2m4na) which are related to the non-centrosymmetric crystal structure studied both experimentally and theoretically [1,2]. A survey of the Cambridge Structural Database and literature revealed the only six crystal structures containing H2m4na<sup>+</sup> ion. All of these are centrosymmetric and the hydrogen bonding patterns are exclusively constructed by the  $-NH_3^+$  group and anion. Among these, isomorphic bromide and iodide salts were also reported. However, the crystal structure of the chloride has not been reported in literature.

Crystal structures of two polymorphs of  $[H2m4na]Cl(1\alpha,1\beta)$  and  $(H2m4na)_2$  SnCl<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O (2), are shown and comparison of these crystal structures with the bromide salt (3) reported earlier [3] is presented. In all the presented crystal structures, alternatively arranged cations and anions form chain and ring hydrogen bonding patterns. Interrelations among the elementary graph-set descriptors and descriptors of the hydrogen bonding patterns are presented.



Fig. 1. Construction of  $R_{3}^{2}(6)$  pattern in [H2m4na]Cl (1 $\alpha$ ).

Overall, the possible hydrogen bonding patterns constructed by H2m4na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> ions are connected with the interaction between  $-NH_3^+$  and Cl<sup>-</sup> species. Construction of the simple hydrogen bonding patterns is reflected in summation of the elementary graph-set descriptors  $G_{NH3} + G_{Cl} = G_{HB}$ , where  $G_{HB} = \{D(2); C(2); R^{1}_{2}(4); C^{1}_{2}(4)\}$ . Superposition of these graph-set descriptors gives descriptors of the complex hydrogen bonding patterns. Thus, the relations among the elementary graph-set descriptors and those of the simple and of the complex hydrogen bonding patterns were established for presented structures, for instance  $E^{0}_{2}(3)_{NH3} + E^{1}_{0}(1)_{Cl} + E^{0}_{1}(1)_{NH3} + E^{1}_{0}(1)_{Cl} = R^{1}_{2}(4) + D(2) = R^{2}_{3}(6)$  found in  $1\alpha$  (Fig. 1).

# A-46

Comparison of one-dimensional patterns found in 2 (chain of separate rings) and 1 $\alpha$ , 1 $\beta$ , 3 (ladder structure) showed that the difference between C<sup>2</sup><sub>2</sub>(6) and C<sup>1</sup><sub>2</sub>(4) chains gives E<sup>1</sup><sub>0</sub>(2) elementary graph-set descriptor which refers to the short two-atomic pathway Sn–Cl indicating significant similarity. The same result is obtained for the ring R<sup>2</sup><sub>1</sub>(4) and discrete pattern D(2) (Fig. 2). Thus, comparing the hydrogen bonding patterns the smaller difference between the graph-set descriptors is, the similarity is greater. Mathematical operations on the graph-set descriptors seems to be useful tool in crystal engineering [4].



Fig. 2. Hydrogen bonding patterns in (a) (H2m4na)<sub>2</sub>SnCl<sub>6</sub>•H<sub>2</sub>O (2) and (b) [H2m4na]Cl (1β).

- [1] B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch and J. L. Bernstein, J. Appl. Phys. 50 (1979) 2523.
- [2] U. Okwieka, K. Hołderna-Natkaniec, T. Misiaszek, W. Medycki, J. Baran, M. M. Szostak, J. Chem. Phys. 131 (2009) 144505.
- [3] A. Lemmerer and D. G. Billing, Acta Crystallogr. C, C62 (2006) 0271.
- [4] M. Daszkiewicz, Cryst. Growth Des. 13 (2013) 2277.

### **CRYSTAL STRUCTURE OF R<sub>3</sub>Co<sub>0.5</sub>GeS<sub>7</sub> (R = RARE EARTH)**

# Marek Daszkiewicz<sup>1</sup>, Yuliya Pashynska<sup>2</sup>, Oleg Marchuk<sup>3</sup> and Lubomir Gulay<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P. O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland <sup>2</sup>Department of Material Science, Lutsk National Technical University, L'vivska str. 75, 43018 Lutsk, Ukraine

<sup>3</sup>Department of Inorganic and Physical Chemistry, Eastern European National University, Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine <sup>4</sup>Department of Ecology and Protection of Environment, Eastern European National University, Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine

Designing of new functional materials with increasingly complex compositions has become a primary direction in modern science and technology. Complex rare-earthbased chalcogenides are interesting due to their specific thermal, electrical, magnetic and optical properties. Various chalcogenide materials have application in the field of infrared and nonlinear optics. Systematic investigation of complex chalcogenide systems is important way for searching of new materials with interesting properties [1].

In order to search new compounds the samples with the nominal compositions  $R_3Co_{0.5}GeS_7$  (R = rare earth metal) were prepared using high temperature synthesis. Small single crystals suitable for crystal structure investigations were selected from samples  $R_3Co_{0.5}GeS_7$  (R = Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm).  $R_3Co_{0.5}GeS_7$  crystallizes in non-centrosymmetric space group  $P6_3$ , which was checked with the PLATON program, and no additional symmetry elements were found [2]. The compositions of all single crystals were confirmed by EDX analysis (EDAX PV9800 microanalyzer).

The compounds  $R_3Co_{0.5}GeS_7$  crystallize with La<sub>3</sub>Mn<sub>0.5</sub>SiS<sub>7</sub> structure type (space group *P*6<sub>3</sub>, Pearson symbol *hP*23). Structurally these phases are members of the large family of the compounds with the general formula  $R_3MZX_7$  (space group *P*6<sub>3</sub>), where R – lanthanide element; M – 1 mono-valent element (for example, Cu or Ag), 1/2 of divalent element (for example, Mg or Mn) or 1/4 of four-valent element (Si, Ge, Sn); Z – Si, Ge, Sn and X – S, Se. All these compounds have similar structural motifs. The packing of the [RX<sub>8</sub>] trigonal prisms and of the [ZX<sub>4</sub>] tetrahedra is similar for all structures. The differences are only for the occupations of octahedra located along the *c* axes. All of these compounds can be divided into three groups (see Ref. [1]). The R<sub>3</sub>Co<sub>0.5</sub>GeS<sub>7</sub> compounds belong to the third group.

- L. D. Gulay, M. Daszkiewicz, Ternary and Quaternary Chalcogenides of Si, Ge, Sn, Pb, and In, Vol. 41, Ch. 250 (2011), [in] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Edited by: K. A. Gschneidner, Jr., J.-C. G. Bünzli and V. K. Pecharsky.
- [2] A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2007.

# STRUKTURA KRYSTALICZNA DWURDZENIOWEGO ZWIĄZKU MANGANU(II) [Mn2<sup>II</sup>(O2CCPh3)4(MeCN)2]·2(MeCN)·MePh

### Alicja Mikołajczyk, Józef Utko, Tadeusz Lis

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

Prezentowany bezwodny dwurdzeniowy związek manganu(II) powstał w wyniku reakcji chlorku manganu(II) z trifenylooctanem sodu. Reakcję prowadzono w mieszaninie acetonitryl/toluen, przy dwukrotnym nadmiarze Ph<sub>3</sub>CCOONa.

Kompleks krystalizuje w postaci bezbarwnych igieł, w układzie rombowym w typie grup przestrzennych *Pbca*. Dwurdzeniowy kompleks (Rysunek) zbudowany jest z dwóch atomów manganu na +2 stopniu utlenienia, o liczbach koordynacyjnych wynoszących 5 i 6 oraz o geometrii sfery koordynacyjnej przypominającej odpowiednio bipiramidę trygonalną dla atomu Mn1 oraz zniekształcony oktaedr dla atomu Mn2. Atomy manganu mostkowane są poprzez dwie reszty trifenylooctanowe oraz mostek tlenowy  $\eta^2 : \eta^1 : \mu_2$  pochodzący od ligandu trifenylooctanowego, koordynującego jednocześnie do atomu Mn2 w sposób bidentny.



Rysunek. Struktura krystaliczna [Mn2<sup>II</sup>(O2CCPh3)4(MeCN)2]·2(MeCN)·MePh. Elipsoidy drgań termicznych atomów ciężkich narysowano z 50% prawdopodobieństwem. Atomy węgla oznaczono jako punkty, atomy wodoru jako koła

#### Literatura

[1] CCDC 'Cambridge Crystallographic Data Center' ConQuest Version 1.15.

### CRYSTAL STRUCTURE OF TETRANUCLEAR MAGNESIUM(II) COMPLEX OF THE [Mg<sub>4</sub>(2-MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>] FORMULA

### Józef Utko, Monika K. Krawczyk, Tadeusz Lis

Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Joliot-Curie 14 St., 50-385 Wrocław

The structure of new crystalline tetranuclear magnesium(II) complex of the formula [Mg<sub>4</sub>(2-MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>] was determined. The cluster is a molecular complex, which comprises of four Mg atoms bridged by O atoms of the 2-methoxyethanolate ligand, where Mg and O atoms form the entity of distorted cubane-like (Mg- $\mu^3$ -O)<sub>4</sub> geometry (Figure). The six-coordination sphere of each magnesium atom is formed by O atoms of the MeO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> ions bonded in a mono- and bidentate modes as well as Cl atom. Such bidentately coordinated ligand is involved in the formation of five-membered ring adopting a *gauche* conformation. In the complex four ligands arranged in chelate rings and four ligands attached in a monodentate fashion are present. During the decreasing of temperature from 200 K to 100 K the transition phase in crystal was observed as a fivefold increase of the *b* constant value. The studied complex crystallizes in monoclinic system, in *P*2<sub>1</sub>/*c* spatial group. The lattice constants at 200 K are: *a* = 18.929(5), *b* = 11.136(3), *c* = 21.149(6) Å,  $\beta$  = 107.85(3)°, *V* = 4243.3(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4.



Figure. Molecular structure of  $[Mg_4(\mu_3,\eta^2-2-MeOCH_2CH_2O)_4(2-MeOCH_2CH_2O)_4Cl_4]$  complex. The H atoms were removed for clarity.

Praca częściowo finansowana z dotacji celowej MNiSW (2013) na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego.

# ZALEŻNOŚCI STRUKTURALNE WYSTĘPUJĄCE W ZWIĄZKACH KOMPLEKSOWYCH Z LIGANDAMI ALKOHOLANOWO-ETEROWYMI

### Lucjan Jerzykiewicz

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

W niniejszym komunikacje przedstawione zostaną wyniki badań strukturalnych związków kompleksowych metali grup głównych i pobocznych z chelatowymi ligandami alkoholanowo-eterowymi [1-4]. Cechą wspólną tych bidentnych ligandów jest to, że dwa centra donorowe (eterowe i alkoksylowe (aryloksylowe)) połączone są przez dwa atomy węgla [Rys. 1].



Rys. 1

Z analizy danych krystalograficznych omawianej grupy kompleksów wynika, że bardziej stabilnymi połączeniami koordynacyjnym są związki symetryczne. Są to układy o parzystej liczbie centrów metalicznych oraz takie, w których stosunek liczby atomów mostkujących do liczby centrów metalicznych osiąga maksymalną wartość. Dane strukturalne jednoznacznie wskazują na to, że decydujące znaczenie w tworzeniu się określonego typu struktury mają preferencje sfery koordynacyjnej jonów metali. Istotna rolę w tworzeniu się poszczególnych typów strukturalnych, oprócz preferencji geometrycznej sfery koordynacyjnej metalu odgrywają wewnątrz- i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe lub agostyczne oddziaływanie pomiędzy metalem, a atomem wegla. Kolejnym, ważnym czynnikiem wpływającym na typ otrzymanych związków kompleksowych jest budowa ligandów. Długość łańcuchów weglowych rozdzielających atomy donorowe oraz ich elastyczność w istotny sposób określa rodzaj otrzymanych związków. Ligandy zawierające dwa atomy wegla pomiędzy donorowymi atomami tlenu tworzą bardzo stabilne pięcioczłonowe pierścienie chelatowe. Zakres koordynacji grupy eterowej jest określony przez zawady przestrzenne podstawników znajdujących się na centrach metalicznych oraz właściwości zasadowe obojętnej zasady Lewisa jako donora. Również obecność dodatkowych niealkoksylowych ligandów takich jak tlen okso lub halogenek w istotny sposób determinuje budowe alkoksylowych związków kompleksowych.

Badania są finansowane przez NCN w ramach projektu N N204 152738.

- [1] L. B. Jerzykiewicz, J. Utko, Ł. John, M. Duczmal, P. Sobota Inorg. Chem., 46 (2007) 9024.
- [2] P. Sobota, J. Utko., Ł. John, L.B. Jerzykiewicz, A. Drag-Jarząbek Inorg. Chem., 47 (2008) 7939.
- [3] L.B. Jerzykiewicz, J. Utko, M. Duczmal, P. Sobota Dalton Trans., 2009, 5450-5452.
- [4] L.B. Jerzykiewicz, J. Utko, M. Duczmal, P. Starynowicz, P. Sobota Eur. J. Inorg. Chem., 2010, 4492.

# GEOMETRIE SZEŚCIORDZENIOWYCH OKSYDOKOMPLEKSÓW RENU: KLASTERU MOLEKULARNEGO I KATIONU KOMPLEKSOWEGO

### Marta S. Krawczyk, Monika K. Krawczyk, Miłosz Siczek, Tadeusz Lis

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

W ramach kontynuacji naszych badań nad nowej klasy klasterami renu o stechiometrii  $[\text{Re}_6(\mu-\text{O})_{12}\text{L}_6]^+$  (L = trzeciorzędowe aminy aromatyczne) [1,2], przeprowadziliśmy próby redukcji kationu kompleksowego  $[\text{Re}_6(\mu-\text{O})_{12}(3-\text{Mepy})_6]^+$  na drodze elektrochemicznej a później chemicznej. W wyniku reakcji soli  $[\text{Re}_6(\mu-\text{O})_{12}(3-\text{Mepy})_6]$ BPh<sub>4</sub> z wodzianem hydrazyny w acetonitrylu otrzymano nowy molekularny kompleks  $[\text{Re}_6(\mu-\text{O})_{12}(3-\text{Mepy})_6]$  o podobnej budowie do kationu.

Mimo podobieństw obydwu klasterów, pewne różnice występują w geometriach brył Re<sub>6</sub> (których krawędzie stanowią wiązania Re–Re). W kryształach obydwu kompleksów obserwowane są deformacje geometrii oktaedrycznej (grupa punktowa  $O_h$ ). W przypadku kationu można rozważać oktaedr wydłużony wzdłuż osi przechodzącej przez środki przeciwległych ścian. Natomiast w kompleksie molekularnym obserwowany jest inny rodzaj zniekształcenia bryły Re<sub>6</sub>, które można opisać jako spłaszczenie oktaedru wzdłuż jednej z jego przekątnych.



Rys. 1. Schemat kompleksu molekularnego  $[\text{Re}_6(\mu-\text{O})_{12}(3-\text{Mepy})_6]$  (a) i kationu w kompleksie  $[\text{Re}_6(\mu-\text{O})_{12}(3-\text{Mepy})_6]$ BPh<sub>4</sub> (b). Dla przejrzystości rysunku usunięto pierścienie aromatyczne.

Badania finansowane z grantu Narodowego Centrum Nauki (Grant NCN UMO-2011/03/N/ST5/04844)

- M. S. Krawczyk, M. K. Krawczyk, M. Siczek, T. Lis; 54 Konwersatorium Krystalograficzne, 5-7 VII 2012, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN; Materiały konferencyjne str. 76, A-21.
- [2] M. K. Krawczyk, M. S. Krawczyk, M. Siczek, T. Lis; 55 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inzynierów i Techników Przemysłu Chemicznego; Białystok, 16-20 IX 2012; Materiały Zjazdowe str. 78, SO2K10.

# STRUKTURA KRYSTALICZNA μ-OKSYDOBIS(PENTACHLORIDORENIANU)(4-) DIAMONOWEGO BIS(TRIETYLOMETYLOAMONIOWEGO)

### Miłosz Siczek, Tadeusz Lis

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

W dotychczasowych badaniach udowodniono [1], że możliwe jest otrzymanie dimerycznych kompleksów renu o stechiometrii  $M_4[Re_2OCl_{10}]$  (M = K<sup>+</sup> lub NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) w reakcji redukcji nadrenianów jodkami. Stwierdzono, że związki te w środowisku kwaśnym w obecności nadtlenku wodoru ulegają jednoelektronowemu utlenieniu, a w środowisku zasadowym ulegają powolnej hydrolizie. W ramach prowadzonych badań wykrystalizowano szereg soli anionu  $[Re_2OCl_{10}]^{4-}$  oraz  $[Re_2OCl_{10}]^{3-}$  zarówno z kationami organicznymi jak i nieorganicznymi.

Kryształy prezentowanego związku otrzymano przez zatężanie w strumieniu diazotu wodnego roztworu [NH<sub>4</sub>]<sub>4</sub>[Re<sub>2</sub>OCl<sub>10</sub>] z dodatkiem chlorowodorku trietylometyloamoniowego.

Anion kompleksowy zbudowany jest z dwóch oktaedrycznie otoczonych atomów renu połączonych liniowym mostkiem tlenowym. W skład każdego oktaedru wchodzi pięć atomów chloru oraz atom tlenu.

Zarówno geometria anionu jak i odległości Re-Cl i Re-O zbliżone są do wartości literaturowych [2,3]. Podobnie jak w poprzednio prezentowanych strukturach [4] również tu obserwuje się wyraźne wydłużenie wiązania Re-Cl (2.4264(6) Å) znajdującego w się w pozycji *trans* do mostka tlenowego. Długość wiązania Re-O wynosi 1.8441(4) Å i jest wyraźnie dłuższa od analogicznej długości w anionie  $[Re_2OCl_{10}]^{3-}$ .

Stabilizacja struktury krystalicznej realizowana jest przez sieć wiązań wodorowych typu N-H…Cl oraz C-H…Cl



- [1] M. Siczek, T. Lis, 55 Zjazd PTChem (2012) Materiały zjazdowe, Białystok
- [2] T. Lis, B. Jeżowska-Trzebiatowska, Acta Cryst. (1975). B31, 1594-1597
- [3] T. Lis, T. Głowiak, B. Jeżowska-Trzebiatowska, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. (1975) 23,739
- [4] M. Siczek, T. Lis, 54 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław
# STRUKTURA KRYSTALICZNA [Mn4<sup>II</sup>Mn6<sup>III</sup>Cl4(CH3OCH2CH2O)12O4][Mn3<sup>II</sup>Ti<sup>IV</sup>Cl6(CH3OCH2CH2O)6]

## Maria Sobocińska, Józef Utko, Tadeusz Lis

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

W wyniku reakcji zachodzącej między TiCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub> a manganem metalicznym w 2-metoksyetanolu powstał nowy związek chemiczny o wzorze [Mn<sub>4</sub><sup>II</sup>Mn<sub>6</sub><sup>III</sup>Cl<sub>4</sub> (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>O<sub>4</sub>][Mn<sub>3</sub><sup>II</sup>Ti<sup>IV</sup>Cl<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>].

Związek krystalizuje w układzie rombowym, w typie grup przestrzennych *Pnna*. Parametry komórki elementarnej: a=16.663(4), b=29.668(4), c=20.507(4) Å, Z=4, T=270K. Dwudodatni kation zawiera rdzeń utworzony z 10 atomów manganu połączonych mostkowymi atomami tlenu  $\mu_4$ -O<sup>2-</sup> (Rys. 1). Sześć atomów Mn(III) zajmuje pozycje, które wyznaczają naroża oktaedru. Na jego czterech ścianach umieszczone są mostkowe atomy tlenu (Rys. 2), które łączą się z czterema atomami Mn(II) wyznaczającymi naroża tetraedru. Dzięki temu oktaedr zbudowany z atomów Mn(III) wpisany jest w tetraedr zbudowany z atomów Mn(II). Atomy manganu różniące się stopniami utlenienia posiadają inne otoczenie koordynacyjne. Cztery mostkowe atomy chloru  $\mu_3$ -Cl<sup>-</sup> koordynują do trzech atomów Mn(III). Mn1 i Mn2 znajdują się w pozycji szczególnej – na osi dwukrotnej. W dwuujemnym anionie trzy atomy Mn(II) są połączone z centralnym atomem Ti(IV) poprzez atomy tlenu pochodzące od cząsteczek ligandów 2-metoksyetanolanowych. Sfera koordynacyjna tytanu ma geometrię zdeformowanego oktaedru. Przez atom Ti oraz Mn7 przechodzi dwukrotna oś symetrii.

Prezentowaną strukturę można porównać do struktury  $[Mn_6^{II}Mn_4^{III}O_4 (TBOC[3])_4Cl_4(dmf)_3]\cdot 3.3H_2O\cdot 1.5dmf (dmf–N,N-dimetyloformamid, TBOC[3] – p-$ <sup>t</sup>Bu-homooksokaliks[3]aren) [1]. Ich cechą wspólną jest obecność klastera o rdzeniuzbudowanym z dziesięciu atomów manganu połączonych mostkowymi atomami tlenu $<math>\mu_4$ -O<sup>2-</sup> oraz chloru  $\mu_3$ -Cl<sup>-</sup>, jednakże inne są stopnie utlenienia dwóch atomów manganu, a także odmienne są liczby koordynacyjne Mn(II) i Mn(III) w obu związkach.



Rys. 1. Rdzeń utworzony z 10 atomów manganu wraz z mostkowymi atomami tlenu  $\mu_4$ -O<sup>2-</sup>.

Rys. 2. Atomy Mn(III) wraz z mostkowymi atomami tlenu  $\mu_4$ -O<sup>2-</sup> i chloru  $\mu_3$ -O<sup>-</sup>.

#### Literatura

[1] S.M.Taylor, R.D.McIntosh, J.Rezé, S.J.Dalgarno, E.K.Brechin, Chem. Commun., 2012, 48, 9263.

## STRUKTURY WYBRANYCH TIOSIARCZANÓW AMONIOWYCH

### Agnieszka Dabrowska, Jarosław Chojnacki

Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

Przedmiotem badań były sole anionu tiosiarczanowego z kationem organicznym – protonowaną aminą pierwszorzędową o wzorze ogólnym (RNH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub diaminą o wzorze ogólnym H<sub>3</sub>NR'NH<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gdzie R i R' oznaczają grupę węglowodorową. Tiosiarczany amoniowe otrzymywane były w reakcji tiosiarczanu amonu z odpowiednią aminą na zasadzie wymiany kationu NH<sub>4</sub><sup>+</sup> na organiczny kation amoniowy [1]. Tiosiarczan bis(cykloheksyloamoniowy) (1) oraz dwuwodny tiosiarczan bis(*tert*-butyloamoniowy) (2) uzyskano prowadząc syntezę z roztworów wodnych, natomiast bis(tiosiarczan) 1,6–heksanodiamoniowo – diamonowy (3) otrzymano na drodze mechanosyntezy.

Struktury otrzymanych tiosiarczanów amoniowych wyznaczono przy pomocy rentgenowskiej analizy monokryształów. Otrzymane struktury wykazują pewne podobieństwo do wcześniej opublikowanych tiosiarczanów amoniowych [2]. Szczególnie interesujące są układy wiązań wodorowych N—H…O oraz N—H…S występujące w kryształach. Wiązania wodorowe powodują tworzenie się warstw – polarnych, obejmujących aniony tiosiarczanowe połączone z kationami amoniowymi, oraz niepolarnych stref reszt węglowodorowych (Rys.1). Ponadto występuje szereg mniejszych motywów stabilizowanych wiązaniami wodorowymi obejmujących kilka cząsteczek związku. Stwierdzono występowanie w strukturach tiosiarczanów amoniowych zarówno związków bezwodnych jak i ich hydratów.



Rysunek 1. Sieć wiązań wodorowych w kryształach dihydratu tiosiarczanu bis(*tert*-butyloamoniowyego) (2).

- [1] B. R. Srinivasan, A. R. Naik, S. Dhuri, Ch. Näther, W. Bensch, J. Chem. Sci. 123(1) (2011) 55
- [2] A. Okuniewski, J. Chojnacki, K. Baranowska, B. Becker, Acta Cryst. C69 (2013) 195

## STRUKTURA DIHYDRATU ZOLENDRONIANU BISAMONU

### Małgorzata Sikorska, Jarosław Chojnacki

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, G. Narutowicza 11/12, PL-80233 Gdańsk, Polska Email: jaroslaw.chojnacki@pg.gda.pl; malgorzata\_sikorska@interia.eu.

Bisfosfoniany są przedmiotem intensywnych badań, przede wszystkim ze względu na ich zastosowanie w medycynie jako inhibitory resorpcji kości. Kwas 2-(1-imidazol)-1-hydroksy-1, 1'-etylidenodifosforowy, znany jako kwas zoledronowy, jest traktowany jako trzecia generacja leków do leczenia osteoporozy. Z uwagi na swoją strukturę, imidazolilo—CH<sub>2</sub>—C(OH){O=P(OH)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>, kwas ten może być deprotonowany na wszystkich czterech grupach P—OH i protonowany przy atomie N imidazolowym. Rodzaj powstałego jonu powinien nie tylko wpływać na sposób koordynacji i oddziaływania międzycząsteczkowe, ale także na rozpuszczalność produktu w wodzie, która może wpłynąć na biodostępność.

Zobojętnienie kwasu 2-(1-imidazol)-1-hydroksy-1, 1'-etylidenodifosforowego nadmiarem amoniaku daje dihydrat zolendronianu bisamonu,  $\{C_5H_8N_2O_7P_2^{2^2}, 2(H_4N^+), 2(H_2O)\}$ .Produkt jest łatwo rozpuszczalny w wodzie i tworzy monokryształy, które zostały poddane strukturalnej analizie rentgenowskiej.



Rysunek 1. Schemat numeracji atomów w części niezależnej  $C_5H_{20}N_4O_9P_2$ . Niektóre wiązania wodorowe.występujące w ciele stałym, zostały pominięte.

Anion zoledronowy został obdarzony podwójnym ładunkiem ujemnym przez deprotonowanie trzech grup P–OH oraz protonowanie atomu azotu w pierścieniu imidazolowym. Struktura jest stabilizowana przez rozbudowaną sieć wiązań wodorowych N–H···O and O–H···O przebiegających w płaszczyźnie (002) kryształu. Pierścień imidazolu uczestniczy w odziaływaniu  $\pi$ - $\pi$  ze swoimi odpowiednikami symetrycznymi, będącymi odbiciami przez centra inwersji położone w punktach (1 0 0) i (1 ½ 0), z odległościami między centroidami (Cg–Cg) odpowiednio 3.819 (2) i 3.881 (2) Å.



Rysunek 2. Warstwy wiązań wodorowych w płaszczyźnie (002) i oddziaływanie π–π występujące w płaszczyźnie (001) w krysztale dihydratu zoledronianu bisamonu.

Związek krystalizuje w układzie trójskośnym, P-1 (a = 6.8415 (4) Å, b = 7.5070 (5) Å, c = 13.9398 (10) Å,  $\alpha$  = 81.735 (6)°,  $\beta$  = 82.922 (5)°,  $\gamma$  = 82.780 (5)°, R1 = 0.0481 [I>2 $\sigma$ (I)] ).

Analiza elementarna CHNS, oznaczono (wyliczona dla  $C_5H_{20}N_4O_9P_2$ ): C 17.73% (17.55), H 5.75%(5.89), N 16.01%(16.37), S 0%(0).

#### Podziękowania

Autorzy dziękują firmie Polpharma SA (Starogard Gdański) za udostępnienie próbki monohydratu kwasu 2-(1-imidazol)-1-hydroksy-1, 1'-etylidenodifosforowego (monohydrat kwasu zoledronowego).

### Literatura

[1] Russell, R. G. G. (2011). Bone 49, 2–19

# BADANIA STRUKTURALNE ZWIĄZKÓW KADMU Z SYMETRYCZNYMI AMINAMI

# Anna Szymańska<sup>1</sup>, Marta Grzesiak-Nowak<sup>1</sup>, Wiesław Łasocha<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, Niezapominajek 8, 30-239 Kraków
<sup>2</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Ingardena 3, 30-060 Kraków

Zsyntezowano i poddano badaniom strukturalnym grupę nowych związków o wzorze ogólnym  $CdX_2R_2$ , gdzie X – Br, Cl lub I, a R to amina alifatyczna lub aromatyczna. W zależności od typu atomu centralnego oraz anionu X (Cl, Br, I), możliwe jest uzyskanie struktur o różnej budowie przestrzennej, w tym: izolowane molekuły podobne do cis-platyny, izolowane łańcuchy polimerowe, łańcuchy polimerowe sieciujące się w warstwy (nie zawsze płaskie o jednakowej grubości), trójwymiarowe struktury. Pomiary dyfrakcyjne wykonane przy użyciu promieniowania synchrotronowego na synchrotronie Petra III umożliwiły poprawne rozwiązanie struktur przy użyciu danych proszkowych. W Tabeli 1 zebrano parametry sieciowe sześciu nowych kompleksów kadmowych, na Rys. 1 przedstawiono upakowanie molekuł w związku kompleksowym  $CdCl_2(NH_2C_4H_8NH_2)_2$ .

Substraty	Wzór sumaryczny	Parametry sieciowe [Å, °]		
CdCl <sub>2</sub> + 1,4-diaminobutan	CdCl <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	P2/m, V: 216.516 [Å <sup>3</sup> ], Z: 1 a: 9.4513(5), b: 4.0871(2), c: 5.6577(3), β: 97.820(5)		
CdBr <sub>2</sub> + 1,4-diaminobutan	$CdBr_2(NH_2C_4H_8NH_2)_2$	P 2/m, V: 235.146 [Å <sup>3</sup> ], Z: 1 a: 9.5036(3), b: 4.21815(10), c: 5.94251(18), β: 99.216(2)		
CdCl <sub>2</sub> + 1,6-diaminoheksan	$CdCl_2(NH_2C_6H_{12}NH_2)_2$	P2/m, V: 271.805 [Å <sup>3</sup> ], Z: 1 a: 11.7960(7), b: 4.1043(5), c: 5.6185(5), β: 92.254(8)		
CdBr <sub>2</sub> + 1,6-diaminoheksan	$CdBr_2(NH_2C_6H_{12}NH_2)_2$	P 2/m, V: 294.68 [Å <sup>3</sup> ], Z: 1 a: 11.8284(17), b: 4.2259(7), c: 5.9062(7), β: 93.48(1)		
CdCl <sub>2</sub> + 1,4-fenylenodiamina	CdCl <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	C 2/c, V: 839.13 [Å <sup>3</sup> ], Z: 4 a: 6.6928(11), b: 20.0124(28), c: 6.658(9), β: 109.78(1)		
CdI <sub>2</sub> + 1,4-fenylenodiamina	$CdI_2(NH_2C_6H_4NH_2)_2$	C 2/c, V: 1029.72 [Å <sup>3</sup> ], Z: 4 a: 17.3162(17), b: 4.4993(5), c: 14.7749(13), β: 116.565(8)		

Tabela 1. Dane krystalograficzne badanych związków.



Rys. 1 Upakowanie molekuł wzdłuż osi b i c (Cd - żółty, Cl - zielony, N - niebieski, C - czarny).

Prowadzone w chwili obecnej badania mają na celu wyznaczenie najważniejszych parametrów określających typ struktury, topologię i wymiarowość połączeń. Struktury krystaliczne rozwiązano przy użyciu programu EXPO2011 [1], a uściślono przy użyciu metody Rietvelda stosując pakiet JANA2006 [2].

#### Podziękowania:

Badania finansowane ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego, program Operacyjnego Kapitał Ludzki (POKL.04.0101-00-434/08-00) oraz "European Regional Development Fund" w ramach "Polish Innovation Economy Operational Program (POIG.02.01.00-12-023/08)".

- [1] A. Altomare, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni & R. Rizzi, J. Appl. Cryst. 42 (2009), 1197-1202.
- [2] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, Institute of Physics, Academy o Sciences of Czech Republic, Praha, ver. 12/07/2011.

## KOMPLEKSY Fe(III) i Mn(III) – ANALOGI CENTRUM KATALITYCZNEGO DIOKSYGENAZY KATECHOLOWEJ

## Agnieszka Błaszczak, Magdalena Welke, Andrzej Wojtczak

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

Kompleksy Fe(III) z wielokleszczowymi ligandami są badane jako strukturalne odpowiedniki centrum katalitycznego dioksygenazy katecholowej. Mechanizm działania dioksygenazy obejmuje zmianę geometrii sfery koordynacyjnej Fe(III) z bipiramidy trygonalnej na oktaedryczną.

Zbadano serię kompleksów zawierających aniony [Fe(NEX)(TBC)]<sup>-</sup> oraz [Mn(NEX)(TBC)]<sup>-</sup> gdzie NEX to czterokleszczowe N2O2-donorowe ligandy aminofenolanowe. Badane kompleksy Fe zawierają ligandy z R1=R2=Cl; Br; Me [1], dla kompleksów Mn R1=R2=Cl; Br. Analogiem substratu jest dwukleszczowo wiązany tetrabromokatechol (TBC). We wszystkich badanych kompleksach stwierdzono oktaedryczną geometrię sfery koordynacyjnej. Grupy fenolanowe ligandów NEX zajmują pozycje *cis*, analogiczne do budowy centrum 1,2-dioksygenazy katecholowej. Analiza wykazała istotne różnice długości wiązań M<sup>3+</sup>-O tworzonych przez NEX, co odpowiada geometrii centrum katalitycznego dioksygenazy katecholowej i jest zgodne z rolą przypisywaną Tyr447 (1YKK) [2]. Tetrabromokatecholan TBC tworzy wiązania M<sup>3+</sup>-O o różnej długości, analogicznie do proponowanej struktury stanu pośredniego dla dioksygenazy w kompleksie z 3,4-dihydroxybenzoesanem (PCA) (1YKL) [2].



R1=R2: Br, Cl, Me



M<sup>3+</sup>: Fe, Mn

- [1] T. Karimpour, E. Safaei, A. Wojtczak, Z. Jagličić, Inorg. Chim. Acta (2013) przyjęte do druku
- [2] M.P. Valley, C.K. Brown, D.L. Burk, M.W. Vetting, D.H. Ohlendorf, J.D. Lipscomb, *Biochemistry*, 44 (2005) 11024-11039.

# BADANIA KRYSTALOCHEMICZNE ZWIĄZKÓW KWASÓW DIKARBOKSYLOWYCH Z BAREM I STRONTEM

# M. Grzesiak-Nowak<sup>1</sup>, W. Łasocha<sup>1,2</sup>, W. Nitek<sup>2</sup>, A. Rafalska-Łasocha<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instytut Katalizy I Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, ul Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska <sup>2</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków, Polska

Związki typu MOF (Metal-Organic Framework) to układy, w których metale, bądź klastry metali połączone poprzez ligandy organiczne tworzą trójwymiarowe sieci [1]. Wzrost zainteresowania tego rodzaju związkami wynika z potencjalnych możliwości ich zastosowania jako zasobniki gazów, katalizatory, czy materiały luminescencyjne [2].

W trakcie prowadzonych badań podjęto próbę otrzymania grupy nowych związków tworzonych przez alifatyczne kwasy dikarboksylowe z metalami pierwszej i drugiej grupy układu okresowego. Wśród otrzymanych związków, najliczniejszą grupę stanowią sole baru oraz strontu. Struktury związków otrzymano na podstawie badań dyfrakcji monokryształów oraz proszków. W przypadku danych uzyskanych metodą dyfrakcji proszkowej, wskaźnikowanie obrazów dyfrakcyjnych wykonano za pomocą programu PROSZKI [3], rozwiązanie struktury przeprowadzono metodą globalnej optymalizacji przy użyciu programu FOX [4]. Do udokładnienia struktur metodą Rietvelda wykorzystano program Jana2006 [5].

Otrzymane grupy związków wykazują wiele podobieństw, jednocześnie widoczne są istotne różnice. Grupa związków baru to 6 soli tworzonych przez alifatyczne kwasy dikarboksylowe o ogólnym wzorze  $C_nH_{2n}(COOH)_2$ , gdzie n=3-7,10. Sole baru krystalizują w różnych układach krystalograficznych od trójskośnego po tetragonalny. Wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu węglowym kwasu dikarboksylowego, zaobserwować można wzrost symetrii układu oraz spadek stopnia uwodnienia otrzymanego związku. W przypadku kwasów dłuższych (n  $\ge$  6) obserwuje się tworzenie soli kwaśnych, w których na atom metalu przypadają dwie cząsteczki kwasu. Otrzymane sole tworzą układy warstwowe bądź trójwymiarowe sieci [6].

Badane związki strontu z kwasami dikarboksylowymi tworzą również grupę 6 soli, w której układy o najwyższej symetrii krystalizują w układzie rombowym. Sole strontu w większości przypadków przypominają odpowiadające im związki baru, wyjątkiem są sole z kwasami glutarowym i suberynowym. Związek kwasu glutarowego ze strontem krystalizuje w układzie trójskośnym, podczas gdy odpowiadająca mu sól barowa w układzie rombowym. Oba związki tworzą układ izolowanych warstw zbudowanych z wielościanów koordynacyjnych metalu o wspólnych krawędziach, połączonych łańcuchami kwasu glutarowego. W przypadku związków otrzymanych z kwasem suberynowym, sól strontu jest trójskośna, związek baru krystalizuje natomiast w układzie tetragonalnym. Strukturalnie sole te istotnie się różnią, ponieważ związek baru zbudowany jest z warstwy izolowanych wielościanów koordynacyjnych mostkowanych przez cząsteczki kwasu dikarboksylowego (Rys. 1), podczas gdy sól strontowa tworzy warstwy wielościanów o wspólnych krawędziach, połączone łańcuchami kwasu (Rys. 2.). Związki strontu (z wyjątkiem soli kwasu suberynowego), podobnie jak w przypadku soli barowych, wykazują tendencję do krystalizacji w układach o wyższej symetrii wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu kwasu dikarboksylowego [7].

Prezentowane grupy związków wykazują duże zróżnicowanie strukturalne od materiałów warstwowych po układy trójwymiarowe. Uzyskane wyniki mają istotne znaczenie dla planowania syntez nowych związków tworzonych na bazie centrów metalicznych i łączników dikarboksylowych.



Rys. 1. Struktura związku baru z kwasem suberynowym w reprezentacji wielościanowej. A – widok wzdłuż kierunku osi *a*, B – widok wzdłuż kierunku osi *c*.



Rys. 2. Struktura związku strontu z kwasem suberynowym w reprezentacji wielościanowej. A – widok wzdłuż kierunku osi *a*, B – widok wzdłuż osi *b*.

#### Podziękowania

Badania finansowane ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki (POKL.04.0101-00-434/08-00) oraz "European Regional Development Fund" w ramach "Polish Innovation Economy Operational Program (POIG.02.01.00-12-023/08)"

- [1] Janiak Ch., Dalton Trans., (2003), 2781-2804
- [2] Mueller U., Schubert M., Teich F., Puetter H., Schierle-Arndt K. and Pastre J., J. Mater. Chem., 16, (2006), 626–636
- [3] W. Łasocha and K. Lewiński, J. Appl. Cryst., (1994), 27, 437–438
- [4] V. Favre-Nicolin and R. Cerny, J. Appl. Cryst., (2002), 35, 734-743
- [5] V. Petricek, M. Dusek, and L. Palatinus, (2006). Jana2006, The crystallographic computing system. Institute of Physics, Prague, Czech Republic
- [6] Grzesiak M., Łasocha W., Nitek W., Rafalska-Łasocha A., Z. Krist. 9, (2012), 629
- [7] Grzesiak-Nowak M., Łasocha W., Nitek W., Rafalska-Łasocha A., Z. Krist. (2013) submitted

## CRYSTAL STRUCTURE OF SILVER(I) DIETHYLDITHIOCARBAMATE

## Szymon Sobczak, Damian Paliwoda, Andrzej Katrusiak

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-614 Poznań

Metal-metal interactions belongs to the less strong and most unusual type of intermolecular short contacts, especially in gold(I) [1] and silver(I) [2] complexes. The "argentophilicity" describes the short silver-silver interactions, where the distance between two metal centers is lower than the sum of van der Waals radii. Moreover, these structural motif can be employed in crystal engineering and variety of chemical architectures, such as clusters or polymers, can be obtained.

In our work we have focused our attention on synthesis and crystal structure of simple silver(I) complexes with S-donor dithiocarbamate ligands.

Silver(I) diethyldithiocarbamate was obtained in the reaction of sodium diethyldithiocarbamate with silver(I) nitrate. A single, monoclinic crystal of silver(I) complex was grown in methanol solution. Interestingly, the dithiocarbamate ligands can be classified as intra-molecule tetradentate and coordinate to the metal centers. In the molecular arrangement a motif of argentophilic interactions can be observed between two silver(I) cations. The structural details will be presented.

#### References

[1] F. Baril-Robert, M. A. Radtke, C. Reber, J.Phys. Chem., 116 (2011) 2192.

[2] H. Yamaguchi, A. Kido, T. Uechi, K. Yasukouchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49 (1976) 1271.

## CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF HYDROGEN BONDED PYRAZINIUM TETRACHLOROAURATE

### Paulina Wawrzyniak, Damian Paliwoda and Andrzej Katrusiak

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University Umultowska 89b, 61-614 Poznań

Crystals with homoconjugated NH<sup>+</sup>···N bonds are promising materials sought for ferroelectric and relaxor applications. Several NH<sup>+</sup>···N bonded materials based on diazabicyclo-[2.2.2]octane, 4,4'-bipyridine and pyrazine monosalts with mineral acids were described recently with regard to their unusual ferroelectric properties [1-3]. Therfore other, new materials with ferroelectric properties are still widely investigated.

We have focused our attention on the synthesis and structure-property relations of novel functional materials based on pyrazinium tetrachloroaurates. The monosalt of protonated pyrazinium tetrachloroaurate ( $pyzH^+AuCl_4^-$ ) was obtained in the reaction of equimolar solution of pyrazine and tetrachloroauric acid. It forms tetragonal crystals, space group  $P4_2/ncm$ . All protons involved in the hydrogen-bond network are located on the special positions of a two-fold axis, and each proton is disordered at two sites.

The molecular and crystal structure of pyrazinium tetrachloroaurate will be discussed during the poster session.



Fig. 1. Hydrogen bonds network of pyrazinium tetrachloroaurate.

*This study was supported by the TEAM Programme of the Foundation for Polish Science, TEAM 2009- 4/6.* 







- [1] A. Olejniczak, A. Katrusiak, Cryst. Growth Des. 11 (2011) 2250.
- [2] A. Olejniczak, M. Anioła, M. Szafrański, A. Budzianowski, A. Katrusiak, Cryst. Growth Des. (2013) doi: 10.1021/cg400276c.
- [3] A. Katrusiak, M. Szafranski, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 15775.

## CRYSTAL STRUCTURE OF COPPER(II) PIVALATE WITH 2-METHYLIMIDAZOLE CO-LIGAND

## Sylwia Godlewska\*, Katarzyna Baranowska and Anna Dołęga

<sup>a</sup> Department of Inorganic Chemistry, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, \*e-mail: s-godlewska@wp.pl

In our search for appropriate precursor compounds that can be utilized in the synthesis of biomimetic models of copper proteins we obtained heteroleptic copper(II) pivalates with imidazole co-ligands. Copper(II) pivalates are often polynuclear complexes exhibiting bridging carboxylate mode [1-4].

The title compound crystallized as turquoise plates from the methanolic solution of copper(II) pivalate and 2-methyl imidazole. The molecular structure of  $[Cu_2(Me_3CCOO)_4(2-MetIm)_2]$  is presented in Fig. 1. Each copper ion in the binuclear complex is coordinated with one 2-methylimidazole and four O-donor atoms from the pivalato ligands.

The distance between copper atoms is approximately 2.690 Å. Complexes form linear chains where molecules are connected with intermolecular NH---O hydrogen bonds.



Fig 1. Molecular structure of [Cu<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>CCOO)<sub>2</sub>(2-MetIm)<sub>2</sub>].

- [1] J.-H. Zhou, R.-M. Cheng, Y. Song, Y.-Z. Li, Z. Yu, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, X.-Z. You, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 8011.
- [2] I. Fomina, Z. Dobrokhotova, G. Aleksandrov, A. Bogomyakov, M. Fedin, A. Dolganov, T. Magdesieva, V. Novotortsev, I. Eremenko, *Polyhedron* 29 (2010) 1734.
- [3] G. Blewett, C. Esterhuysen, M.W. Bredenkamp, K.R. Koch, Acta Cryst. E62 (2006) m420.
- [4] M.Mikuriya, H.Azuma, R.Nukada, M.Handa, Chem. Lett. (1999) 57.
- [5] J.-H. Zhou, Z. Liu, Y.-Z. Li, Y. Song, X.-T. Chen, X.-Z. You, J. Coord. Chem. 59 (2006) 147.

# COBALT(II) AND COBALT(III) COMPLEXES OF 2,3,5,6-TETRA-(2-PYRIDYL)PYRAZINE – SYNTHESES, X-RAY STUDIES AND SPECTROSCOPIC CHRACTERIZATION

### Joanna Palion-Gazda, Barbara Machura

## Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna St., 40-006 Katowice

The design of complexes incoporating suitable, multidentate ligands, which have the ability to connect metal centers has attracted considerable research interest in recent years. 2,3,5,6-tetra-(2-pyridyl)pyrazine (*tppz*), synthesized by Goodwin and Lions in 1959, was designed as an analogue of terpyridine but with the idea that it also might bridge central ions and form extended chain structures due to six potential donor sites [1].

The 2,3,5,6- tetra (2'-pyridyl)pyrazine is a remarkably versatile electron donor and has shown a wide variety of binding modes forming multidimensional compounds. It is expected to act as a bidentate  $\alpha$  or  $\gamma$ , bis-bidentate  $\alpha$  or  $\gamma$ , tris-bidentne, tridentate and bis-tridentate ligand, forming both mono- and polynuclear complexes with interesting electronic and magnetic properties [2].



Figure 1. Structure of 2,3,5,6-tetra(pyrid-2-yl)pyrazine (*tppz*).

Complexes based on the tppz ligand are attractive not only in structural terms, but also in terms of potential applications. Studies on metal(II) complexes incorporating bridging *tppz* have illustrated the ability of this polydentate organic ligand to mediate magnetic interactions between paramagnetic centers bridged by tppz and hence separated by more than 6.4 Å [3]. Furthermore, the rich photophysical and redox properties associated with these complexes make them useful for analytical purposes and probes for biologically relevant molecules such as DNA.

Here, we present synthesis, structural studies and spectroscopic characterization of three novel cobalt(II) and cobalt(III) complexes:  $[Co^{II}(tppz)(N_3)_3]$ ,  $[Co^{II}(tppz)_2][Co^{II}(NCS)_4]$  and  $[Co^{II}(tppz)(NCS)_3]_n$ .

<sup>[1]</sup> H.A. Goodwin, F. Lions, J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 6415.

<sup>[2]</sup> C. W. Padgett, W. T. Pennington, T.W. Hanks, Cryst. Grow. Des., 5 (2005) 737

<sup>[3]</sup> J. Carranza, C. Brennan, J. Sletten, J.M. Clemente-Juan, F. Lloret, M. Julve, Inorg. Chem. 42 (2003) 8716.

# A-63

# STRUKTURA KRYSTALICZA SOLI RENU(V)

## Andrzej Kochel

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

Otrzymano sól renu(V) o składzie  $[ReO_2(bpy)(py)_2]Cl·H_2O$ . Związek krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie punktowej P2<sub>1</sub>/c. W strukturze obserwuje się liczne wiązania wodorowe typu C-H···O, O-H···O, O-H···Cl oraz oddziaływania typu staking.



Rys 1. Kation [ReO<sub>2</sub>(bpy)(py)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Elipsoidy 50 %.

# STRUKTURA MOLEKULARNA I KRYSTALICZNA DIHYDRATU KWASU 2-[(DIFOSFONOMETYLO)AMINO]-2-METYLOPROPANOWEGO

<u>Agnieszka Dylong</u><sup>a</sup>, Katarzyna Ślepokura<sup>b</sup>, Michał Sowa<sup>a</sup>, Waldemar Goldeman<sup>a</sup>, Ewa Matczak-Jon<sup>a</sup>

<sup>(a)</sup>Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław <sup>(b)</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Celem prezentacji jest przedstawienie struktury molekularnej i krystalicznej dihydratu kwasu 2-[(difosfonometylo)amino]-2-metylopropanowego będącego przedstawicielem dotychczas nieopisanej klasy bisfosfonianowych pochodnych aminokwasów. Związki te charakteryzują się obecnością grupy karboksylowej oraz ugrupowania bisfosfonianowego przyłączonych do atomów węgla  $C_{\alpha}$  i  $C_{\beta}$  umiejscowionych w otoczeniu atomu azotu (Rys. 1).



Rys. 1. Kwas 2-[(difosfonometylo)amino]-2-metylopropanowy.

Kwas 2-[(difosfonometylo)amino]-2-metylopropanowy krystalizuje jako zwitterion z protonem przeniesionym z grupy fosfonowej na atom azotu, a jego grupa karboksylowa jest protonowana; układ trójskośny, grupa przestrzenna  $P\overline{1}$  (a = 6.905(2), b =10.819(4), c = 17.652(6) Å,  $\alpha = 77.83(3)^\circ$ ,  $\beta = 87.81(3)^\circ$ ,  $\gamma = 81.26(3)^\circ$ , V = 1274.1(7)Å<sup>3</sup>, Z = 4; T = 100(2) K. Część niezależna komórki elementarnej zawiera dwa niezależne zwitteriony, tworzące dimer wokół pseudo-środka symetrii przez oddziaływania O–H…Omiędzy grupami fosfonową i fosfonianową (Rys. 2). Ponadto, dwie z czterech cząsteczek wody krystalizacyjnej wykazują nieuporządkowanie. Liczne oddziaływania O–H…O oraz N–H…O prowadzą do utworzenia trójwymiarowej sieci w strukturze krystalicznej.



Rys. 2. Część niezależna komórki elementarnej w krysztale dihydratu kwasu 2-[difosfonometylo)amino]-2-metylopropanowego (pomarańczowe linie przerywane – wiązania wodorowe). Pozycje nieuporządkowanych cząsteczek wody o niższym obsadzeniu pokazano kolorem zielonym.

# PORÓWNANIE METOD WYZNACZANIA STRUKTURY KRYSTALICZNEJ Z DANYCH DYFRAKCYJNYCH RÓŻNEGO POCHODZENIA

## Marcin Kozieł<sup>1</sup>, Marlena Gryl<sup>1</sup>, Katarzyna Stadnicka<sup>1</sup> i Wiesław Łasocha<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków <sup>2</sup>Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera PAN, Kraków

Metody dyfraktometrii proszkowej rozwinęły się znacznie w ciągu ostatnich dziesięcioleci, głównie dzięki postępowi technologicznemu (liczniki PSD, nowe elementy optyki, synchrotrony, wydajność komputerów). Pozwala to na otrzymanie danych dobrej jakości, umożliwiających np. określenie struktury [1] także w przypadku materiałów nie nadających się do pomiarów metodami dyfrakcji monokryształów. Metodyka takiego postępowania jest jednak ciągle mało popularna mimo istnienia bardzo dobrych i ogólnodostępnych programów komputerowych służących do tego celu (np. Expo [2], Jana [3], FOX [4]).

W niniejszej prezentacji, w celu popularyzacji metod proszkowych, przedstawiamy porównanie wyników wyznaczenia struktury z proszkowych danych dyfrakcyjnych uzyskanych za pomocą dyfraktometru laboratoryjnego (PANalytical X'Pert PRO MPD), z danych synchrotronowych (DESY, PETRA III/P02, Hamburg) oraz z danych dyfrakcji monokryształów (Agilent Technologies Supernova). Do zobrazowania zagadnienia wybraliśmy przykładowe sole litu i kwasów dikarboksylowych.

Nierozgałęzione kwasy dikarboksylowe HOOC-( $C_nH_m$ )-COOH są często używane w inżynierii supramolekularnej jako organiczne bloki budulcowe, głównie w charakterze łączników. Najczęściej używanymi w tym celu są: kwas szczawiowy (n, m = 0) oraz tereftalowy (n = 6, m = 4), które dzięki swojej sztywności i wielu możliwym sposobom koordynacji do jonów metali tworzą olbrzymią różnorodność sieci metaloorganicznych (MOF).

Zwiększenie rozmiaru ligandów mostkowych często prowadzi do powstawania wolnych przestrzeni wewnątrz struktury, co jest pożądane w materiałach funkcjonalnych do zastosowań katalitycznych lub sorpcyjnych. Jednakże dłuższe alifatyczne kwasy dikarboksylowe są rzadko stosowane (i badane) ze względu na niesztywność i hydrofobowość środkowej części molekuły.

- W.I.F. David, K. Shankland, L.B. McCusker, Ch. Baerlocher "Structure Determination from Powder Diffraction", Oxford University Press 2002
- [2] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero and A. Falcicchio, *J. Appl. Cryst.* (2013). Submitted.
- [3] V. Petricek M. Dusek, L. Palatinus, (2006). Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
- [4] V. Favre-Nicolin, R. Cerny, J. Appl. Cryst. 35 (2002), 734-743

# PYRIDINE DERIVATIVES OF 15-METALLACROWN-5 COMPLEXES: THE INFLUENCE OF THE SIZE OF THE CENRAL LANTHANIDE(III) ION ON THE COORDINATION GEOMETRIES OF THE PERIPHERAL Ni(II) AND Cu(II) IONS

Jan Janczak,<sup>1</sup> Mirosław Wrzecion<sup>2</sup> and Jerzy Lisowki<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okolna 2 Str., P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław <sup>2</sup> Department of Chemistry, University of Wrocław, 14 F. Joliot-Curie, 50-383 Wrocław

15-metallacrown-5 complexes (15-MC-5) based on aminohydroxamic acids and central lanthanide(III) ions, discovered by Pecoraro and coworkers [1], constitute a very interesting class of metallamacrocyclic 3d-4f complexes. Apart from pure elegance of planar pentagonal arrangement of five transition metal ions surrounding the central lanthanide(III) ion, these complexes continue to attract attention as molecular magnets, MRI contrasting agents, porous chiral materials and hosts for anions [2]. While most of the described 15-metallacrown-5 complexes derived from aminohydroxamic acids contain copper(II) as peripheral metal, analogous complexes with Ni(II) and Zn(II) are also known [1-3].

15-metallacrown-5 complexes based on 2-picolinehydroxamic acid (H<sub>2</sub>picha), the peripheral Ni(II) ions and the central La(III), Gd(III), Dy(III), Tb(III), Y(III) or Pb(II) ions as well as with the peripheral Cu(II) ions and the central La(III), Sm(III) or Gd(III) ions were obtained as derivatives containing pyridine molecules coordinated in axial positions (Fig. 1).



Figure 1. The simplified structure of the  $Ln(III)[15-MC_{Ni(II),picHA}-5]$  complexes (axial ligands are omitted).

Here we present the X-ray crystal structures of several 15-metallacrown-5 complexes based on 2-picolinehydroxamic acid and we discuss the properties of new Ni(II) complexes of this type and show how the size of the central lanthanide(III) ions influences the axial coordination at the peripheral Ni(II) atoms. For comparison, we have obtained pyridine derivatives of analogous Cu(II) based 15metallacrowns-5 and determined their crystal structures. The magnetic properties of Ni(II) based 15-metallacrowns-5 containing diamagnetic or paramagnetic central metal ions will be also presented.

#### References

[1] (a) A.J. Stemmler, J.W. Kampf, V.L. Pecoraro, Angew. Chem., Int. Ed., 35 (1996) 2841; (b) A.J. Stemmler, A. Barwinski, M.J. Baldwin, V. Young, V.L. Pecoraro, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 11962.
[2] (a) A.J. Stemmler, J.W. Kampf, M.L. Kirk, B.H. Atasi, V.L. Pecoraro, Inorg. Chem. 38 (1999) 2807; (b) G. Mezei, J.W. Kampf, S.L. Pan, K. Poeppelmeier, B. Watkins, V.L. Pecoraro, Chem. Commun. (2007) 1148; (c) M. Tegoni, M. Tropiano, L. Marchio, Dalton Trans. (2009) 6705.

 <sup>[3] (</sup>a) S.H. Seda, J. Janczak, J. Lisowski, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 1055; (b) S.H. Seda, J. Janczak, J. Lisowski, *Inorg. Chem. Commun.* 9 (2006) 792; (c) J. Jankolovits, J.W. Kampf, V.L. Pecoraro, *Polyhedron* 52 (2013) 491.

## SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF OXYGENATED MAGNSIUM PHTHALOCYANINE

## Jan Janczak and Ryszard Kubiak

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

Interest of magnesium phthalocyanine, MgPc where  $Pc=C_{32}H_{16}N_8$ , and its axially or biaxially ligated complexes, MgPcL and MgPcL<sub>2</sub> (L is a N or O donor ligand), arises from their similarity and relationship to chlorophyll and they can be used as its synthetic model. Magnesium phthalocyanine similar to other metal(II) phthalocyaninato complexes (M(II)Pc) crystallises in two crystallographic modifications –  $\alpha$  and  $\beta$ . However the single crystal structure has been determined only for  $\beta$ modification [1]. Within the  $\beta$ -M(II)Pc complexes, the magnesium phthalocyanine is exceptional and unusual. It has been stated that the crystals of MgPc are unstable in ambient atmosphere and absorb O<sub>2</sub> and/or N<sub>2</sub> forming complexes with the composition of (MgPc)<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and (MgPc)<sub>2</sub>N<sub>2</sub> [2]. The differences in the crystal structure of MgPc, relatively to other  $\beta$ -M(II)Pc complexes, establish a chemical feature of MgPc that is responsible for its catalytic properties. For example the MgPc exhibits catalytic transformation of the cyano group(s) of organic cyano-compounds [3].

On the other hand the electrochemical properties of magnesium phthalocyanine and its 4+1 and 4+2 ligated complexes make them useful in several fields where phthalocyanines find applications. Due to their intense blue colour they are used as pigments in display devices, gas sensors, non-linear optics and solar cell conversion materials. Several magnesium phthalocyaninato complexes, especially the sulfonated and alkyl or aryl-substituted derivatives are used as photosensitisers for photodynamic cancer therapy (PDT) due to their possibility to generate oxygen in the singlet state and their non-toxicity. During photodynamic therapy with phthalocyanines as photosensitisers, they are first excited to the triplet state and than transfer the energy to the ground-state triplet oxygen (O<sub>2</sub>,  ${}^{3}\Sigma_{g}$ ), generating the excited-state singlet oxygen (O<sub>2</sub>,  ${}^{1}\Delta_{g}$ ). Their activities decrease in the order ZnPc > MgPc > CuPc > MnPc > CoPc > FePc [4].

The molecular oxygen  $O_2$  plays a great and significant role in many photobiological and photochemical processes such as photooxidation, photodegradation or photoaging [5]. In this context, we used magnesium phthalocyanine as a synthetic model of chlorophyll, to investigate the interaction of molecular oxygen with MgPc and the formation of oxygenated magnesium phthalocyanine. The results will be helpful for understanding the nature of the interaction between the molecular oxygen and MgPc.

Two crystals of oxygenated magnesium phthalocyanine complex  $(MgPc)_2O_2$  with a composition of  $(MgPc)_2O_2$  (MgPcDBU) 2DBU – crystal **1** (DBU=1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) and  $(MgPc)_2O_2$  4(4-Mepy) – crystal **2** were obtained, and the structural characterisation will be presented.

A-67



Figure 1. View of the molecular structure of oxygenated magnesium phthalocyanine  $(MgPc)_2O_2$ .

- [1] J. Janczak, R. Kubiak, Polyhedron 20 (2001) 2901-2909.
- [2] R. Kubiak, J. Janczak, K. Ejsmont, Chem. Phys. Lett. 245 (1995) 249-252.
- [3] (a) J. Janczak, R. Kubiak, Acta Chem. Scand. 53 (1999) 602-610; (b) J. Janczak, M. Śledź, R. Kubiak, J. Mol. Struct. 659 (2003) 71-79; (c) J. Janczak, R. Kubiak, *Acta Cryst.* C59 (2003) 0506-0508; (d) J. Janczak, *Polyhedron* 38 (2012) 75-87.
- [4] (a) T. Nyokong, *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 1763-1779; (b) C. Tanielian, C. Wolff, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9825-9830; (c) E.D. Sternberg, D. Dolphin, C. Brückner, *Tetrahedron* 54 (1998) 4151-4202; (d) W. Shi-Kang, Z. Hou-Chen, C. Guo-Zhu, X. Da-Nian, X. Hui-Jun, *Acta Chim. Sinica*, 3 (1985) 21-25; (e) J.T.F. Lau, P.C. Lo, W.P. Fong, D.K.P. Ng, *J. Med. Chem.* 55 (2012) 5446-5454; (f) R. Bonnett, Chemical Aspects of Photodynamic Theraphy, pp. 199-222, Gordon and Breach, Amsteldijk, Nederlands, 2000.
- [5] (a) S, Mitra, T.H. Foster, *Biophys. J.* 78 (2000) 2597; (b) M. Prein, W. Adam, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 477-494; (c) M.R. Badger, S. Caemmererm S. Ruuska, H. Nakano, *Phil. Trans. R. Soc. London*, B355 (2000) 1433-1446; (d) D.R. Ort, N.R. Baker, *Curr. Opin. Plant Biol.* 5 (2002) 193-198.

## MONOAKSJALNE KOMPLEKSY FTALOCYJANINY CYNKU Z ALIFATYCZNYMI LIGANDAMI N-DONOROWYMI

## Bartosz Przybył, Jan Janczak

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

Ftalocyjanina cynku (ZnPc), jak i inne układy tego typu, charakteryzuje się ograniczoną rozpuszczalnością w większości rozpuszczalników. Przyczyna takiego zachowania się wynika z silnego oddziaływania stakingowego pomiędzy cząsteczkami w fazie stałej, ograniczając w ten sposób solwatację przez cząsteczki rozpuszczalnika. Względnie niska rozpuszczalność znacznie ogranicza możliwości aplikacyjne tego typu układów.

W celu zwiększenia podatności cząsteczek ftalocyjanin na solwatację stosuje się modyfikacje obejmujące: (1) koordynację dodatkowego liganda do jonu centralnego, (2) podstawienie peryferyjnych atomów wodoru w pierścieniu ftalocyjanionowym grupami funkcyjnymi, chętniej oddziałującymi z docelowym rozpuszczalnikiem. Oba typy modyfikacji prowadzą do obniżenia oddziaływań  $\pi$ - $\pi$ .

Charakterystyczna, monoaksjalna koordynacja ftalocyjaniny cynku uniemożliwia oddziaływania  $\pi$ - $\pi$  z jednej strony cząsteczki, natomiast poprzez zmianę konformacji makrocyklu ftalocyjaninowego z płaskiej w spodkowatą, osłabienie tychże oddziaływań możliwych po drugiej stronie pierścienia.



Rys. 1. Części niezależne krystalicznych kompleksów ftalocyjaniny cynku z (od lewej): *n*-butyloaminą, *n*-pentyloaminą oraz *n*-heptyloaminą.

Prezentowana praca dotyczy koordynacji jonu centralnego w ZnPc alifatycznymi aminami pierwszorzędowymi (Rys. 1) poprzez reakcję ftalocyjaniny cynku z odpowiednimi aminami. Każdy kompleks krystalizuje jako monosolwat, w którym cząsteczka aminy solwatowanej pełni rolę akceptora wiązania wodorowego typu N—H···N. Kompleksy butylo- i pentyloaminy krystalizują w grupie P2<sub>1</sub>/c, natomiast heptyloaminy w grupie P -1. W strukturach obserwuje się oddziaływania back-to-back typu stakingowego pomiędzy molekułami kompleksu związanymi środkiem symetrii. Nakładanie się chmur elektronowych jest niepełne poprzez zmianę konformacji makrocyklu ftalocyjaninowego, a także przesunięcie pierścieni względem siebie o ok. 3.8 – 5.3 Å, co osłabia oddziaływania  $\pi$ - $\pi$ .

# STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND DFT CALCULATION OF IRON(II) PHTHALOCYANINE COMPLEX WITH TERT-BUTYL ISOCYANIDE

## Jan Janczak<sup>1</sup>, <u>Ryszard Kubiak<sup>1</sup></u> and Jerzy Lisowski<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okolna 2 Str., P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław <sup>2</sup>Department of Chemistry, University of Wrocław, 14 F. Joliot-Curie, 50-383 Wrocław

The structure of the parent iron phthalocyanine complex (FePc, close analog of heam) has been determined on single crystal in the year 1976 [1]. Till now many additive complexes of FePc with ligating molecules have been obtained and their properties determined, showing a great diversity of the central metal coordination geometries [2-4]. The complex of FePc with tert-butyl isocyaninde was firstly obtained by the Hanack's group [5], but only in the powder form. Therefore, we decided to obtain this complex in the crystalline form suitable for the single crystal analysis and here the details on the structure will be presented. In addition the X-ray geometry of the FePc(tert-butylisocyaninde)<sub>2</sub> molecule (Fig. 1) will be compared with the gas-phase structure as obtained by the DFT calculations.



Figure 1. View of the FePc(tert-butyl isocyaninde)<sub>2</sub> complex.

The FePc(tert-butyl isocyaninde)<sub>2</sub> complex was also characterised in solution by the UV-Vis and NMR spectroscopy.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education (grant No. N N204 397540).

- [1] J.F. Kirner, W. Dow, W.R. Scheidt, Inorg. Chem. 15 (1976) 1685.
- [2] V.N. Nemykin, I.N. Tretyakova, S.V. Volkov, V.D. Li, N.D. Mekhryakova, O.L. Kolija, E.A. Lukyantes, *Russ. Chem. Rev.* 69 (2000) 325.
- [3] J. Janczak, R. Kubiak, CrystEngComm, 12 (2010) 3599.
- [4] Y.M. Lim, H.S. Park, S.H. Song, C.J. Park, H. Ryu, J.G. Jee, H.S. Yang, Bull. Korean Chem. Soc. 20 (1999) 701.
- [5] U. Keppeler, W. Kobel, H.U. Siehl, M. Hanack, Chem. Ber. 118 (1985) 2095.

# STRUKTURALNA CHARAKTERYSTYKA PRODUKTÓW KRYSTALIZACJI UKŁADU CdSe-Nb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-CrCl<sub>3</sub> OTRZYMANYCH METODĄ GAZOWEGO TRANSPORTU CHEMICZNEGO

## E. Maciążek, \*A. Gągor, I. Jendrzejewska, \*\*M. Sozańska

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice \*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław \*\*Katedra Nauki o Materiałach, Politechnika Śląska, Katowice

CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> jest spinelem normalnym, ferromagnetykiem i półprzewodnikiem. Prowadzono proces otrzymywania czteroskładnikowych spineli poprzez domieszkowanie tego związku niobem. Proces monokrystalizacji prowadzono w oparciu o metodą gazowego transportu chemicznego. Naważki do procesu krystalizacji obliczono według następującej reakcji transportującej przy założeniu, że niob będzie się wbudowywał w luki oktaedryczne w miejsce chromu:

 $(4-2,25x) \operatorname{CdSe} + 0,75x \operatorname{Nb}_2\operatorname{Se}_3 + (2-x) \operatorname{CrCl}_3 \rightarrow (\operatorname{Cd}) [\operatorname{Cr}_{2-x}\operatorname{Nb}_x] + \operatorname{CdCl}_2 + \operatorname{NbCl}_3$ dla x = 0,1; 0,25; 0,5.

Hodowlę prowadzono w dwustrefowym piecu rurowym, dla dwóch różnych gradientów temperatur pomiędzy strefą rozpuszczania i strefą krystalizacji  $\Delta$ T równą 10K lub 100K. W obu przypadkach monokryształy otrzymano dla x=0,25 w postaci blaszek, albo igieł (Rysunek 1). Wstępna analiza przy użyciu mikroskopu skaningowego wykazała obecność czterech pierwiastków (kadmu, chromu, niobu i selenu) w obu formach kryształów. Analiza strukturalna wykazała, jednak że płytki to Cr<sub>2.5</sub>Se<sub>4</sub> krystalizujący w układzie heksagonalnym; natomiast igły to NbSe<sub>4</sub>, krystalizujący w układzie tetragonalnym. Powtórna analiza składu chemicznego metodą EDS potwierdziła skład chemiczny zgodny z danymi z analizy strukturalnej, a obecność pozostałych pierwiastków wykryła w wytrąceniach na powierzchni kryształów.



Rysunek.1. Typowe formy otrzymanych monokryształów.

Praca współfinansowana jako projekt badawczy własny numer N N204 151940 przyznany na lata 2011-2014.

# WPŁYW NANOWYDZIELEŃ Mn<sub>4</sub>Si<sub>7</sub> NA STAN NAPRĘŻEŃ Si:Mn

# P. Romanowski<sup>1</sup>, J. Bąk-Misiuk<sup>1</sup>, K. Sobczak<sup>1</sup>, A. Barcz<sup>1,2</sup>, R. Jakieła<sup>1</sup>, A. Misiuk<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instytut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa <sup>2</sup>Instytut Technologii Elektronowej, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Monokryształy krzemu o orientacji 001 otrzymane metodami wzrostu Czochralskiego lub topnienia strefowego implantowano jonami manganu o energii 160 keV i dawce  $1 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>. Dla uniknięcia amorfizacji struktury implantację przeprowadzono w temperaturze 340 °C. Otrzymano układ warstwowy złożony z przestrzelonej jonami Mn warstwy o grubości ~100 nm, zdefektowanej warstwy wzbogaconej w Mn o grubości ~50 nm oraz czystego podłoża Si. Maksimum koncentracji Mn obserwowano na głębokości ~140 nm i wynosiła ona ok. 1,2 %.

W celu modyfikacji struktury defektowej, otrzymane kryształy wygrzano w temperaturach 340 – 1000 °C, w czasie 1 h i ciśnieniu atmosferycznym. Proces termiczny spowodował rekrystalizację warstwy zaburzonej oraz powstanie nanowydzieleń, których struktura zidentyfikowana została na podstawie badań dyfrakcji rentgenowskiej jako Mn<sub>4</sub>Si<sub>7</sub> [1,2]. Wymiary wydzieleń wyznaczone zostały za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej jak również obliczone stosując metodę analizy rentgenowskiego rozpraszania dyfuzyjnego opracowaną przez Patela [3] i rozwiniętą przez Moreno [4]. Stwierdzono, że średnie rozmiary wydzieleń rosną wraz z tempe-raturą wygrzewania, podczas gdy ich koncentracja maleje.

Symulacja numeryczna rozkładu odkształceń matrycy Si w poszczególnych wygrzanych strukturach Si:Mn wykazała, że rozmiary nanowydzieleń mają decydujący wpływ na stan naprężeń badanych próbek. Asymetria krzywej dyfrakcyjnej  $2\theta/\omega$  uzyskanej dla refleksu 004 Si próbek wygrzanych w 340 – 600 °C wskazuje na istnienie rozrzutu parametru sieciowego matrycy (Rys. 1). Średni rozmiar wydzieleń Mn<sub>4</sub>Si<sub>7</sub> odpowiedzialnych za naprężenia Si:Mn dla tego zakresu temperatur nie przekracza kilkunastu nm. Rozrzut parametru sieci Si zanika po wygrzaniu Si:Mn w temperaturze 800 °C, przy której średni rozmiar wydzieleń jest rzędu 20 nm lub większy.



Rys. 1. Krzywe dyfrakcyjne  $2\theta/\omega$  refleksu 004 krzemu zmierzone za pomocą wysokorozdzielczego dyfraktometru Philips MRD dla próbek Czochralski-Si:Mn wygrzanych w temperaturach 340 °C (a), 600 °C (b) oraz 800 °C (c).

Obserwowany zanik rozrzutu parametru sieci matrycy nie jest spowodowany dyfuzją manganu. Jak wynika z badań techniką spektroskopii masowej jonów wtórnych dyfuzja Mn spowodowana wygrzewaniem jest nieznaczna (Rys. 2). Prowadzi to do

wniosku, że wydzielenia o rozmiarach rzędu 20 nm powstałe wskutek wygrzewania w wysokich temperaturach są niekoherentne w stosunku do sieci Si i dlatego nie generują w niej naprężeń.



Rys. 2. Profile głębokościowe manganu zmierzone za pomocą spektrometru masowego CAMECA IMS6F dla próbek Czochralski-Si:Mn: niewygrzanej (a) oraz wygrzanych w temperaturach 600 °C (b) i 800 °C (c).

- [1] J. Bak-Misiuk, A. Misiuk, P. Romanowski, A. Barcz, R. Jakiela, E. Dynowska, J.Z. Domagala, W. Caliebe, *Materials Science and Engineering B*, **159-160** (2009) 99.
- [2] J. Bak-Misiuk, E. Dynowska, P. Romanowski, A. Shalimov, A. Misiuk, S. Kret, P. Dluzewski, J. Domagala, W. Caliebe, J. Dabrowski, M. Prujszczyk, *Solid State Phenomena*, **131-133** (2008) 327.
- [3] J.R. Patel, J. Appl. Cryst., 8 (1975) 186.
- [4] M. Moreno, B. Jenichen, V. Kaganer, W. Braun, A. Trampert, L. Daweritz, K.H. Ploog, *Phys. Rev. B*, 67 (2003) 235206.

## X-RAY DIFFRACTION AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF COMPOSITES BASED ON HYDROXYAPATITES

# <u>Ludwik Górski</u><sup>1</sup>, Jerzy Hanuza<sup>2</sup>, Mirosław Mączka<sup>2</sup>, Maciej Ptak<sup>2</sup>, Bożena Sartowska<sup>3</sup>

 <sup>1</sup> National Centre of Nuclear Research, 05-400 Otwock-Świerk, Poland
 <sup>2</sup> Institute of Low Temperature and Structure Researches, Polish Academy of Sciences, Wrocław, Poland
 <sup>3</sup> Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warsaw, Poland

Hydroxyapatites (HAP) are used as bioceramic materials with favourable osteoconductive and bioactive properties. They promote rapid bone formation and strong biological fixation in bone tissues. HAP being thus biocompatible materials able to overcome immunological barrier may be applied to bone implants and endoprothesis. Therefore high resistant metallic materials such as stainless steel, metallic titanium and  $Ti_6Al_4V$  alloys used in biotechnology are deposited by HAP layers. Plasma spraying technology is the suitable and already applied method of HAP coatings formation on metallic substrates. In order to increase the strength and corrosion resistance of HAP coatings some tests with specially prepared composites formation containing oxides of Al, Ti and Zr have been done.

Plasma sprayed coatings are studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy combined with EDS, infrared and Raman spectroscopy. The studied coatings are mainly polycrystalline. HAP does not undergo phase transitions owing to plasma spraying conditions. Slight changes in diffraction patterns after spraying are connected with partial amorphisation and crystallite size decrease which are confirmed by spectroscopic methods. Raman spectra show among others lowering of the PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> ion symmetry with significantly contour broadening connected with decreasing of HAP crystallite sizes to nano-dimensional state. Microscopic methods reveal coatings layered structure with observed local fluctuations of phase and chemical composition.

The observed changes are caused mainly by conditions of the plasma spraying process with rapid cooling and spontaneous crystallization. These conditions are distant from the thermodynamic equilibrium.

# ANALIZA FAZOWA SPIEKANYCH MATERIAŁÓW GLINOKRZEMIANOWYCH

## Ilona Łegowik, Anna Zawada, Józef Iwaszko, Monika Strzelecka

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa, ilonalegowik@wip.pcz.pl

W badaniach wykorzystano stłuczkę szklaną oraz żużel pochodzący z procesów termicznego unieszkodliwiania odpadów stałych regionu częstochowskiego. Odpad szklany stanowiło szkło sodowo - wapniowo - krzemionkowe stosowane w produkcji szkła opakowaniowego.

Materiały do badań rozdrobniono, sporządzono z nich zestawy, poddano procesowi jednoosiowego prasowania oraz obróbce termicznej w temperaturze wyznaczonej doświadczalnie (tabela 1). Po procesie spiekania uzyskano produkty w postaci ceramicznych materiałów kompozytowych, których właściwości zmieniały się w zależności od udziału procentowego poszczególnych składników zestawu oraz temperatury wygrzewania.

Frakcja	Skład: żużel/szkło [%]	Temperatura i czas spiekania		
100÷63μm (frakcja gruba)	50/50	$950^{\circ}C - 24h$		
<63 µm (frakcja drobna)	90/10	1150°C – 24h		

Tabela 1. Podział frakcyjny i udział masowy materiału badawczego wraz z parametrami temperaturowoczasowymi.

Metodyka badawcza obejmowała analizę składu fazowego. Pomiaru dokonano na dyfraktometrze rentgenowskim firmy Seifert XRD 3003 T-T. Źródłem promieniowania była lampa z anodą kobaltową o długości fali  $\lambda_{CoKa} = 0,17902$  nm. Badanie wykonano w zakresie kątowym 20 od 20-100°, z krokiem pomiarowym 0,1°. Identyfikację faz krystalicznych przeprowadzono w oparciu o dane z systemu ICDD (International Center of Diffraction Data).

Przeprowadzone badania składu fazowego ujawniły obecność licznych faz krystalicznych pochodzących od krzemianów i glinokrzemianów. W spiekach wygrzewanych zarówno w temperaturze 950°C jak i 1150°C, stwierdzono pojawienie się składników należących do grupy plagioklazów i oliwinów, tworzących szeregi izomorficzne roztworów stałych o szerokich zakresach mieszalności:

- roztwory plagioklazów: (albit) (anortyt)
- roztwory oliwinów: (forsteryt) (fajalit)

W przypadku oliwinów występuje proste podstawienie jonów o takim samym ładunku, w którym kationy Mg<sup>+2</sup> zostają zastąpione kationami Fe<sup>+2</sup>. Z uwagi na zbliżone właściwości i rozmiary kationów, mamy do czynienia z nieograniczonym zakresem tworzenia roztworu stałego substytucyjnego [1]. Z interpretacji dyfrakto-

gramów wynika, że powstające plagioklazy są bogate w anortyt ( $CaAl_2Si_2O_8$ ), natomiast oliwiny są typu magnezowo-żelazowego (Mg, Fe)<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>].



Nazwa fazy	Wzór chemiczny			
Kwarcβ - K	SiO <sub>2</sub>			
Forsteryt - Fo	$Mg_2SiO_4$			
Mulit - M	$3Al_2O_3$ $2SiO_2$			
Enstatyt - E	$Mg_2[Si_2O_6]$			
Anortyt - A	$CaAl_2Si_2O_8$			
Ortoklaz - O	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>			

Rys 1. Dyfraktogram spieku zawierający 90% żużla i 10% stłuczki szklanej (temp. spiekania 1150°C,frakcja <63µm)



Rys 2. Dyfraktogram spieku zawierający 50% żużla i 50% stłuczki szklanej (temp. spiekania 950°C, frakcja 100÷63µm)

Wśród krzemianów zidentyfikowano: ortoklaz, wollastonit oraz krystobalit. Analiza wykazała również obecność enstatytu z grupy piroksenów. Przeprowadzone badania rentgenostrukturalne ujawniły występowanie w analizowanym materiale fazy amorficznej.

#### Literatura

1. Handke M.: Krystalografia krzemianów, Wyd. AGH, Kraków 2005.

# BADANIE STABILNOŚCI TERMICZNEJ KATALIZATORÓW Ru/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Re/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ORAZ Ru-Re/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> METODAMI MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ ORAZ XRD.

## Katarzyna Baranowska, Janina Okal

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

Katalizatory zawierające zdyspergowany ruten wykazują wysoką aktywność w reakcjach utleniania lotnych związków organicznych, uwodorniania węglowodorów, czy ostatnio hydrogenolizy glicerolu (odpadowej frakcji przy produkcji tzw. biodiesla) [1,2]. Jednym z problemów wykorzystania katalizatorów rutenowych w przemyśle jest niska stabilność fazy metalicznej w podwyższonych temperaturach. Rozwiązaniem może być wprowadzenie do układu drugiego metalu, który poprawi odporność rutenu na spiekanie. W katalizatorach takich jak Pt-Re, Ir-Re, Pd-Re dodatek renu zwiększa istotnie dyspersję oraz stabilność fazy aktywnej. Dotychczasowe badania strukturalne bimetalicznych nośnikowych katalizatorów Ru-Re są raczej skromne i nie dotyczyły problemów związanych z dyspersją i stabilnością fazy metalicznej w wysokiej temperaturze.

W pracy zbadano mikrostrukturę bimetalicznych układów Ru-Re/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zawierających 5% wag. Ru oraz 3 lub 9% wag. Re (stosunek molowy Re/Ru odpowiednio: 1:3, 1:1), i monometaliczych: Ru/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% wag. Ru) i Re/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 lub 9% wag. Re) wygrzewanych w wodorze w podwyższonej temperaturze w celu określenia wpływu renu na odporność fazy rutenowej na spiekanie. Katalizatory otrzymano metodą impregnacji lub współ-impregnacji nośnika roztworami wodnymi Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> i NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> o odpowiednim stężeniu. Strukturę katalizatorów badano metodami XRD, HRTEM oraz TPR.

Analiza TPR potwierdziła oddziaływanie pomiędzy Ru i Re w bimetalicznych układach, które może wskazywać na tworzenie się bimetalicznych nanocząstek [3]. Badania TEM oraz XRD wykazują, że oddziaływanie to wpływa na odporność rutenu na spiekanie. W katalizatorze monometalicznym wygrzanym w wodorze w 800°C (Rys. 1A) krystality rutenu mają rozmiary od 1 do 24 nm, natomiast w układzie bimetalicznym zakres rozmiarów nanocząstek jest dużo węższy od 0,5 do 4,5 nm (rys. 1B). Sądzimy, że silne oddziaływania rutenu z renem oraz dodatkowo renu z tlenkiem glinu, powodują wysoką stabilność fazy metalicznej w badanych bimetalicznych katalizatorach.



Rys. 1: Zdjęcia TEM katalizatorów redukowanych w 800°C: 5%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), 3%Re,5%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B).

- [1] E.S. Vasiliadou, E. Heracleous, I.A. Vasalos, A.A. Lemonidou, Appl. Catal. B: Environ. 92 (2009) 90.
- [2] L. Ma, D. He, Top. Catal. 52 (2009) 834; Catal. Today 149 (2010) 148.
- [3] K.Baranowska, J.Okal, N.Minialuk wysłane do Appl. Cat. A (2013).

## ANALIZA MIKROSTRUKTURALNA PRZETOPIONEJ ŁUKOWO WARSTWY WIERZCHNIEJ SPIEKANEJ STALI DUPLEX

## Agata Wrońska, Agata Dudek

Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Materiałowej Procesowej i Fizyki Stosowanej, Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa; e-mail: agataw@wip.pcz.pl

Stale duplex wyróżniają się spośród grupy stali odpornych na korozję szczególnie dobra kombinacja właściwości stali ferrytycznych i austenitycznych. Dzięki dwufazowej mikrostrukturze wykazują zarówno wysoką wytrzymałość mechaniczną, plastyczność, spawalność, jak i bardzo dobrą odporność na korozję i utlenianie w różnych środowiskach oraz warunkach pracy [1, 2]. W ostatnich latach znacząco wzrosło zainteresowanie spiekanymi stalami odpornymi na korozję wytwarzanymi metodą metalurgii proszków. Wśród najważniejszych zastosowań spiekanych stali nierdzewnych należy wymienić elementy urządzeń kontrolnych, sprzętów medycznych i AGD, komponenty dla lotnictwa, a przede wszystkim dla motoryzacji [3]. Główne ograniczenie w powszechnym zastosowaniu spiekanych stali austenitycznoferrytycznych stanowia gorsze właściwości użytkowe warstwy wierzchniej spieków w porównaniu z ich litymi odpowiednikami. Jest to związane z obecnością porów, które niekorzystnie wpływają na właściwości antykorozyjne, zwiększając powierzchnię narażona na bezpośredni kontakt ze środowiskiem korozyjnym [4]. Ponadto metalurgia proszków nie zawsze gwarantuje wytworzenie spieku o mikrostrukturze typowej dla stali duplex. Często w mikrostrukturze powstaje także martenzyt oraz niekorzystne wydzielenia zwiazków chromu, co także może obniżać odporność na korozje. Jak wynika z dotychczasowych prac naukowych w dziedzinie obróbki powierzchniowej stali spiekanych odpornych na korozje, za pośrednictwem skoncentrowanych źródeł ciepła można wywołać korzystne zmiany w mikrostrukturze warstwy wierzchniej [5, 6]. Przetopienie warstwy wierzchniej powoduje przede wszystkim ujednorodnienie mikrostruktury oraz całkowita redukcje porowatości [7]. Proces ten jest korzystny również ze względu na fakt, ze nie zmienia składu chemicznego materiału [8].

Materiał do badań stanowiła stal stopowa otrzymana z mieszaniny 50% proszku stali austenitycznej 316L oraz 50% proszku stali ferrytycznej 434L. W mikrostrukturze spieku występował austenit, martenzyt i ferryt. W Tabeli 1 przedstawiono skład chemiczny badanego spieku. Obróbkę przetopieniową realizowano za pośrednictwem spawalniczej metody GTAW. Zastosowano stałą prędkość skanowania powierzchni 340 mm/min oraz natężenia prądu 30 A, 35 A oraz 40A. Efekty oddziaływania łuku elektrycznego na mikrostrukturę warstwy wierzchniej oceniono na podstawie obserwacji makro- i mikroskopowych oraz rentgenowskiej analizy fazowej.

Cr	С	Ni	Si	Mn	Мо	Ν	0	S	Fe
16,45	0,02	6,15	0,85	0,1	1,59	0,03	0,15	0,003	reszta

Tabela 1. Skład chemiczny spieku 50% 316L + 50% 434L.

Pozytywną ocenę makroskopową uzyskał spiek poddany przetapianiu przy natężeniu prądu 35 A. Pasmo przetopione charakteryzowało się równomiernym przebiegiem oraz dużą gładkością powierzchni, nie stwierdzono także nadmiernego przetopu ani występowania innych wad spawalniczych, obecnych w dwóch pozostałych przypadkach. Głębokość oraz szerokość pasma, wynoszące odpowiednio 87 μm oraz 1295 μm, określono za pośrednictwem mikroskopu optycznego. Stwierdzono, że w wyniku przetapiania mikrostruktura warstwy wierzchniej uległa ujednorodnieniu (rys. 2). Wywołanie zjawiska szybkiej krystalizacji spowodowało uformowanie się struktury komórkowej, złożonej z kryształów kolumnowych, których zarodkowanie zachodziło na częściowo nadtopionych ziarnach austenitu, tworzących wąską strefę przejściową między strefą przetopienia, a materiałem rodzimym. Wzrost kryształów odbywał się zgodnie z kierunkiem odprowadzania ciepła. Porowatość została usunięta w całej warstwie przetopionej.



Rys. 1. Dyfraktogramy rentgenowskie warstwy wierzchniej spieku w stanie wyjściowym oraz po przetapianiu łukowym

Rys. 2. Mikrostruktura przetopionej warstwy wierzchniej spieku 50% 316L +50% 434L

Rentgenowska analiza fazowa wykazała, że zastosowana obróbka przetopieniowa warstwy wierzchniej spieków 50% 316L +50% 434L sprzyjała powstawaniu fazy austenitycznej. Jak wynika z dyfraktogramów przedstawionych na rys. 1, faza ferrytyczna występowała wyłącznie w materiale wyjściowym. Przypuszcza się, że dzięki całkowitej redukcji porowatości otwartej jak również obecności fazy austenitycznej w ukonstytuowanej warstwie wierzchniej, znaczącej poprawie ulegnie jedna z najistotniejszych właściwości użytkowych badanych spieków – odporność na korozję.

- [1] L.A. Dobrzański, Z. Brytan, M. Actis Grande, M. Rosso, Arch. of Mat. Sci. and Eng., 20 (2007) 231+234
- [2] F. Martin, C. Garcia, Y. Blanco, Mat. Sci. and Eng. A, 528 (2011) 8500÷8511
- [3] L.A. Dobrzański, Z. Brytan, M.A. Grande, M. Rosso, E.J., Journal of Mat. Proc. Tech., (2005) 286–292
- [4] C García., F. Martín, P.de Tiedra, L. García Cambronero, Cor. Sci. 49 (2007) 1718÷1736
- [5] Z. Brytan, L.A. Dobrzański, W. Pakieła, Arch. of Mat. Sci. and Eng., 50 (2011) 43÷55
- [6] L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska Danikiewicz: Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich, Open Acces Library, vol.5 (2011) 80-÷84
- [7] A. Dudek, Z. Nitkiewicz, H. Stokłosa, Arch. of Foundry 6/ 22 (2006) 158÷163
- [8] A. Wrońska, A. Dudek, J. Selejdak, Communications.: Scientific Letters of University In Žilina 4 (2012) 48÷53

# TEMPERATUROWE PRZEMIANY STRUKTURALNE HEKSACYJANOKOBALTANU(III) CYNKU ORAZ KATALIZATORÓW OTRZYMANYCH NA BAZIE TEGO MATERIAŁU

# <u>E. Dynowska</u><sup>1</sup>, A. Chruściel<sup>2</sup>, K. Jabłońska-Ławniczak<sup>1</sup>, I. N. Demchenko<sup>1</sup>, J. Janik<sup>2</sup>, B. Sacher-Majewska<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa <sup>2</sup> MEXEO Kędzierzyn-Koźle, Konsorcjum Naukowe ADVANCE DMC <sup>3</sup>Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii

Katalizatory dimetalocyjankowe (DMC) wykorzystywane w przemysłowych procesach poliaddycji oksiranów, otrzymywane są na bazie heksacyjanokobaltanu (III) cynku (Zn<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·n H<sub>2</sub>O) o różnym stopniu uwodnienia. W celu zbadania procesu odwodniania tego materiału jak również odwodnienia i dysocjacji termicznej połączeń koordynacyjnych z ligandami stanowiącymi element struktury otrzymanych katalizatorów DMC, wykonano pomiary termoanalityczne (TG i DSC).

Zarejestrowane krzywe TG i DSC wykazały obecność cech kształtu i przebiegu typowych dla odparowania oraz etapowego uwalniania ligandów zastosowanych w syntezie katalizatorów. Zaobserwowano efekty związane zarówno z odparowaniem wody i ligandów z fazy występującej w postaci wilgoci fizycznej jak i efekty charakterystyczne dla dysocjacji wiązań ze strukturą katalizatora, występujące w obszarach temperatur znacznie przekraczających temperatury wrzenia ligandów.

Po wygrzaniu próbek w charakterystycznych temperaturach uwidocznionych w badaniach termoanalitycznych, wykonano szereg pomiarów dyfraktometrycznych (XRD). Umożliwiło to prześledzenie ewentualnych przemian fazowych po kolejnych ubytkach masy. Badano zarówno materiał wyjściowy, jak i katalizatory otrzymane na bazie tego materiału. Analiza otrzymanych wyników potwierdziła związek między ubytkiem masy a przemianą strukturalną. W materiale wyjściowym, stanowiącym uwodniony heksacyjanokobaltan (III) cynku ubytek masy związany jest głównie z od-parowaniem poszczególnych postaci wody, w szczególności usunięciem cząsteczek wody ze struktury regularnej, co skutkuje pojawieniem się fazy romboedrycznej Zn<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>. W przypadku katalizatorów sytuacja jest bardziej skomplikowana ponieważ zawierają one zarówno fazy krystaliczne jak i amorficzne. Metodami XRD badane są jedynie fazy krystaliczne. Po różnych sekwencjach wygrzewania stwierdzono pojawianie się faz przejściowych, których nie udało się zidentyfikować. Wygrzanie w odpowiednio wysokiej temperaturze, powyżej 300 °C, prowadzi do rozkładu struktury chemicznej katalizatora.

## Podziękowanie

Badania częściowo dofinansowane z Projektu INNOTECH K2/IN2/21/181982/NCBR/12 (K-DMC). Autorzy dziękują również mgr Alicji Szczepańskiej, mgr Yevgen Syryanyy oraz mgr Valeriy Bezusyy za pomoc w wygrzewaniu próbek. Jarosław Janik jest *stypendystą* projektu "*Stypendia doktoranckie-inwestycja w kadrę naukową województwa opolskiego"* współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.





55 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu, 27-28 VI 2013

## BADANIA STRUKTURALNE I CHEMICZNE KATALIZATORÓW DIMETALOCYJANKOWYCH

# E. Dynowska<sup>1</sup>, <u>K. Jabłońska-Ławniczak</u><sup>1</sup>, I. N. Demchenko<sup>1</sup>, W. Lisowski<sup>2</sup>, J. W. Sobczak<sup>2</sup>, A. Chruściel<sup>3</sup> i J. Janik<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa <sup>2</sup>Instytut Chemii Fizycznej, Polskiej Akademii Nauk <sup>3</sup> MEXEO Kędzierzyn-Koźle, Konsorcjum Naukowe ADVANCE DMC

Katalizatory dimetalocyjankowe (DMC) wykorzystywane są z powodzeniem w przemysłowych procesach syntezy polieteroli od kilku dekad, jednak wiedza dotycząca natury właściwości katalitycznych tej grupy związków, w szczególności ich bardzo wysokiej aktywności i znacznej selektywności, ogranicza się do niepotwierdzonych hipotez opartych na przesłankach ogólno-chemicznych. W celu weryfikacji tych hipotez rozpoczęto kompleksowe badania strukturalne za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz badania stanu chemicznego pierwiastków na powierzchni ziaren katalizatorów za pomocą spektroskopii fotoelektronowej (XPS).

Materiałem wyjściowym w syntezie badanych katalizatorów DMC był heksacyjanokobaltan(III) cynku, który w zależności od sposobu otrzymywania może występować w postaci bezwodnej (Zn<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>) o strukturze romboedrycznej lub uwodnionej (Zn<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> · n H<sub>2</sub>O) o strukturze regularnej. Heksacyjanokobaltan(III) cynku wykazuje znikomą aktywność katalityczną nie posiadającą praktycznego znaczenia. Wprowadzenie do jego struktury niestechiometrycznych ilości wybranych ligandów powoduje znaczny wzrost właściwości katalitycznych. W zależności od rodzaju ligandów i procedury ich przyłączania otrzymuje się katalizatory o różnym stopniu aktywności. Przedmiotem badań były katalizatory otrzymane w firmie *MEXEO Kędzierzyn-Koźle* oraz referencyjne katalizatory komercyjne konfekcjonowane przez dwóch producentów zagranicznych. W pierwszym etapie metodą XRD zbadano strukturę krystaliczną materiału wyjściowego użytego do syntezy katalizatorów, a następnie strukturę katalizatorów DMC z różnymi ligandami. Wyniki pomiarów porównano z pomiarami dyfrakcyjnymi katalizatorów komercyjnych o wysokim stopniu aktywności.

Wyznaczona wielkość ziaren w proszkowym materiale katalitycznym wynosiła od 1 do około 10 µm.

W celu określenia stanów chemicznych pierwiastków w materiale wyjściowym i katalizatorze wykonano pomiary widm fotoelektronowych za pomocą spektrometru PHI 5000 VersaProbe. Materiał, w formie sprasowanego proszku, zbadano przy wykorzystaniu skanującej monochromatycznej wiązki promieniowania rentgenowskiego o energii 1486,6 eV, na powierzchni 250 µm<sup>2</sup>. Znikoma różnica energii wiązań cynku z tlenem oraz grupą cyjankową uniemożliwiła określenie udziału Zn w tych dwóch stanach chemicznych. Nie stwierdzono znaczących różnic w energii wiązania Zn w obu badanych próbkach. Natomiast, udział wiązania Co-O w stosunku do wiązania Co-CN w katalizatorze był istotnie większy. Ponadto, stwierdzono relatywny, w stosunku do materiału wyjściowego, wzrost udziału stanu chemicznego węgla związanego z ligandem. Energia wiązania azotu N 1s wskazuje na obecność jedynie grupy cyjankowej (CN)<sup>-</sup>. W katalizatorze stwierdzono również większą ilość chloru, który w materiale wyjściowym obecny był w ilościach śladowych. Bombardowanie jonami  $Ar^+$  o energii 500 V prowadzi do częściowej dekompozycji  $(Zn_3[Co(CN)_6]_2)$  i relatywnego wzrostu udziału wiązania Co z tlenem.

#### Podziękowania

Badania częściowo dofinansowane z Projektu INNOTECH K2/IN2/21/181982/NCBR/12 (K-DMC). Jarosław Janik jest stypendystą projektu *"Stypendia doktoranckie - inwestycja w kadrę naukową województwa opolskiego"* współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

## ATOMIC STRUCTURE OF DECAGONAL Al-Cu-*Me* (*Me* = Co, Rh, Ir) QUASICRYSTALS

# Paweł Kuczera<sup>1,2</sup>, Ireneusz Bugański<sup>1</sup>, <u>Janusz Wolny</u><sup>1</sup>, Walter Steurer<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Akademia Górniczo-Hutnicza, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków <sup>2</sup>Laboratory of Crystallography, ETH Zurich, Wolfgang-Pauli-Str. 10, 8093 Zurich, Switzerland

The structure refinement of three decagonal phases: Al-Cu-Co, Al-Cu-Rh, Al-Cu-Ir will be presented. The synchrotron diffraction experiments were performed at the Swiss – Norwegian beam line at ESRF, Grenoble, France. All three decagonal phases show ~4 Å periodicity (two atomic layers per period). A computer program SUPERFLIP [1], based on the charge-flipping algorithm, was used for the initial phasing of the data and obtaining the electron density maps. These maps were used for deriving a Rhombic Penrose Tiling (RPT) model with a tiling edge-length of ~17 Å. The decoration of the unit tiles is based on the  $\sim$ 33 Å cluster proposed by Hiraga & Oshuna [2]. The decoration of RPT with Hiraga clusters is such, that the cluster centers form the Pentagonal Penrose Tiling of an edge-length of  $\sim 20$  Å. The Hiraga cluster can be considered as a *supercluster* built of 5 clusters proposed by Deloudi et al. [3]. Such a structure explains well the strong Patterson peaks of ~12 Å, ~20 Å, and ~32 Å occurring for all three phases. The structure refinement was performed in the real space using the so-called Average Unit Cell approach. This method allows a purely 3D optimization of a quasicrystalline structure and has been previously used for a variety of decagonal pahses in the Al-Ni-Co system [4-6]. Our work shows the first solution of a quasicrystal as a ternary alloy (Rh and Ir phases). The final *R*-values are reasonable, the structure is consistent with TEM images and the chemical composition agrees well with the EDX measurements.

- [1] L. Palatinus, G. Chapuis, J. Appl. Crystallogr. 40 (2007), 786.
- [2] K. Hiraga, T. Ohsuna, K.T. Park, Phil. Mag. Lett. 81 (2001), 117.
- [3] S. Deloudi, F. Fleischer, W. Steurer, Acta. Crystallogr. B 67 (2011), 1.
- [4] P. Kuczera, J. Wolny, F. Fleischer, W. Steurer, Philos. Mag. 91 (2011), 2500.
- [5] P. Kuczera, B. Kozakowski, J. Wolny, W. Steurer, J. Phys. Conf. Ser. 226 (2010), 012001.
- [6] J. Wolny, B. Kozakowski, P. Kuczera, H. Takakura, Z. Kristallogr. 223 (2008), 847.

## STRUCTURE FACTOR FOR THE GENERALIZED PENROSE TILING

## M. Chodyń, P. Gańczorz, P. Kuczera and J. Wolny

Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, Mickiewicz Avenue 30, 30-059 Kraków, Poland

In this paper the work on Generalized Penrose Tiling (GPT) is presented. The GPT can be considered a promising alternative for Penrose Tiling (PT) as a model for decagonal quasicrystal refinement procedure, particularly in the statistical approach (also called the Average Unit Cell (AUC) approach) [1]. The statistical method using PT has been successfully applied to the structure optimization of various decagonal phases [2,3]. The application of the AUC concept to the GPT will be presented.

In the *n*D approach, PT is obtained by projecting a 5D hypercubic lattice through a window consisting of four pentagons, called the atomic surfaces (AS), in the perpendicular space. The vertices of these pentagons together with two additional points form a rhombicosahedron. The GPT is an extension of the PT. It is generated by projecting the 5D hypercubic lattice through a window consisting of five polygons (decagons and pentagons) in perpendicular space. These polygons are obtained by shifting the original pentagons related to PT along the body diagonal of the rhombicosahedron [4,5]. In other words, the higher dimensional projection strip is shifted in 5D space. This leads to a change in the shape of AS, depending on the shift parameter. The structural building units are still thick and thin rhombuses, but the matching rules and the tiling changes.

The derivation of the analytical formula for structure factor for the empty GPT lattice (with no decoration) is made similarly to the calculation for the PT [6]. In the AUC concept the probability distribution for rhombuses of PT can be obtained as an oblique projection of the AS on the physical space. This holds true also for the GPT. The derivation of the AUC distribution for a given type of rhomb in a given orientation of an arbitrarily chosen GPT will be presented. In the PT, these distributions are triangular, whereas in the case of the GPT they are triangular (originating from the pentagonal AS) or hexagonal (originating from the decagonal AS). The AUC of GPT for shift parameters 0.2 and 0.5 has also been calculated.

- [1] J. Wolny, Phil. Mag. 77 (1998), 395-414.
- [2] P. Kuczera, J. Wolny, F. Fleischer, W. Steurer, Philos. Mag. 91 (2011), 2500-2509.
- [3] P. Kuczera, J. Wolny, W. Steurer, Acta Cryst. B68 (2012), 578-589
- [4] W. Steurer, S. Deloudi "Crystallography of Quasicrystals", ed 1. Springer 2009.
- [5] K. N. Ishihara, A. Yamamoto, *Acta Cryst.* A 44, 508 (1988)
- [6] B. Kozakowski, J. Wolny, Acta Cryst. A66 (2010), 489-498
## DEVELOPING A STRUCTURE MODEL FOR ICOSAHEDRAL QUASICRYSTALS

Radosław Strzałka<sup>1</sup>, Bartłomiej Kozakowski<sup>1</sup>, Paweł Kuczera<sup>1,2</sup> i Janusz Wolny<sup>1</sup>

 <sup>1</sup> Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland
 <sup>2</sup> Laboratory of Crystallography, ETH Zurich, Wolfgang-Pauli-Strasse 10, CH-8093 Zurich, Switzerland

The icosahedral quasicrystals (*i*-QCs) are 3D aperiodic structures with 5-fold symmetry appearing in a diffraction pattern. Icosahedral quasicrystals are the most represented aperiodic structures with ternary and also binary systems. It is significant that first quasicrystals discovered by Shechtman in Al-Mn system were showing exactly icosahedral symmetry. However there are only few refined *i*-QCs structures [1-3]. Current models for structure solutions of *i*-QCs are based on cluster analysis (either in real or in higher-dimensional space).

In this presentation the new approach for structure solution of *i*-QCs will be presented. The method is based on statistical approach with use of Average Unit Cell (AUC) concept [4]. The AUC is the statistical distribution of projections of considered quasicrystalline lattice nodes onto the periodic reference grid. The distribution is uniform and dense and follows the TAU2-scaling rule [5]. The main advantage of this method is that it works in real space only. It was also shown that the AUC shape is directly related to the shape of atomic surface in higher-dimensional description [6]. Statistical approach has been already successfully applied to decagonal Al-Ni-Co and Al-Cu-TM (TM=Co,Ir,Rh) phases [7,8].

The starting structural model for statistical approach is Ammann tiling, which is just the expansion of Penrose rhombi tiles for 3D case [9]. The structural units in Ammann tiling are prolate and oblate rhombohedra, which volumes ratio is given by golden mean value  $\tau \approx 1.618$ . For "empty" Ammann tiling the structure factor was already derived [10] and the agreement of AUC and higher-dimensional description was proved.

Recently the attempts for atomic decoration of rhombohedra was done. The division of atomic surface for regions of rhombohedra of different orientations was carried out. For the derivation of complete structure factor for Ammann tiling, the first trials of decorating the tiles with atoms is performed.

#### References

- [1] L. Elcoro, J.M. Perez-Mato, G. Madariaga, Acta Cryst. A, 50 (1994) 182.
- [2] Fang, H. Zou, F. Yu, R. Wang, X. Duan, J. Phys.: Condens. Matter, 15 (2003) 4947-4960.
- [3] H. Takakura, C. P. Gomez, A. Yamamoto, M. de Boissieu, A.P. Tsai, Nature Materials, 6 (2007) 58.
- [4] J. Wolny, Philos. Mag. A 77 (1998) 395-412.
- [5] J. Wolny, B. Kozakowski, P. Kuczera, L. Pytlik, R. Strzalka, Aperiodic Crystals DOI:10.1007/978-94-007-6431-6\_28.
- [6] Kozakowski, J. Wolny, Acta Cryst. A, 66 (2010) 489-498.
- [7] P. Kuczera, J. Wolny, F. Fleischer, W. Steurer, Philos. Mag., 91 (2011) 2500-2509.
- [8] P. Kuczera, J. Wolny, W. Steurer, Acta Cryst. B, 68 (2012) 578-589.
- [9] P. Kramer, R. Neri, Acta Cryst. A, 40 (1984) 580-587.
- [10] J. Wolny, B. Kozakowski, P. Kuczera, R. Strzalka, A. Wnek, Isr. J. Chem, 51 (2011) 1275-1291.

# THE ROLE OF VOIDS IN CRACKING OF SINGLECRYSTAL-MATRIX COMPOSITES CONTAINING QUASICRYSTAL PHASE

#### Jacek Krawczyk

Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów jacek.krawczyk@us.edu.pl

The composites are currently one of the main structural materials in the aerospace, automotive and engineering industries. The fibrous composites with singlecrystalline matrix and reinforcement contained quasicrystalline phases have a great importance as materials for the components of internal combustion engines and gas turbines due to their specific mechanical and thermal properties. Quasicrystalline phases possess good stability at high temperatures, low coefficient of sliding friction and high hardness, but unfortunately can be brittle.

Currently, the powder metallurgy technologies are most frequently applied in the production of fibrous composites. Such methods of composites obtaining can be called as *ex situ* methods. The *ex situ* composites usually show defects such as porosity and insufficient adhesion between reinforcement and matrix. These defects can be eliminated by producing of composite materials by *in situ* methods, for example by the multiphase directional solidification. The *in situ* composites are in general free of foregoing defects.

The fibrous composites of Al-Cu-Fe alloy containing quasicrystal phase fraction were studied. The composites were obtained *in situ* by the vertical Bridgman method. The melting processes were performed in the BCG-256 furnace with vertical temperature gradient. The composites were subjected to X-ray powder phase analysis, the Laue diffraction, the X-ray topography study and the simple uniaxial tension tests. The optical and electron microscopy were used.

Obtained ingots were cut into slices in parallel to its vertical axis. Plate-like samples for tension tests were prepared from slices as meaning that the fibres of reinforcement were arranged in parallel to the tensile direction. Tension tests were performed up to the rupture.

The aim of the study was analyse the role of voids in cracking of singlecrystalmatrix composites containing quasicrystal phase. The microstructure of the singlecrystal-matrix composites, especially tensile fracture surface was analysed. The voids distribution in the composite and their size were studied. The voids impact on the composites stability and the way of cracking were analysed. The reason and region of voids formation and their role in cracking process were discussed. The influence of the pores on the brittleness of Al-Cu-Fe singlecrystal-matrix composites containing quasicrystal phase fraction were determined.

# TENSOR MOMENTU BEZWŁADNOŚCI JAKO NARZĘDZIE DO POSZUKIWANIA PREFEROWANYCH OSI OBROTU KLASTRÓW W KRYSZTAŁACH

#### Arkadiusz Kupczak, Wiesława Sikora i Lucjan Pytlik

Akademia Górniczo-Hutnicza Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Informacja o obrotach wybranych cząsteczek (klastrów) w kryształach pod wpływem zmiany warunków zewnętrznych jak temperatury lub ciśnienia, jest istotną informacją użyteczną np. z punktu widzenia analizy transformacji strukturalnych lub badań dynamicznych zjawisk fizycznych. Pomimo, iż istnieje wiele eksperymentalnych metod służących do badania obrotów cząsteczek (spektroskopia rotacyjna), teoria również daje taką możliwość dzięki wyznaczaniu tensora momentu bezwładności. W referacie dyskutowana będzie możliwość zastosowania tensora momentu bezwładności jako narzędzia pomocnego w identyfikacji osi obrotu klastrów BH<sub>4</sub> w borowodorku magnezu Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – związku o potencjalnych zastosowaniach w magazynowaniu wodoru, a charakteryzującym się bardzo złożoną strukturą stanu podstawowego, której określenie wciąż stanowi przedmiot ożywionej debaty i rozbieżności między wynikami prac teoretycznych a eksperymentalnych [1-4].

Metodologia poszukiwania wyróżnionych osi obrotu polega na obliczeniu dla każdego klastra BH4 tensora momentu bezwładności w układzie środka masy (w tym konkretnym przypadku jest on zlokalizowany na atomie boru), a następnie rozwiązania problemu własnego dla tak znalezionego tensora. W wyniku otrzymuje się zestaw trzech wartości własnych (główne momenty bezwładności) oraz trzech osi głównych im odpowiadających, które to stanowią właśnie potencjalne wyróżnione osie obrotu. Kryterium oceny czy dana oś główna może zostać uznana jako wyróżniona (wyróżniona na tle pozostałych dwóch) opiera się na sprawdzeniu prostych zależności między trzema głównymi momentami bezwładności  $I_1, I_2, I_3$ . Np. jeśli zachodzą następujące związki:  $I_1 = I_2$  oraz  $I_2 \neq I_3$ , to oś główna przypisana głównemu momentowi bezwładności  $I_3$ , jest poszukiwaną wyróżnioną osią obrotu (cząsteczka jest w takim przypadku tzw. rotatorem symetrycznym). Zaletą takiego podejścia w poszukiwaniu osi obrotu cząsteczki jest to, iż może ona zostać zastosowana do dowolnego zbioru atomów (nie ma ograniczenia na kształt ani wielkość badanego obiektu). Biorac pod uwagę fakt, że stan podstawowy Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> jest opisywany przez bardzo wiele proponowanych struktur o różnych grupach przestrzennych, zasadnym staje się pytanie o możliwość wskazania cech wspólnych łaczacych te struktury. Dzieki zastosowaniu powyższej metodologii do klastrów BH4, możliwym stało się przeanalizowanie wpływu różnego otoczenia (otoczenie cząsteczek BH<sub>4</sub> zmienia się w ramach proponowanych struktur) tych klastrów na ich deformację, która w konsekwencji może prowadzić do powstawania pewnych wyróżnionych osi obrotu i porównanie otrzymanych wyników z danymi eksperymentalnymi na temat obrotów cząsteczek BH<sub>4</sub>. Z uwagi na fakt, iż obliczenia dla Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> były wykonywane przez specjalnie napisany do tego celu program (którego zastosowanie może zostać rozszerzone na inne związki i klastry), jako weryfikacja uzyskanych wyników w referacie przedstawione będzie też inne podejście

do znajdowania tensora momentu bezwładności grup BH<sub>4</sub> w oparciu o analizę symetryczną. Dzięki niej możliwym staje się połączenie ze sobą wielkości tensorowych zlokalizowanych na równoważnych pozycjach Wyckoffa danej grupy przestrzennej, w której opisywana jest struktura i w ten sposób określenie na podstawie znajomości tensora momentu bezwładności w jednym węźle jego postaci w innych węzłach sieci.

- [1] Y. Filinchuk, R Cerny and H. Hagemann. Chem. Mater., 21:925-933, 2009
- [2] J. Voss, J.S. Hummelshoj, Z. Łodziana and T. Vegge. J. Phys.Condens.Matter, 21, 2009
- [3] J. Her, P.Stephensen, Y. Gao, G. Soloveichik, J.Rijssenbeek, M. Andrus and Cheng Zhao. Acta Crystallographica B, B63: 561-568, 2007.
- [4] A. Bil, B. Kolb, R. Atkinson, D.G. Pettifor, T. Thonhauser and A.N. Kolmogorov. Phys. Rev. B., 83: 224130, 2011.

## TEMPERATUROWE BADANIA STRUKTURY KRYSTALICZNEJ MONOKRYSTAŁÓW NIOBIANU STRONTOWO BAROWEGO

#### Robert Paszkowski, Krystyna Wokulska, Jan Dec, Maciej Zubko

Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, ul. 75 Pułku Piechoty 1A ,41-500 Chorzów

Ferroelektryczne kryształy niobianu strontowo barowego  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  (SBN) należą do rodziny tetragonalnych brązów wolframowych TBW. Krystalizują w szerokim zakresie składów (0.25 < x < 0.87) [1] zachowując przy tym symetrię grupy przestrzennej *P4bm*.

Materiałem użytym w badaniach były dobrej jakości monokryształy SBN61 (Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> gdzie x=0.61) otrzymane metodą Chochralskiego [2]. Do pomiarów wykorzystano czterokołowy dyfraktometr rentgenowski Xcalibur z kamerą CCD Sapphire 3 firmy Oxford Diffraction z monochromatorem grafitowym, wykorzystując promieniowanie MoK $\alpha$  ( $\lambda$ =0,7107 Å). Pomiary zostały wykonane w czterech temperaturach: 100 K, 200 K, 300 K i 360 K. W procesie udokładnienia struktury posłużono się parametrami sieciowymi wyznaczonymi wcześniej metodą Bonda [3]. Strukturę udokładniono przy użyciu oprogramowania SHELXL [4].

Przeprowadzone badania rentgenowskie potwierdziły występowanie, poniżej  $T_C$  (dla SBN61 = 346 K), struktury o grupie przestrzennej *P4bm*, która powyżej tej temperatury przechodzi do centrosymetrycznej struktury (fazy paraelektrycznej) o grupie przestrzennej *P4/mbm*. Struktura krystaliczna badanego związku zbudowana jest z warstw połączonych ze sobą oktaedrów tlenowych NbO<sub>6</sub>. W przestrzeni między warstwami znajdują się kationy Sr<sup>2+</sup> i Ba<sup>2+</sup>.

Na obrazach dyfrakcyjnych zarejestrowanych w całym zakresie badanych temperatur stwierdzono występowanie refleksów satelitarnych na płaszczyznach  $\{h,k,l\pm\frac{1}{2}\}$ . Wektor modulacji dla tego składu jest zgodny z wcześniejszymi pracami [5] i wynosi  $q_{1,2} = (a,\pm a,\frac{1}{2})$ , gdzie a = 0.3075(6). Dodatkowo w pomiarach powyżej temperatury przejścia fazowego na płaszczyznach <u>*hk*</u> z *l* całkowitym zaobserwowano słabe rozpraszanie dyfuzyjne.

Przeprowadzone badania mają charakter poznawczy. W dalszych etapach planuje się badanie zjawiska niewspółmiernej modulacji oraz rozpraszania dyfuzyjnego występującego w całym zakresie składów niobianu strontowo barowego.

#### Literatura

[1] M. Ulex, R. Pankrath, K. Betzler, J. Crystal Growth 271, 128 (2004).

- [2] T. Łukasiewicz, M. A. Świrkowicz, J. Dec, W. Hofman W. Szyrski, J. Crystal Growth 310, 1464 (2008).
- [3] K. Wokulska, P. Pacek, J. Dec, T. Łukasiewicz, M. Świrkowicz, Solid State Phenomena 163, 264 (2010).
- [4] G.M.Sheldrick, Acta Cryst. A64, 112-122, (2008).
- [5] Th. Woike, V. Petricek, M. Dusek, N.K. Hansen, P. Fertey, C. Lecomte, A. Arakcheeva, G. Chapuis, M. Imlau, R. Pankrath, Acta Cryst. B59, 28 (2003).

# STRUKTURA MONOKRYSTALICZNYCH NADSTOPÓW CMSX-4 W POSTACI ŁOPATEK DO TURBIN

### Jan Rak, Józef Lelątko, Włodzimierz Bogdanowicz, Joanna Wspaniała

Instytut Nauki o Materiałach, ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów

Monokrystaliczne nadstopy niklu CMSX-4 używane są do wytwarzania wysokociśnieniowych łopatek turbin (Rys. 1). Badane łopatki wytworzono metodą Bridgmana w piecu próżniowym do krystalizacji kierunkowej firmy ALD Vacuum Technologies. Proces krystalizacji przeprowadzono przy szybkości wyciągania 1 mm/min, 3 mm/min i 5 mm/min. Szybkość krystalizacji bezpośrednio wpływa na ilość tworzących się dyslokacji, na granice nisko- i szerokokątowe oraz obecność innych faz. Struktura dendrytyczna złożona z faz  $\gamma$  i  $\gamma$ ' i struktura defektowa charakteryzowane były za pomocą topografii rentgenowskiej, dyfrakcji Lauego, mikroskopu świetlnego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego. Skład fazowy i mikrostrukturę nadstopu niklu badano używając rentgenowskiej analizy fazowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej.



Rys.1 Monokrystaliczna łopatka turbiny ze stopu CMSX-4 otrzymana metodą Bridgmana.

Stwierdzono, że orientacja monokryształu, parametr sieci krystalicznej fazy  $\gamma'$ , koncentracja defektów i ilość eutektyki  $\gamma + \gamma'$  w nadstopie niklu uzależnione są od szybkości wyciągania łopatek. Koncentracja defektów, w niektórych obszarach zwiększa się co jest wynikiem odchylenia kierunku wzrostu pierwotnych dendrytów od kierunku krystalizacji. Zwiększenie szybkości krystalizacji z 3 mm/min do 5 mm/min powoduje zwiększenie kąta odchylenia osi łopatki od kierunku krystalizacji <001> z 7 do 18 stopni kątowych. Jednocześnie obserwowano zmiany składu fazowego nadstopu. Oprócz faz  $\gamma$  i  $\gamma'$  (Rys. 2 i 3) identyfikowano fazę Ni<sub>6</sub>AlTa. Ilość tej fazy zwiększa się wraz ze wzrostem szybkości wyciągania łopatek (Rys. 4).



Rys.2 Struktura dendrytyczna (SEM) z obszarami międzydendrycznymi eutektyki γ-γ' stopu CMSX-4 przy szybkości wyciągania 3mm/min (a); makrostruktura (SEM) (b).



Rys.3 Mikrostruktura nadstopu CMSX-4 otrzymanego przy szybkości wyciągania 5 mm/min z widocznymi wtórnymi wydzieleniami fazy γ' w kanałach fazy γ (a); wysokorozdzielczy obraz niedopasowania sieci krystalicznej kryształów fazy γ i γ' (b).



Rys.4 Dyfraktogramy rentgenowskie monokrystalicznego stopu CMSX-4 - prędkość wyciągania: a) 1, b) 3 i c) 5 mm/min.

- [1] T.M. Pollock: The growth and elevated temperature stability of high refractory nickel-base single crystals, Mater. Sci. Eng B, 32 (1995) 255
- [2] T.M. Pollock and W. H. Murphy: The Breakdown of Single-Crystal Solidification in High Refractory Nickel-Base Alloys, Metall. Mater. Trans. A, 27A (1996) 1081
- [3] Brij B. Seth: Superalloys the Utility Gas Turbine Perspective in Superalloys 2000, Pollock, Kissinger, Bowman, Green, McLean, Olson, Schirra (Eds.) The Minerals, Metals & Materials Society: New York, 2000. p.3.
- [4] J.R. Li, J.Q. Zhao, S.Z. Liu and M. Han: Effects of low angle boundaries on the mechanical properties of single crystal superalloy DD6, Proc. 11th- Int. Symp. on 'Superalloys 2008', Champion, PA, USA, September 2008, TMS, 443-151
- [5] G.E. Fuchs: Solution heat treatment response of a third generation single crystal Ni base superalloy, Mater. Sci. Eng. A 300 (2001) 52
- [6] Y. Jinjiang, S. Xiaofeng, Z. Nairen, J. Tao, G. Hengrong and H. Zhuangqi: Effect of heat treatment on microstructure and stress rupture life of DD32 single crystal Ni-base superalloy, Mater. Sci. Eng A 460–461 (2007) 420
- [7] B. Dubiel, Zmiany mikrostruktury podczas pełzania monokrystalicznych nadstopów niklu, Wyd. AGH Kraków 2011

# MINERALNE MONOKRYSTALICZNE PODŁOŻA APATYTOWE O OKREŚLONEJ ORIENTACJI KRYSTALOGRAFICZNEJ A ODPOWIEDŹ LINII KOMÓRKOWEJ OSTEOBLASTÓW MG-63

#### Marzena Suder, Katarzyna Stadnicka

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

Apatyt mineralny,  $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$  o grupie przestrzennej  $P6_3/m$  jest najbardziej rozpowszechnionym fosforanem wapnia w przyrodzie nieożywionej. Równocześnie nieorganicznym składnikiem kości i zębów zwierząt jest tzw. apatyt biologiczny [1]. Hydroksyapatyt syntetyczny znalazł zastosowanie w medycynie jako jeden z modelowych biomateriałów [2]. Ze względu na różnice w rozkładzie potencjału na powierzchni ścian (100) oraz (001) hydroksyapatyt stanowi również optymalny materiał do rozdziału białek i kwasów nukleinowych w wysokosprawnej chromatografii cieczowej [3]. W procesie wszczepiania biomateriałów apatytowych, różnice w rozkładzie jonów na powierzchni poszczególnych ścian apatytów mają potencjalny wpływ na adsorpcję białek z krwi, a następnie na przyleganie i wzrost żywych komórek, a w dłuższym czasie na odpowiedź ze strony organizmu [4].

Zasadniczy problem dotyczy zagadnienia jak orientacja krystalograficzna wpływa na odpowiedź żywych komórek. W poprzednich badaniach na linii komórkowej ludzkich fibroblastów zaobserwowaliśmy, że komórki wykazują preferencyjną adhezję do powierzchni monokrystalicznych płytek apatytowych o orientacji (100) i składzie najbardziej zbliżonym do apatytu biologicznego [5]. Również ilość komórek na tych płytkach była największa po 24h inkubacji. Obecnie przedstawiamy wyniki badań dla linii komórek osteoblastów MG-63 (komórki kościotwórcze). Zaobserwowano różnice w morfologii i wzajemnym rozmieszczeniu osteoblastów po 24h inkubacji na płytkach o orientacjach (001), (100) i (101), wynikające najprawdopodobniej z preferencyjnej adsorpcji albuminy cielęcej obecnej w pożywce hodowlanej. Jednakże po dłuższych czasach inkubacji różnice w rozmieszczeniu komórek oraz ich ilości na poszczególnych płytkach nie były już istotne. Jest to prawdopodobnie efektem syntezy białek macierzy zewnątrzkomórkowej przez same osteoblasty maskującym pierwotną odpowiedź.

Projekt nr N N204 214640 jest finansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki.

- [1] A. Ślósarczyk, Biomateriały ceramiczne, Rozdz. 3 w Biomateriały. Edytorzy S. Błażewicz, L. Stoch. Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa 2003.
- [2] A.L. Boskey, Natural and synthetic hydroxyapatites, I.2.4.A Chapter in Biomaterials Science. An Introduction to Materials in Medicine. Eds., B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons. Third Edition, Elsevier-Academic Press, 2013.
- [3] T. Kawasaki, K. Ikeda, S. Takahashi, Y. Kuboki, Eur. J. Biochem., 155 (1986) 249.
- [4] Host Reaction to Biomaterials and Their Evaluation, Section II.2 in Biomaterials Science. An Introduction to Materials in Medicine. Eds., B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons. Third Edition, Elsevier-Academic Press, 2013.
- [5] M. Suder, M. Tyszka-Czochara, K. Stadnicka, Acta Cryst. A67 (2011) C815.

# SYNTHESIS, STRUCTURE AND ELASTIC PROPERTIES OF ZIRCON AND SCHEELITE POLYMORPHS OF PRASEODYMIUM ORTHOVANADATE

Olga Ermakova<sup>1,2</sup>, <u>Wojciech Paszkowicz</u><sup>1</sup>, Roman Minikayev<sup>1</sup>, Joost de Groot<sup>3</sup>, Christian Lathe<sup>4,5</sup>, Stanislaw Gierlotka<sup>6</sup>, Marek Berkowski<sup>1</sup>, Marcin Czech<sup>1</sup>, Dariusz Oleszak<sup>7</sup>, and Hanna Dabkowska<sup>8</sup>

 <sup>1</sup> Instytut of Physics of Polish Academy of Sciences, Al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw, Poland
 <sup>2</sup> Institute of Solid State Chemistry, Russian Academy of Sciences, Pervomayskaya 91, 620990 Ekaterinburg, Russia
 <sup>3</sup> Forschungszentrum Julich GmbH, 52425 Julich, Germany
 <sup>4</sup>Hasylab am DESY, Notkestrasse 85, D-22603 Hamburg, Germany
 <sup>5</sup> GeoForschungsZentrum Potsdam in der Helmholtz-Gemeinschaft, Department 5, Telegrafenberg A17, D-14473 Potsdam, Germany
 <sup>6</sup> Institute of High Pressure Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Prymasa Tysiaclecia 98, 01-424 Warsaw, Poland
 <sup>7</sup> Faculty of Materials Engineering, Warsaw University of Technology, Wołoska 141, 02-507 Warsaw, Poland
 <sup>8</sup> Brockhouse Institute for Materials Research, McMaster University, L8S 4M1 Hamilton, Canada

Until recently, the family of rare-earth orthovanadates was in focus of active studies, due to their applications as laser and diode materials. Because of extending of possible application sphere for these materials, investigation of structure and mechanical properties for RVO<sub>4</sub> compounds attracts attention of materials scientists. Praseodymium orthovanadate adopts the zircon structure ( $I4_1/amd$  space group) at ambient conditions. It is known that materials with this structure undergo pressure-initiated phase transition to the scheelite structure ( $I4_1/a$  space group) in pressure range of 5-10 GPa. On the other hand, it has been experimentally demonstrated that the scheelite phase of RVO<sub>4</sub> materials can be prepared in a grinding process.

The purpose of present investigation was to (i) define conditions which are necessary for achieving of zircon-scheelite phase transition for praseodymium orthovanadate, (ii) to check if it is possible to prepare the scheelite phase through the ball milling process, (iii) to calculate the structure parameters for zircon and scheelite phases and (iv) to determine the equation of state parameters for both polymorphs. The studied samples with zircon structure were obtained in the form of single crystal and in polycrystalline form using the flux method and sintering of  $Pr_6O_{11}$  and  $V_2O_5$  oxides, respectively. For scheelite phase preparation, polycrystalline zircon sample was treated by two alternative methods. One part of the powder was pressed up to 7 GPa during 15 minutes with simultaneous heating up to 650° C, the second part of powder with zircon structure was milled in a ball grinder during 16 hours. The obtained powders were checked for phase purity using laboratory Philips MPD diffractometer equipped with an incident beam germanium monochromator and a strip detector. The structure parameters were refined by the Rietveld method using the FullProf software. The phase analysis showed that samples prepared with both methods have yje scheelite structure with

admixture of zircon-phase. For determination of equation of state parameters, energy dispersive data at high-pressure conditions were collected for the ground single-crystal zircon sample and for the scheelite sample obtained via pressing, using white synchrotron radiation at the F2.1 beamline (Hasylab/DESY, Hamburg, Germany). The in-situ powder-diffraction experiments were carried out using the MAX80 X-ray diffraction press up to 6 GPa. The data were collected using a germanium solid-state detector. Obatained diffraction spectra were refined using the Le Bail method with Fullprof program. The zircon-scheelite phase transition was not achieved in studied pressure range. Bulk moduli for zircon and scheelite phases of praseodymium orthovanadate were calculated from fitting the second order Birch-Murnaghan equation of state using EosFit52 software.

In the present investigation, the structure parameters and the equation of state parameters for zircon and scheelite  $PrVO_4$  structures were obtained experimentally for samples prepared using different techniques. The results are discussed and compared with (scarce) literature data existing for the studied material. It was shown that the scheelite phase for  $PrVO_4$  can be obtained at high-pressure conditions (~7 GPa), as well as *via* the milling process.

### RIETVELD REFINEMENT FOR ZIRCON- AND SCHEELITE-TYPE RVO<sub>4</sub> (R = Ho, Er)

### Olga Ermakova <sup>1,2</sup>, <u>Wojciech Paszkowicz</u><sup>1</sup>, Stanislaw Gierlotka <sup>3</sup>, Marek Berkowski <sup>1</sup>, and Marcin Czech <sup>1</sup>

 <sup>1</sup>Instytut of Physics of Polish Academy of Sciences, Al. Lotnikow 32/46,02-668 Warsaw, Poland
 <sup>2</sup>Institute of Solid State Chemistry, Russian Academy of Sciences, Pervomayskaya 91, 620990 Ekaterinburg, Russia
 <sup>3</sup>Institute of High Pressure Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Prymas Tysiaclecia 98, 01-424 Warsaw, Poland

Rare-earth orthovanadates belong to the group of materials with potential application e.g. as catalysts, due to their unique optical and physicochemical properties. Because of possible use of these compounds, information about their structure and properties is important. It is known that at ambient conditions most of RVO<sub>4</sub> materials adopt the zircon structure (space group  $I4_1/amd$ ) and in the 5 – 10 GPa pressure range they undergo a phase transition from zircon to scheelite-type structure (space group  $I4_1/a$ ).

As a part of structure investigation of rare-earth orthovanadate materials, we performed x-ray powder diffraction study with Philips MPD laboratory diffractometer for zircon and scheelite phases of holmium and erbium orthovanadates (HoVO<sub>4</sub>, ErVO<sub>4</sub>). For this experiment we used samples which were prepared via two steps. As the first step, we obtained the zircon structure for both samples, as a second step, scheelite structure was obtained from zircon-type samples. Single crystals of HoVO<sub>4</sub> and ErVO<sub>4</sub> with zircon structure were grown using the Czochralski method. These crystals were finely ground in an agate mortar and the obtained powders were treated at 7 GPa with heating up to 650° C during 5 min. As a result of high-pressure experiment, the scheelite phase for both samples was obtained. Zircon and scheelite samples were studied using x-ray powder diffraction method, the diffraction patterns were refined using Rietveld method employing the Fullprof software.

Phase analysis of HoVO<sub>4</sub> and  $ErVO_4$  showed that the zircon-type samples are single-phase whereas the scheelite-type samples have an admixture of the zircon phase. As a result of Rietveld refinement procedure we obtained the structure parameters for both phases of studied materials. The lattice parameters and oxygen atom coordinates of zircon-type HoVO<sub>4</sub> and  $ErVO_4$  and scheelite-type  $ErVO_4$  were compared with existing literature data, a general agreement is concluded.

### STRUKTURA KRYSTALICZNA BEZWODNEGO TIOSIARCZANU POTASU

#### Anna Mietlarek-Kropidłowska, <u>Andrzej Okuniewski</u>, Katarzyna Grabska i Jarosław Chojnacki

Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

Tiosiarczany to grupa związków, która znalazła szerokie zastosowanie – od klasycznej fotografii [1], przez chemię analityczną (jodometria [2]), aż po rolnictwo (nawozy sztuczne, przerzedzanie kwiatów [3]). Związki te występują w stanie stałym głównie w postaci hydratów [4].

W niniejszym komunikacie prezentujemy unikatowy przykład struktury krystalicznej bezwodnego tiosiarczanu potasu,  $K_2S_2O_3$ . Związek ten krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie  $P 2_1/c$ . Parametry komórki elementarnej:



#### Podziękowania

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektów badawczych N N204 543339 i N N204 150237.

- [1] A. L. M. Sowerby: "Dictionary of Photography: A Reference Book for Amateur and Professional Photographers". *Illife Books Ltd.* (1961) London.
- [2] J. Minczewski, Z. Marczenko: "Chemia analityczna, t.2. Chemiczne metody analizy ilościowej". *PWN* (2011) Warszawa.
- [3] B. Milić, N. Magazin, Z. Keserović, M. Dorić: "Flower thinning of apple cultivar Braeburn using ammonium and potassium thiosulfate". *Hort. Sci.* **38** (2011) 120–124.
- [4] A. Belsky, M. Hellenbrandt, V. L. Karen, P. Luksch: "New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design". *Acta Cryst. B* 58 (2002) 364–369.

### STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES (Cd)Cr<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>Se<sub>4</sub> SELENOSPINELS

E. Malicka<sup>1</sup>, A. Gągor<sup>2</sup>, T. Groń<sup>3</sup>, H. Duda<sup>3</sup>, A. Guzik<sup>3</sup>, R. Sitko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Silesia, Institute of Chemistry, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland <sup>2</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P.O.Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland <sup>3</sup>University of Silesia, Institute of Physics, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland

Three single-crystalline samples  $(Cd)Cr_xTi_ySe_4$  with different titanium concentration (y = 0.07, 0.42, 0.59) have been prepared by chemical vapour transport method with anhydrous chromium chloride as a transporting agent. The magnetic studies of critical properties showed that the all single crystals are 3D-Ising ferromagnets [1].

The pure CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> belongs to the group of chalcogenide spinels that exhibit coexistence of long-range magnetic ordering and semiconductivity [2]. The magnetic behavior of this compound was first studied nearly fifty years ago, and already those investigations revealed its ferromagnetic nature below  $T_C \approx 130$  K [3]. The paramagnetic Curie-Weiss temperature is as large as  $\Theta_{C-W} \approx 200$  K, which indicates strong ferromagnetic exchange interactions. The electronic transport properties of CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> strongly depend on the actual stoichiometry and the presence of lattice defects in the specimens studied [4]. The (Cd)[Cr<sub>2</sub>]Se<sub>4</sub> 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  $CdCr_2Se_4$  diluted with magnetic Ti ion were studied by Xray diffraction, dc magnetic susceptibility and magnetization measurements with the aim to determine stability of the cubic symmetry and influence of admixtures on the magnetic properties.

Chemical compositions of the single crystals were determined non-destructively by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF). The results show that (i) the admixtures of Ti in CdCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> crystals do not break the cubic symmetry at room temperature; (ii) the magnetic Ti<sup>3+</sup> ions substitute Cr<sup>3+</sup> ions at the octahedral sites, (iii) the Curie temperature and the saturation magnetization slightly depend on the Ti content.

#### References

- [1] P. Rduch, H. Duda, A. Guzik, E. Malicka, T. Groń, S. Mazur, A. Gągor, R. Sitko, J. Phys. Chem. Solids, (2013) doi:10.1016/j.jpcs.2013.04.026.
- [2] V.T. Kalinnikov, T.G. Aminov, V.M. Novotortsev, Neorg. Mater. 39 (2003) 1159-1176 [Inorg. Mater. (Engl. Transl.) 39 (2003) 997–1012].
- [3] P.K. Baltzer, H.W. Lehman, M. Robbins, Phys. Rev. Lett. 15 (1965) 493-495.
- [4] T. Ogasawara, K. Ohgushi, Y. Tomioka, K.S. Takahashi, H. Okamoto, M. Kawasaki, Y. Tokura, Phys. Rev. Let. 94 (2005) 087202-1(4).

# WPŁYW WYGRZEWANIA W WARUNKACH PODWYŻSZONEGO CIŚNIENIA HYDROSTATYCZNEGO NA STAN NAPRĘŻEŃ CIENKICH WARSTW Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As

### <u>J. Bak-Misiuk</u><sup>1</sup>, P. Romanowski<sup>1</sup>, E. Dynowska<sup>1</sup>, J. Sadowski<sup>1,2</sup>, A. Misiuk<sup>3</sup>, W. Caliebe<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Instytut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa <sup>2</sup>MAX-Lab, Lund University, P.O. Box 118, S-22100 Lund, Szwecja <sup>3</sup>Instytut Technologii Elektronowej, Al. Lotników 46, 02-668 Warszawa <sup>4</sup>DESY Photon Science, Notkestr. 85, D-22603 Hamburg, Niemcy

Zbadano wpływ ciśnienia hydrostatycznego (HP = 1.1 GPa) przyłożonego w trakcie wygrzewania w 500 °C, na stan naprężeń warstw GaAs zawierających nanowydzielenia (Mn,Ga)As oraz na stan naprężeń tych wydzieleń.

Warstwy Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As o koncentracji Mn,  $x_{Mn} = 0,025 - 0,063$ , otrzymane metodą MBE wygrzano w czasie 30 min w atmosferze argonu. W wyniku wygrzewania w warunkach ciśnienia atmosferycznego lub *HP* uzyskano granularne warstwy GaAs:(Mn,Ga)As (tzn. warstwy, w których matryca GaAs zawiera wydzielenia MnAs lub GaMnAs). Stosując wysokorozdzielczy dyfraktometr Philips MRD wyposażony w standardowe źródło promieniowania rentgenowskiego Cu<sub>Kα1</sub>, zmierzono parametr sieci granularnych warstw, zależny w sposób istotny od struktury nanowydzieleń (blenda cynkowa lub heksagonalna typu NiAs) oraz naprężeń na granicy wydzielenie/matryca GaAs [1, 2]. Parametry sieci heksagonalnych nanowydzieleń MnAs o wymiarach powyżej 10 nm, obserwowanych dla koncentracji  $x_{Mn} > 0,3$ , zmierzono przy zastosowaniu promieniowania synchrotronowego na stacji W1 w HASYLAB/DESY. Wydzielenia o strukturze blendy cynkowej, które dominowały w warstwach o stosunkowo niedużej koncentracji Mn ( $x_{Mn} < 0,3$ ) były niemierzalne metodami dyfrakcji rentgenowskiej [2] ze względu na nieznaczne wymiary (3 – 6 nm).

Stwierdzono, że w wyniku przyłożonego *HP* w trakcie wygrzewania następuje zależny od koncentracji Mn wzrost naprężeń warstw GaAs:(Mn,Ga)As. Efekt ten jest wyraźny dla warstw o  $x_{Mn} > 0,3$ , dla których obserwowano wydzielenia heksagonalne. Dla tych koncentracji Mn przyłożone podczas wygrzewania *HP* spowodowało również wzrost odkształceń wydzieleń. Efekt ten wynika z różnicy współczynników ściśliwości *B* pomiędzy wydzieleniami (*B*<sub>W</sub>) i matrycą GaAs (*B*<sub>M</sub>) powodującym powstawanie podczas wygrzewania w warunkach *HP* dodatkowych odkształceń opisanych wzorem

$$\epsilon_{HP} = HP (1/B_{\rm W} - 1/B_{\rm M})/3$$

Odkształcenie wydzieleń w wyniku działania *HP*, przyłożonego podczas wygrzewania spowodowało zmianę naprężeń warstw GaAs:(Mn,Ga)As.

- M. Moreno, V.M. Kaganer, B. Jenichen, A. Trampert, L. Däweritz, K.H. Ploog, *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 115206.
- [2] K. Lawniczak-Jablonska, J. Bak-Misiuk, E. Dynowska, P. Romanowski, J.Z. Domagala, J. Libera, A. Wolska, M.T. Klepka, P. Dluzewski, J. Sadowski, A. Barcz, D. Wasik, A. Twardowski, A. Kwiatkowski, J. Solid State Chem., 184 (2011) 1530.

# IDENTYFIKACJA STRUKTURY DEFEKTOWEJ NIEDOMIESZKOWANYCH MONOKRYSZTAŁÓW MOLIBDENIANU WAPNIA (CaMoO4) RENTGENOWSKIMI METODAMI DYFRAKCYJNYMI

# <u>E. Wierzbicka<sup>1</sup></u>, A. Malinowska<sup>1</sup>, W. Wierzchowski<sup>1</sup>, K. Wieteska<sup>2</sup>, M. Lefeld-Sosnowska<sup>3</sup>, M. Świrkowicz<sup>1</sup>, T. Łukasiewicz<sup>1</sup> and C. Paulmann<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Institute of Electronic Materials Technology, Wólczyńska 133, 01-919 Warsaw, Poland <sup>2</sup>Institute of Atomic Energy POLATOM, 05-400 Otwock-Świerk, Poland <sup>3</sup>Institute of Experimental Physics, University of Warsaw, Hoża 69, 00-681 Warsaw, Poland <sup>4</sup>HASYLAB at DESY, Notkestr. 85, 22-603 Hamburg, Germany

Molibdenian wapnia CaMoO<sub>4</sub> (CMO) jest przedmiotem intensywnych badań ze względu na interesujące własności fizyczne i chemiczne. Może być stosowany, jako detektory scyntylacyjne, podłoża do warstw epitaksjalnych, elementy urządzeń akustooptycznych i elektrooptycznych, laserów na ciele stałym, ultrasonicznych linii opóźniających, przetworników częstotliwości, rezonatorów i detektorów promieniowania jonizującego [1,2]. Posiada strukturę krystaliczną umożliwiającą wbudowywanie dodatkowych atomów (również izotopów radioaktywnych), przez co zaczyna odgrywać dużą rolę wśród materiałów o potencjalnym zastosowaniu w energetyce jądrowej, w unieszkodliwianiu i bezpiecznym magazynowaniu odpadów radioaktywnych [3,4].

Celem pracy była szczegółowa charakterystyka oraz identyfikacja struktury defektowej monokryształów molibdenianów wapniowych CaMoO<sub>4</sub>. Badania zostały zrealizowane głównie przy pomocy dyfrakcyjnej topografii rentgenowskiej przy użyciu laboratoryjnego i synchrotronowego źródła promieniowania (przy użyciu wiązki białej promieniowania synchrotronowego, wiązki monochromatycznej promieniowania synchrotronowego oraz przy użyciu konwencjonalnych źródeł promieniowania rentgenowskiego - metodą Langa).

Otrzymane topogramy niedomieszkowanych monokryształów CaMoO<sub>4</sub> ujawniają ich stosunkowo dobrą jakość krystalograficzną. Nie zaobserwowano kontrastów dyfrakcyjnych pochodzących od pasm segregacyjnych, co wskazuje na jednorodność chemiczną materiału. Otrzymane obrazy ujawniają dość dużą gęstość kontrastów w formie "przecinków", fragmentów linii lub kropek, które mogą być związane z ujściami dyslokacji na powierzchnię próbki lub skupiskami kilku dyslokacji, co potwierdzają również transmisyjne topogramy przekrojowe. Zaobserwowano również dyslokacje tworzące lokalne granice ziaren. Granice te tworzą biały lub czarny kontrasty w zależności od wzajemnej dezorientacji sąsiednich ziaren. Kontrasty te powstają w wyniku nakładania się lub rozsunięcia obrazów poszczególnych ziaren. Z przemieszczenia obrazów można oszacować dezorientację, która w tym przypadku jest rzędu pojedynczych minut kątowych (Rys. 1.).

# A-91



Rys. 1. Synchrotronowe topogramy odbiciowe w wiązce białej monokryształu CaMoO<sub>4</sub> a) projekcyjny, b) projekcyjny z nałożonym topogramem przekrojowym, c) przekrojowy.

Na topogramach widoczna jest deformacja sieci krystalicznej związana ze strukturą blokową i dyslokacjami. Obrazy wykonane metodą topografii odbiciowej w wiązce monochromatycznej (bardziej czułej na lokalną dezorientację sieci krystalicznej) dały możliwość ujawnienia pojedynczych ziaren, jak również wygięcia płaszczyzn sieciowych. Ujawniona struktura blokowa może być spowodowana pękaniem materiału podczas procesu chłodzenia. Pękanie to związane jest z występowaniem pewnego rodzaju naprężeń termicznych. Dodatkowo zaobserwowano obecność kontrastów pochodzących od rys, co wskazuje na pewne niedoskonałości zastosowanego procesu polerowania.

- V. B. Mikhailik, S. Henry, H. Kraus, I. Solskii, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 583 (2007) 350.
- [2] S. Preziosi, R. R. Soden, L. G. Van Uitert, J. Appl. Phys 33 (1962) 1893.
- [3] T. Taurines, B. Boizot, Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 2723.
- [4] M. W. A. Stewart, E. R. Vance, WM'06 Conference, February 26-March 2, 2006, Tucson, AZ.

## PEROWSKITY La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub>

### **N.** Miniajluk<sup>1</sup>, J. Trawczyński<sup>1</sup>, M. Zawadzki<sup>2</sup>, P. E. Tomaszewski<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Zakład Chemii i Technologii Paliw, Politechnika Wrocławska, ul. Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław <sup>2</sup>Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

Mieszane tlenki metali o strukturze typu perowskitu stanowią ważną grupę materiałów badanych z myślą o wykorzystaniu, między innymi w katalizie. W pracy przedstawiono wyniki badań mieszanych tlenków typu LaMnO<sub>3</sub> o strukturze typu perowskitu. Celem pracy jest określenie wpływu częściowego zastąpienia lantanu strontem, a także osadzania tych materiałów na stabilizowanym lantanem tlenku glinu, na uzyskane struktury krystaliczne.

LaMnO<sub>3</sub> (LM), La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> (LSM) oraz 40%mas. La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> osadzonego na nośniku (tlenek glinu z dodatkiem tlenku lantanu La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 40%LSM), wytworzono metodą zol-żel z użyciem kwasu cytrynowego. W tym celu wodny roztwór azotanów metali i kwasu cytrynowego zagęszczano w wyparce, suchy prekursor wysuszono i kalcynowano: 4h/180°C, 1h/300°C oraz 4h/750°C. Próbkę osadzoną na La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wytworzono w analogiczny sposób z tym, że do roztworu azotanów metali dodano La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Puralox SBa-200, CONDEA Chemie GmbH impregnowany wcześniej azotanem lantanu i kalcynowany 4h/550°C).

Widma dyfrakcyjne wytworzonych materiałów uzyskano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert Pro (PANalytical). Identyfikacji faz dokonywano posługując się oprogramowaniem X'Pert HighScore Plus na podstawie pliku standardowych dyfraktogramów JCPDS. Średnia wielkość ziarna D została oszacowana metodą Williamsona-Halla. Powierzchnię właściwą określono za pomocą aparatu Quantachrome Autosorb-1, metodą niskotemperaturowej sorpcji azotu.

Dyfraktogramy rentgenowskie materiałów La-Mn przedstawiono na Rys. 1. Położenia refleksów dla próbki LM są charakterystyczne dla struktury romboedrycznej (grupa przestrzenna R3c) układów perowskitowych LaMnO<sub>3</sub>. Analiza struktury krystalicznej metodą Rietvelda potwierdziła, że perowskity domieszkowane strontem: LSM oraz 40%LSM, są jednoskośne i dobrze opisywane modelem struktury zaproponowanym dla cienkich warstw [1]: symetria P1121/a z parametrami sieciowymi odpowiednio: a=5,473, b=7,764, c=5,485 Å, gamma = 90,48° oraz a=5,452, b=7,735, c=5,547 Å, gamma=90,186°. Średnia wielkość krystalitów (Tab. 1) badanych nanomateriałów wynosi odpowiednio około 40 (LM) i 20 nm (LSM) (wielkości wyznaczone metodą Williamsona-Halla). Mamy więc do czynienia z nową fazą dla nanomateriałów. Ponieważ czysty LM jest trygonalny, jak kryształ objętościowy, dlatego można przyjąć, że mamy do czynienia z tzw. rozmiarową przemianą fazową występującą dla ziaren o rozmiarach około 50 nm. Jest to przemiana typu A2 lub D2, według klasyfikacji literaturowej [2].



Rys. 1. Widmo XRD materiałów La-Mn.

Tabela 1. Średni rozmiar krystalitów fazy dominującej oraz powierzchnia właściwa badanych materiałów.

Materiał	LM	LSM	40% LSM
Średni rozmiar krystalitów, nm	35	25	15
Powierzchnia właściwa, m <sup>2</sup> /g	10,5	9,7	79,3

Wszystkie wytworzone mieszane tlenki metali o strukturze perowskitu charakteryzują się słabo rozwiniętą powierzchnię właściwą (Tab. 1). Częściowe zastąpienie lantanu strontem nie zmienia w istotny sposób wielkości powierzchni właściwej. Natomiast osadzenie na nośniku La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prowadzi do materiału o dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej – można przypuszczać, że osadzone na niej perowskity są lepiej dostępne dla reagentów niż ma to miejsce w przypadku masowych odpowiedników.

- [1] H. Vincent, M. Audier i in., J. Solid State Chem. 164 (2002) 177
- [2] P.E. Tomaszewski, Ferroelectrics 375 (2008) 74

## POMIAR WIELKOŚCI ZIAREN – NIEPEWNE METODY, ZWODNICZE WYNIKI

#### Paweł E. Tomaszewski

#### Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, P. Nr 1410, 50-950 Wrocław 2

Podstawowym narzędziem do oceny nanomateriałów jest wielkość ich krystalitów. Opracowano kilkadziesiąt metod wyznaczenia wielkości krystalitów przy pomocy dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Niestety, pomimo wysiłków wielu osób, mimo upływu prawie stu lat badań, nadal nie ma dobrej metody, a wyniki obliczeń obarczone są zbyt wieloma błędami. Trudno się więc dziwić, że najczęściej stosuje się słynny wzór Scherrera i zazwyczaj bez podania szczegółowych informacji o przyjętych założeniach czy użytych parametrach i poprawkach (nawet nie wiadomo, czy oryginalny wzór Scherrera dotyczy sześciennych ziaren czy też ziaren o symetrii regularnej!). Wartość podana czasem z dokładnością do... dwóch miejsc po przecinku (*sic*!) ma się nijak do rzeczywistości.

Szczegółowa analiza wyników pomiarów dla nanokryształów CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pozwoliła na oszacowanie (bardzo grube!) zakresu wyników, jakie można osiągnąć stosując wzór Scherrera do poszczególnych linii dyfrakcyjnych oraz ich aproksymacji według metody Williamsona-Halla. Wyraźnie widać, że próbka zawiera istotną składową deformacyjną, a więc żaden z wyników jednostkowych nie jest poprawny. Jedynie ekstrapolacja pozwala na uzyskanie jednej liczby. Ale czy poprawnej? Na rysunku pokazano wyniki dla kilku podstawowych poprawek na poszerzenie aparaturowe oraz wyniki obliczeń dla parametru K=1 oraz K=0.9. Jak widać, jest w czym wybierać – mamy 112 różnych wartości!

Warto zauważyć, że analiza profili dyfrakcyjnych wykonana programem X'Pert daje inne wartości niż analiza w programie FullProf. Ciekawe, że w jednym przypadku otrzymano wynik niefizyczny (prosta aproksymacyjna ma ujemne nachylenie, czego nie przewiduje żadna teoria!).

Dziękuję panu Maciejowi Ptakowi za udostępnienie dyfraktogramów.



#### Literatura

[1] P.E. Tomaszewski - *The uncertainty in the grain size calculation from X-ray diffraction data* - Phase Transitions **86**, 260-266 (2013).

# A-94

# **ROK JANA CZOCHRALSKIEGO**

#### Paweł E. Tomaszewski

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, P. Nr 1410, 50-950 Wrocław 2



Miniony rok upłynał pod znakiem przygotowań do uchwalenia przez Sejm RP roku 2013 "Rokiem Jana Czochralskiego". Uchwała Sejmu nosi datę 7 grudnia 2012 r. (MP, poz. 990). Pełna mobilizacja środowisk naukowych i technicznych całego kraju zaowocowała wieloma inicjatywami - sesje naukowe, referaty, kongresy międzynarodowe dedykowane prof. Janowi Czochralskiemu to tylko jedna strona medalu. Liczne wywiady i audycje radiowe i telewizyjne są dobrą okazia do nagłośnienia sprawy prof. Czochralskiego. Do obchodów Roku właczyły instytucje sie różne stowarzyszenia. i Szczególnym zainteresowaniem cieszy się

wystawa przygotowana przez Annę Dudę-Nowicką z Urzędu Miasta w Kcyni; kopia wystawy wędruje po Polsce zaglądając nie tylko do PAN i uczelni, ale także do małych miejscowości a nawet do wiejskich szkół. Nieoczekiwanym efektem ogłoszenia Roku Czochralskiego jest dotarcie z informacjami o Profesorze do młodzieży i dorosłych w małych miejscowościach. Wiele gminnych bibliotek publicznych, tych najmniejszych ale bardzo ważnych ośrodków kulturalnych, przygotowało tzw. wystawki, czyli małe wystawy, poświęcone patronom roku 2013, a więc i Janowi Czochralskiemu. Ta rola bibliotek jest nie do przecenienia - Czochralski "trafił pod strzechy"!

Przygotowane zostały dwa filmy o Janie Czochralskim, które zostaną pokazane podczas "wieczoru filmowego". W druku jest tłumaczenie biografii Czochralskiego na język angielski. Kilkaset egzemplarzy trafi do uczestników Światowego Kongresu Wzrostu Kryształów ICCGE-17, który po raz pierwszy odbędzie się w Polsce.

Do ciekawych pomysłów należy nazwanie planetoidy 2007 TY4 imieniem prof. Jana Czochralskiego – to dzieło uczniów XIII LO w Szczecinie.

Wszelkie inicjatywy bieżącego roku stara się rejestrować "Biuletyn Roku Czochralskiego". Zapraszam do lektury :-)

# BADANIE WPŁYWU WARUNKÓW REAKCJI 4-FENYLOIMIDAZOLO-2-TIOLU Z JODEM NA OTRZYMANY PRODUKT

#### Marcin Biesiada, Anita Owczarzak, Maciej Kubicki

#### Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 86b, 61-614 Poznań

Do tej pory przeprowadzono szereg reakcji tioamidów z jodem prowadzących do takich produktów jak kompleksy z przeniesieniem ładunku (*charge transfer*) zwanych strukturami "spoke"[1-6], w których cząsteczka jodu przyłączona jest do atomu siarki grupy tionowej oraz "*extended spoke*" [4,7,8], w których dwie cząsteczki jodu są przyłączone do grupy tionowej; sole jodonowe [1,5,8,9], w których jod pełni role łącznika między dwoma cząsteczkami tioamidu; disiarczki [10-12] oraz sole polijodkowe [1,2,8,10,12-14] zawierające od 3 do 29 atomów jodu w łańcuchu. Otrzymano również związki, w których jod przyłącza do grupy tionowej tworząc liniową strukturę jod-siarka-jod [8].

Celem prezentowanych badań są reakcje tioamidu – 4-fenyloimidazolo-2-tiolu w obecności jodu pod postacią jodu cząsteczkowego lub kwasu jodowodorowego w różnych warunkach. Głównymi zmiennymi tych reakcji było obecność kwasu halogenowodorowego innego niż kwas jodowodorowy i różne rozpuszczalniki. W wyniku tych reakcji otrzymano 5 różnych typów struktur: disiarczek (1), trijodek (2), struktura "*spoke*" (3), sól jodoniowa (4), oraz dwa izomorficzne siarczki (5) i (6),. Wszystkie związki były otrzymane w postaci monokryształów i określono ich strukturę za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej.

- V. Daga, S.K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, M. Kubicki, J H.Z. dos Santos, I.S. Butler, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2002) 1718-1728.
- [2] D.W. Allen, R. Berridge, N. Bricklebank, S.D. Forder, F. Palacio, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, P.J. Skabara, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 3975-3977.
- [3] G.J. Corban, C.D. Antoniadis, S.K. Hadjikakou, N. Kourkoumelis, V.Yu. Tyurin, A. Dolgano, E.R. Milaeva, M. Kubicki, P. V. Bernhardt, E.R.T. Tiekink, S. Skoulika, N. Hadjiliadis, *Heteroatom Chemistry*, 23 (2012) 498-511.
- [4] I.-E. Parigoridi, G.J. Corban, S.K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, N. Kourkoumelis, G. Kostakis, V. Psycharis, C.P. Raptopoulou, M. Kubicki, *Dalton Trans.*, (2008) 5159-5165.
- [5] G.J. Corban, S.K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, M. Kubicki, E.R.T. Tiekink, I.S. Butler, E. Drougas, A.M. Kosmas, *Inorg. Chem.*, 44 (2005) 8617-8627.
- [6] C.D. Antoniadis, G. Corban, S.K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, M. Kubicki, S. Warner, I.S. Butler, Eur. J. Inorg Chem., (2003) 1635-1640.
- [7] F. Freeman, J.W. Ziller, H.N. Po, M.C. Keindl, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 2586-2591.
- [8] P.D. Boyle, J. Christie, T. Dyer, S.M. Godfrey, I.R. Howson, C. McArthur, B. Omar, R.G. Pritchard, G.R. Williams, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2000) 3106-3112.
- [9] G.L.-H. Lin, H. Hope, Acta Cryst. B., 28 (1972) 643-646.
- [10] A.M. Owczarzak, M. Kubicki, N. Kourkoumelis, S.K. Hadjikakou, RSC Advances., 2 (2012) 2856-2867.
- [11] O. Foss, J. Johnsen, O. Tvedten, Acta Chem. Scand. 12 (1958) 1782-1798.
- [12] C.D. Antoniadis, S.K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, M. Kubicki, I.S. Butler, Eur. J. Inorg Chem., (2004) 4324-4329.
- [13] P.H. Svensson, L. Kloo, Chem. Rev., 103 (2003) 1649–1684.
- [14] C.D. Antoniadis, S.K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, M. Kubicki, I.S. Butler, New J. Chem., 29 (2005) 714-720.

# POLIMER KOORDYNACYJNY [Cd{SSi(OtBu)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>( $\mu$ -C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>)·CH<sub>3</sub>OH]<sub>n</sub>

### Łukasz Ponikiewski, Agnieszka Pladzyk

Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

Prezentowane wyniki stanowią kontynuację badań dotyczącą syntezy polimerów koordynacyjnych metali przejściowych z tri-*tert*-butoksysilanotiolem jako ligandem Sdonorowym na drodze samoorganizacji z zastosowaniem ligandów posiadających system sprzężonych wiązań  $\pi$  [1]. Ostatnio otrzymaliśmy również szereg tri-*tert*-butoksysilanotiolanowych kompleksów kadmu o budowie polimerycznej typu 1D z aminami alifatycznymi jako ligandami mostkującymi [2].

Tym razem reakcja tri-*tert*-butoksysilanotiolanu kadmu  $[Cd{SSi(OtBu)_3}]_2$  z 4,4'-azopirydyną pozwoliła na otrzymanie polimeru koordynacyjnego typu 1D i wzorze  $[Cd{SSi(OtBu)_3}_2(\mu-C_{10}H_8N_4)\cdot CH_3OH]_n$  1, którego łańcuch przyjmuje topologię typu zigzag. Jon kadmu w prezentowanym związku koordynowany jest przez dwie reszty  $(tBuO)_3SiS^-$  w sposób O,S-chelatujący oraz przez cząsteczkę azopirydyny, która pełni



rolę liganda N-donorowego i łączy kolejne jony metali. W rezultacie na atomach Cd<sup>II</sup> tworzą się centra koordynacji rdzeniu CdN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. W strukturę związku dodatkowo wbudowuje się cząsteczka metanolu.

	1
układ krystalograficzny	trójskośny
grupa przestrzenna	<i>P</i> -1
parametry komórki elementarnej	a = 9.6926(6)  Å
	b = 12.9675(9) Å
	c = 21.1534(12)  Å
	$\alpha = 97.175(5)^{\circ}$
	$\beta = 97.535(5)^{\circ}$
	$\gamma = 101.385(5)^{\circ}$
V	2552.63 Å <sup>3</sup>
Ζ	2

Rys. 1. Fragmenty sieci kompleksu [Cd{SSi(O'Bu)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(μ-C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>)·CH<sub>3</sub>OH] 1. Dla czytelności rysunku pominięto atomy H oraz grupy tert-butylowe, numeracja tylko dla części niezależnej. Elipsoidy drgań termicznych 20%.

#### Badania wykonano w ramach grantu MNiSzW nr N N204 155940

- [1] A. Pladzyk, K. Baranowska, Z. Anorg. All. Chem., 635 (2009) 1638.
- [2] A. Pladzyk, K. Baranowska, K. Dziubińska, Ł. Ponikiewski, Polyhedron 50 (2013) 121.

# STRUKTURA POCHODNYCH ARYLOSULFONAMIDÓW – NOWYCH ANTAGONISTÓW RECEPTORÓW DOPAMINERGICZNYCH D<sub>2</sub>

<u>Agata Piaskowska</u><sup>a</sup>, Marcin Kołaczkowski<sup>b</sup>, Justyna Kalinowska-Tłuścik<sup>a</sup>

 <sup>a</sup> Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków,
 <sup>b</sup> Wydział Farmaceutyczny, Collegium Medicum, Uniwersytet Jagielloński, ul. Medyczna 9, 30-688 Kraków
 E-mail: piaskowska@chemia.uj.edu.pl

Rola receptorów dopaminergicznych w organizmie związana jest z regulacją wielu funkcji życiowych kontrolowanych przez Ośrodkowy Układ Nerwowy (OUN), takich jak: ruch, świadomość, emocje oraz układ nagrody [1]. Zaburzenia funkcjonowania układu dopaminergicznego obserwuje się w przypadku wielu chorób neurologicznych i psychiatrycznych. Wśród nich najbardziej znane są: parkinsonizm, schizofrenia, depresja, zespół Tourette'a, ADHD, zaburzenia afektywne dwubiegunowe oraz choroba Huntingtona [2].

Receptor dopaminergiczny  $D_2$  jest celem działania wielu leków stosowanych w leczeniu różnego typu psychoz. Blokowanie tych receptorów wyzwala efekt przeciwpsychotyczny, dlatego też jego związki antagonistyczne, jak np. amisulpryd, klozapina czy flufenazyna, używane są w leczeniu schizofrenii oraz fazy maniakalnej choroby afektywnej dwubiegunowej [3].

W naszych badaniach skupiamy się na poszukiwaniu zależności pomiędzy strukturą a aktywnością nowych potencjalnych leków, bazując na ich strukturach krystalicznych. Prezentowane związki zostały zaprojektowane i zsyntezowane jako ligandy wieloreceptorowe [4], działające antagonistycznie na wiele reptorów OUN, w tym także receptory D<sub>2</sub>. Rozpatrywane związki należą do arylosulfonamidów, pochodnych benzoksazolu oraz piperydyny. Wszystkie wymienione fragmenty występują w strukturze wielu biologicznie aktywnych cząsteczek [5].

Prezentujemy struktury krystaliczne dwóch pochodnych arylosulfonamidów, wykrystalizowanych w postaci chlorowodorku (Rys. 1 i 2). Badania aktywności biologicznej rozpatrywanych związków wykazały, że wiązalność jednego z nich (1) do receptora  $D_2$  jest pięć razy większa niż drugiego (2). Dla otrzymanych struktur krystalicznych przeprowadzono analizę oddziaływań międzycząsteczkowych. Pojedyncza cząsteczka tworzy dwa wiązania wodorowe N-H...Cl<sup>-</sup>, z których jedno jest wspomagane ładunkiem, z przeciwjonem zlokalizowanym na protonowanym atomie azotu piperydyny. Wspomniane oddziaływania tworzą odmienne motywy strukturalne w obu kryształach.



Rysunek 1. Cząsteczka związku 1.

W przypadku związku (1) obserwowane są centrosymetryczne dimery, natomiast w krysztale antagonisty (2) występuje motyw zygzaka, rozciągający się wzdłuż kierunku [010]. Dodatkowo, zdefiniowano kilka słabszych oddziaływań pomiędzy alifatycznymi donorami wodoru C-H i atomami tlenu grupy sulfonylowej, występującymi w charakterze akceptora. Ostatnie wspomniane oddziaływania stabilizujące sugerują, że grupa sulfonylowa jest interesującym fragmentem farmakofora. Mimo obecności w obu cząsteczkach kilku pierścieni aromatycznych, nie powstają oddziaływania  $\pi$ - $\pi$ .



Rysunek 2. Cząsteczka związku 2.

- Neuroscience, 3rd Edition; Purves, D.; Augustine, G. J.; Fitzpatrick, D.; Hall, W. C.; LaMantia, A.-S.; McNamara, J. O.; Williams, S. M., Eds.; 3rd ed.; Sunderland, Massachusets: Sinauer Asociates Inc, 2004.
- [2] Beaulieu, J.-M.; Gainetdinov, R. R. Pharmacol. Rev. 2011, 63, 182–217.
- [3] Kapur, S.; Mamo, D. Progress in Neuro-Psychopharmacology & Biological Psychiatry 2003, 27, 1081–1090.
- [4] Kołaczkowski, M.; Kowalski, P.; Jaśkowska, J.; Marcinkowska, M.; Mitka, K.; Bucki, A.; Wesołowska, A.; Pawłowski, M. Arylsulfonamides for the treatment of CNS diseases. WO 2012/035123 A1, March 23, 2012.
- [5] Chojnacka-Wójcik, E.; Kłodzińska, A.; Drabczyńska, A.; Pawłowski, M.; Charakchieva-Minol, S.; Chłoń, G.; Gorczyca, M. Eur. J. Med. Chem. 1995, 30, 587–592.

PLAKATY – SESJA B POSTERS – SESSION B

## CRYSTALLOGRAPHIC CHARACTERISATION OF RNA CONTAINING CCG REPEATS

### <u>Agnieszka Kiliszek</u>, Ryszard Kierzek, Włodzimierz Krzyżosiak, Wojciech Rypniewski

Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland

CCG repeats are highly over-represented in exons of the human genome. Usually they are located in the 5' untranslated regions (5'UTR) but are also abundant in translated sequences of genes. The CCG repeats are associated with three tri-nucleotide repeat disorders: Huntington's disease, myotonic dystrophy type 1 and chromosome X-linked mental retardation (FRAXE).

The secondary structure of the CCG repeats form a hairpin whose stem is formed by alternating C-G and G-C and non-canonical C-C base pairs. The terminal loop of hairpin contains either 4 nt or 7 nt. The non-canonical C-C pairs are relatively rare in RNA structures and were shown to be thermodynamic the weakest of the N-N pairs in the CNG runs. Moreover, the nature of the C-C pairs, their impact on RNA helix geometry and consequences for interactions of double-stranded CCG regions with proteins has not been so far detailed characterised.

In this study, we present two crystal structures containing double-stranded CCG repeats: one of an RNA in the native form, and one containing LNA nucleotides. Both duplexes form A-helices but with strands slipped in the 5' (native structure) or the 3' direction (LNA-containing structure). As a result, one of two expected C-C pairs is eliminated from the duplex. Each of the three observed C-C pairs interacts differently, forming either one weak H-bond or none. LNA nucleotides have no apparent effect on the helical parameters but the base stacking is increased compared to the native duplex and the distribution of electrostatic potential in the major groove is changed. The CCG crystal structures explain the thermodynamic fragility of CCG runs and throw light on the observation that the MBNL1 protein recognises CCG runs, as well as CUG and CAG, but not the relatively stable CGG repeats.

FUNDING:

Ministry of Science and Higher Education N-N301-0171634. Scholarship START of the Foundation for Polish Science.

## NOVEL SSB PROTEIN FROM PSYCHROPHILIC BACTERIA PSEUDOALTEROMONAS HALOPLANKTIS

### Marcin Olszewski, Marta Nowak, Marta Śpibida, Józef Kur

Department of Microbiology, Gdańsk University of Technology, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland

Single-stranded DNA-binding proteins (SSBs) play an essential role in processes connected with ssDNA metabolism in all living organisms and viruses. In recent years, there has been an increasing interest in SSBs because they find numerous applications in molecular biology techniques and analytical methods. *Pseudoalteromonas haloplanktis* is facultative psychrophilic bacteria and is used as a host in "cold" gene-expression system.

We report a characterization of single-stranded DNA binding (SSB) from the psychrophilic bacteria *Pseudoalteromonas haloplanktis* (*Pha*SSB). It has the longest amino acid sequence (244 amino acids) among all known bacterial SSBs with one OB-fold per monomer. *Pha*SSB possess a high sequence similarity to *Escherichia coli* SSB (48% identity and 57% similarity) and works as a homotetramer. When analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) the melting temperature T<sub>m</sub> was 63°C. *Pha*SSB is the first characterized SSB from cold-adapted bacteria and possess relatively high thermostability.

# CHARAKTERYSTYKA BIAŁKA Prib O UNIKALNEJ MONOMERYCZNEJ STRUKTURZE Z TERMOFILNEJ BAKTERII *THERMOANAEROBACTER TENGCONGENSIS*

#### Marta Śpibida, Marta Marszałkowska, Marcin Olszewski

Katedra Mikrobiologii, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

Białko PriB jest jednym z kluczowych białek primosomu bakteryjnego, który stanowi kompleks białkowy odgrywający ważną rolę w replikacji DNA. Białko PriB bierze udział w tym procesie na nici opóźnionej widełek replikacyjnych.

Do tej pory zdeponowano dziesięć struktur białek PriB w banku PDB, przyjmujących formę homodimeryczną, przy czym najlepiej poznano strukturę z *E. coli* (*Eco*PriB). Każda monomeryczna cząsteczka PriB posiada domenę wiążącą jednoniciowe DNA (oligonucleotide/oligosaccharide binding (OB) domain), która dopiero w parze z drugą cząsteczką jest funkcjonalna. Wyjątek stanowi, będące w kręgu naszych zainteresowań, białko PriB z *Thermoanaerobacter tengcongensis (Tte*PriB), o unikalnej budowie, bo posiadające w monomerycznej formie dwie domeny OB, przez co zdolność wiązania ssDNA ma pojedyncza cząsteczka białka. W ubiegłym roku opublikowaliśmy zmutowaną formę tego białka zawierającą N-terminalną domenę OB, otrzymując wysokiej jakości kryształy, które pozwoliły na rozwiązanie struktury *Tte*PriB z atomową rozdzielczością *ab initio*, co jest niezmiernie rzadkie w przypadku białek.

Obecnie nasze badania skupiliśmy na charakterystyce biochemicznej białka *Tte*PriB w odniesieniu do dobrze opisanego białka *Eco*PriB, z wykorzystaniem m.in. metod biologii molekularnej i mikrokalorymetrii zarówno różnicowej (DSC), jak i mikrokalorymetrii miareczkującej (ITC).

## STRUCTURE PREDICTION OF SSB PROTEINS FROM PSYCHROPHILIC BACTERIA

## Marta Poleska<sup>1</sup>, Marta Marszałkowska<sup>2</sup>, Marta Śpibida<sup>2</sup>, <u>Marcin Olszewski<sup>2</sup></u>

 <sup>1</sup>Faculty of Mathematics, Gdańsk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland
 <sup>2</sup>Department of Microbiology, Gdańsk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland

Single stranded DNA - binding proteins are vital components of cells in every living organisms. They are involved in processes connected with single stranded DNA metabolism - replication, recombination and repair processes. There is an increasing interest in SSBs, since they have applications in molecular biology techniques and can be used as valuable analytical tools.

Although many SSB proteins have already been sequenced, only several have their 3D structure deposited in Protein Data Bank (PDB) obtained by traditional NMR techniques or X-ray crystallography. Here comes the advantages of computational structure modeling. The work presents structures of SSB proteins modeled using comparative methods for protein structure prediction. One of generally available software GeneSilico MetaServer and FRankenstein3D tool were used. Presentation shows structure models for SSB proteins that come from a group of psychrophilic bacteria: *Psychroflexus torquis*, and *Desulfotalea psychrophila*, *Pseudoalteromonas haloplanktis*, chosen for modeling because of their unique features that can implicate novel functions and properties. Obtained structures are matched against the known protein *Eco*SSB derived from *Escherichia coli* which is the representative of the group of mesophiles.

The infrared studies show good similarity of modeled protein to templates used, what can be regarded as a prognostic of their good quality. Known structure for given sequences allows researchers to describe further properties of the protein.

# WPŁYW JONÓW WAPNIA NA OLIGOMERYZACJĘ BIAŁKA EFEKTOROWEGO HOPQ1 Z *PSEUDOMONAS SYRINGAE* ORAZ STRUKTURA KOMPLEKSU HOPQ1 Z BIAŁKIEM 14-3-3 Z TYTONIU

### <u>Michał Taube</u><sup>1</sup>, Fabian Giska<sup>2</sup>, Magdalena Krzymowska<sup>2</sup>, Jacek Hennig<sup>2</sup>, Maciej Kozak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Zakład Fizyki Makromolekularnej, Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adam Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 85 61-614 Poznań
<sup>2</sup>Pracownia Patogenezy Roślin, Instytut Biofizyki i Biochemii Polskiej Akademii Nauk, ul. Pawińskiego 5a 02-106 Warszawa

Roślinne patogeny bakteryjne używają systemu sekrecyjnego typu III (TTSS) do wprowadzania białek do apoplastu lub komórki roślinnej w celu osłabienia odpowiedzi odpornościowej oraz ułatwienia kolonizacji. Wiele z tych białek jest rozpoznawanych przez układ odpornościowy rośliny, który inicjuje programowalną śmierć komórki w miejscu infekcji by zatrzymać dalszy jej rozwój.

Białko HopQ1 jest efektorem białkowym wstrzykiwanym przez TTSS przez bakterie Pseudomonas syringae. Szczepy bakterii, które posiadają gen kodujący białko HopQ1 są w stanie infekować fasolę, ale są rozpoznawane przez układ odpornościowy roślin tytoniu (Nicotiana spp.) [1]. HopQ1 posiada C-końcową domenę homologiczną w stosunku do bakteryjnych hydrolaz nukleozydów oraz N-końcową, specyficzną dla białek z rodziny HopQ1. Domena ta charakteryzuję się motywem wiażacym białka z rodziny 14-3-3. Eksperymenty typu *pull-down* wykazały wiazanie sie białek HopO1 z białkami 14-3-3 z N. benthamiana oraz fosforylację seryny 51(Ser51) w motywie rozpoznawanym przez białka 14-3-3 [2]. Fosforylacja ta jest niezbędna do wiazania się białek 14-3-3. Mutacja Ser51Ala wpływa na lokalizację wewnątrzkomórkową białka HopQ1 wskazując na rolę białek 14-3-3 w eksporcie z jądra komórkowego lub osłabianiu importu do jądra. Prawdopodobny jest również udział białek 14-3-3 w wiązaniu się białka HopQ1 z innymi białkami roślinnymi. Domena C-końcowa posiada domniemane miejsca wiązania jonów wapnia, chociaż nie posiada właściwości katalitycznych hydrolazy nukleozydów. Traktowanie białka HopQ1 w EGTA powoduje dimeryzację białka.

Za pomocą małokątowego rozpraszania promieniowania synchrotronowego (SAXS) zbadano strukturę białka HopQ1 w roztworze jak również wpływ EGTA na jego konformację. Porównywano także strukturę mutanta (Asp107Ala,Asp108Ala) ze strukturą białka dzikiego. Wykazano, że dzikie białko HopQ1 pod wpływem EGTA dimeryzuję i posiada kształt podobny do mutanta (Asp107Ala,Asp108Ala) HopQ1. Dimeryzacja ta jest odwracalna po dodaniu nadmiaru CaCl<sub>2</sub> względem EGTA. Mutant HopQ1 niezależnie od dodatku wapnia lub EGTA wykazuję dimeryzację.

Ufosforylowane białko HopQ1 tworzy z kolei kompleks z białkiem 14-3-3 w stosunku molowym 1:2. Za pomocą SAXS zbadano kompleks białek HopQ1:14-3-3 oraz wymodelowano jego niskorozdzielczą strukturę. HopQ1 oddziałuje z białkiem 14-3-3 poprzez domenę N-terminalną. Wiązanie białka HopQ1 przez białko 14-3-3 nie zmienia konformacji obu molekuł.

# **B-5**

Badania finansowane w ramach projektu NCN nr 2012/05/N/ST3/03087.

- [1] P.Ferrante, C.R.Clarke, K.A.Cavanaugh, R.W.Michelmore, R.Buonaurio, B.A.Vinatzer, *Molecular Plant Pathology* **10** (2009),837–842.
- [2] F.Giska, M.Lichocka, M.Piechocki, M.Dadlez, E.Schmelzer, J.Hennig, M.Krzymowska. *Plant Physiol.* **161**(2013),2049-61.
- [3] D.I.Svergun, Biophys. J. 76 (1999), 2879-2886.

### CHARACTERIZATION OF STRUCTURAL AND ENZYMATIC PROPERTIES OF A NOVEL PROTEASE

### Michal Zdzalik<sup>1</sup>, Magdalena Kalinska<sup>1</sup>, Przemyslaw Cichon<sup>1</sup>, Justyna-Stec Niemczyk<sup>2</sup>, Abber Jabaiah<sup>3</sup>, Wladyka Benedykt<sup>2</sup>, Patric S. Daugherty<sup>3</sup>, Henning R. Stennicke<sup>4</sup>, Adam Dubin<sup>2</sup>, Jan Potempa<sup>1</sup> i <u>Grzegorz Dubin<sup>1</sup></u>

<sup>1</sup>Department of Microbiology and <sup>2</sup>Department of Analytical Biochemistry, Faculty of Biochemistry, Biophysics and Biotechnology, Jagiellonian University, Krakow, Poland <sup>3</sup>Department of Chemical Engineering, University of California at Santa Barbara, Santa Barbara, CA, USA <sup>4</sup>Protein Engineering, Novo Nordisk A/S, Maaloev, Denmark

Selected strains of staphylococci secrete up to six homologous serine proteases grouped in a single *spl* operon. SplA, B and C proteases were previously characterized, but the properties of SplD, E and F proteins remain unknown. Here we characterize the properties of SplD protease. P1 substrate specificity of recombinant protease was determined using a combinatorial library of synthetic peptide substrates demonstrating exclusive preference for Thr, Ser, Leu, Ile, Ala and Val. Following, a high-throughput cell surface protein substrate display and selection method (CLIPS) was utilized to profile further subsites recognized by SplD. The analysis demonstrated an unexpectedly narrow specificity of the protease recognizing three consecutive residues with a consensus motif of  $(Y/W)(L/P)(L/T)\downarrow S$ . In order to explain the molecular basis of the restricted substrate specificity we have crystallized the enzyme in two different conditions and refined the structures to 1.6 Å and 2.1 Å resolution. Analysis of obtained structures explains the determinants of P1 residue preference at atomic level, but does not clearly account for P2 or P3 specificity.

# ZNACZENIE BADAŃ RENTGENOSTRUKTURALNYCH W POLIMORFIZMIE SUBSTANCJI CZYNNYCH NA PRZYKŁADZIE LAPATYNIBU

### <u>Kinga Trzcińska</u>, Marta Łaszcz, Anna Witkowska, Marek Kubiszewski, Piotr Krzeczyński\*, Wojciech Łuniewski\*

### Instytut Farmaceutyczny, ul. Rydygiera 8, 01 -793 Warszawa, Zakład Analityki Badawczej, \*Zakład Chemii

Jednym z wymogów dokumentacji rejestracyjnej dla substancji czynnych jak również surowców i półproduktów oraz zanieczyszczeń jest potwierdzenie ich tożsamości [1]. Również diagnostyka polimorfizmu substancji czynnej jest narzucona przez wymagania ICH Q6A [2]. Kluczowe znaczenie w identyfikacji mają badania rentgenostrukturalne. Ogromną zaletą tych badań jest możliwość jednoznacznego ustalenia struktury chemicznej.

Na temat rozwiązanej struktury monowodzianu ditosylanu lapatynibu (LB MDTS) jest dostępna publikacja, w której są przedstawione parametry komórki elementarnej wyznaczone za pomocą rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej (XRPD). LB MDTS krystalizuje w układzie rombowym w grupie przestrzennej P*bca* o następujących parametrach: [Å]; a = 9,685(3), b = 29,364(3), c = 30,733(3) [3].

W trakcie prowadzonych badań poliformizmu nad LB MDTS zostały otrzymane kryształy. W wyniku rentgenowskiej analizy strukturalnej wykazano, że badany związek jest monotosylanem lapatynibu. (LB MTS). LB MTS krystalizuje w układzie rombowym w grupie przestrzennej  $P2_12_12_1$  o następujących parametrach: [Å]; a = 5,7628(3), b = 20,745(8), c = 29,4155(3). Podczas prac badawczych dotyczących zdefiniowano również spektroskopową i termiczną charakterystykę monotosylanu lapatynibu.

#### Podziękowania

Pomiary rentgenostrukturalne dla LB MTS wykonano w Laboratorium Badań Strukturalnych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Badania nad lapatynibem wykonano w ramach projektu: "Innowacyjne technologie leków onkologicznych o szczególnym znaczeniu terapeutycznym i społecznym" nr UDA-POIG.01.03.01-14-069/08-00.

#### Literatura

[1] Dz. U. 2003, Nr 154, poz. 1506, moduł 3.2.S,

[2] Wytyczne ICH Q6A,

[3] P. Varlashkin et al. Powder Diffr. 24 (3), 250 - 253, 2009

### STRUCTURAL AND ANTIVIRIAL STUDIES OF DIPETALACTONE AND ITS METHYL DERIVATIVE

## <u>Aleksandra Drzewiecka</u><sup>1</sup>, Anna E. Kozioł<sup>2</sup>, Piotr Borowski<sup>2</sup>, Paolo La Colla<sup>3</sup>, Marta Struga<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, 02-668 Warszawa, Poland <sup>2</sup>Faculty of Chemistry, Maria Curie-Sklodowska University, 20-031 Lublin, Poland <sup>3</sup>Dept of Biomedical Science and Technology, University of Cagliari, Cagliari, Italy <sup>4</sup>Faculty of Medicine I, Medical University of Warsaw, 02-007 Warszawa, Poland

Pyranocoumarins are common constituents of plants of the genus Calophyllum, belonging to the Glusiaceae family. The Calophyllum genus, a group of tropical trees of ca. 200 species, have been widely used by natives as a source of various medicines to treat a large group of diseases [1,2]. The data reported in the literature concerning the chemical and biological properties of those plants reveal that they are strongly active against cancer cell lines and show anti-human immuno-deficiency virus activity [1-4]. The authors suggest that these properties are directly related to the presence of dipyranocoumarin moiety. The unique subclass within the HIV-1 non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors is formed by the calanolides [1,2]. Calanolide A was the first natural product identified as active and has recently been investigated in the phase II/III of clinical trials [5]. Some other analogues, such as inophyllum B and cordatolide A have also been isolated from the diverse species of the genus Calophyllum and identified to be specific HIV-1 reverse transcriptase inhibitors [1,2,5]. Those phytochemicals have the common scaffold – the tetracyclic dipyranocoumarin core, and differ in the substituents at the C4 position (eg. methyl group in cordatolides, propyl in calanolides, and phenyl in inophyllums). Moreover, each subgroup has characteristic substituents bonded to the **d**-ring (Figure 1; viz. methyl, hydroxyl or carbonyl groups).

Since the natural resources (tropical trees of the Glusiaceae family) rich of such coumarins are limited, those compounds have been widely obtained in the laboratories; eg. calanolide A has been synthesized and was found to have similar actions to the natural product [6]. The search for the structural data in the Cambridge Structural Database for this group of compounds indicated that to date only one has been described [7]; for the majority of compounds the spectroscopic methods have been used to establish their structure.

In our group, two simple pyranocoumarins: dipetalactone (6,6,10,10-tetramethyl-6H,10*H*-dipyrano[2,3-f;2',3'-h]coumarin) (1) and its C4-methyl derivative (2) (Figure 1) have been obtained. The main goal of our study was to describe the stereochemistry and antivirial properties of compounds being widely used as conformational scaffold for the synthesis of potent anti-HIV drugs, such as eg. calanolide A.

The structures of those compounds, explored on the basis of 1D and 2D NMR techniques in solution and the DFT/B3LYP calculations for the single molecule of dipetalactone, are in good agreement with those found in the crystals. In the tetracyclic dipetalactones the coumarin ring systems are nearly planar and the pyran rings adopt a distorted sofa conformation.



Fig. 1. Chemical structure of the investigated compounds 1 and 2.

The two compounds crystallize with two symmetry independent molecules, **A** and **B**. The  $\pi$ -stacking is the main force stabilizing the pairs of centrosymmetric dimers, **A**•**A** and **B**•**B**. In both crystals these dimers interact via the intermolecular C–H...O and C–H... $\pi$  hydrogen bonds forming three-dimensional supramolecular frameworks which are nearly isostructural. The MP2 calculations reveal that the dimers of dipetalactone only slightly distort upon the crystal formation as compared with those in the gas phase. The energy increase upon such a distortion was estimated as ca. 4 kcal mol<sup>-1</sup>. In addition, the binding energy for the dimer was found to be ca. 20 kcal mol<sup>-1</sup>.

Dipetalactone and its methyl derivative were examined for cytotoxicity as well as anti-HIV activity. Results of the pharmacological tests of compounds 1 and 2 are significantly worse than those reported for calanolides. It suggests that the dipyranocoumarin system substituted only by the methyl groups, having a hydrophobic character, does not posses biological activity. In contrast to the studied compounds, the natural dipyranocoumarins isolated from the plants of the genus *Calophyllum* contain the –OH or =O groups substituted to the **d**-ring. Therefore, they are able to form strong hydrogen bonds (e.g. O–H...O) that seems to be responsible for their activity.

#### References

- [1] V. Cechinel Filho, C. Meyre-Silva, R. Niero, Chem. Biodivers., 6 (2009) 313.
- [2] X.H. Su, M.L. Zhang, L.G. Li, C.H. Huo, Y.C. Gu, Q.W. Shi, Chem. Biodivers., 5 (2008) 2579.
- [3] S. Kawaii, Y. Tomono, K. Ogawa, M. Sugiura, M. Yano, Y. Yoshizawa, C. Ito, H. Furukawa, *Anticancer Res.*, **21** (2001) 1905.
- [4] S. Kimura, C. Ito, N. Jyoko, H. Segawa, J. Kuroda, M. Okada, S. Adachi, T. Nakahata, T. Yuasa, V.C. Filho, H. Furukawa, T. Maekawa, *Int. J. Cancer*, **113** (2005) 158.
- [5] T. Ma, L. Liu, H. Xue, L. Li, C. Han, L. Wang, Z. Chen, G. Liu, J. Med. Chem., 51 (2008) 1432.
- [6] M.T. Flavin, J.D. Rizzo, A. Khilevich, A. Kucherenko, A.K. Sheinkman, V. Vilaychack, L. Lin, W. Chen, E.M. Greenwood, T. Pengsuparp, J.M. Pezzuto, S.H. Hughes, T.M. Flavin, M. Cibulski, W.A. Boulanger, R.L. Shone, Z.Q. Xu, J. Med. Chem., 39 (1996) 1303.
- [7] A.D. Patil, A.J. Freyer, D.S. Eggleston, R.C. Haltiwanger, M.F. Bean, P.B. Taylor, M.J. Caranfa, A.L. Breen, H.R. Bartus, R.K. Johnson, R.P. Hertzberg, J.W. Westley, J. Med. Chem., 36 (1993) 4131.
# **CRYSTAL STRUCTURES OF EQUINE AND BOVINE SERUM ALBUMINS IN COMPLEX WITH 3,5-DIIODOSALICYLIC ACID**

## Bartosz Sekuła, Kamil Zieliński, Anna Bujacz

## Institute of Technical Biochemistry, Technical University of Lodz, Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź

Serum albumin is the main transport protein of vertebrate plasma. It carries a number of endogenous and exogenous ligands within circulatory system. Among compounds, which can be bound by albumin there are metabolites, waste products, toxins and many drugs.

In the triple-domain and highly helical structure of serum albumin, many binding pockets can be distinguished. There are two regions within domain II and III, called Drug Sites (DS1 and DS2) or Sudlow's sites, which are able to bind a variety of heterocyclic and aromatic carboxylic acids. Moreover, crystal complexes of human serum albumin (HSA) deposited in PDB reveal up to eleven sites responsible for fatty acids incorporation (FA sites).

Here we present the structural study of the equine (ESA) and bovine (BSA) serum albumin binding ability. We have determined crystal structures of ESA and BSA complexes with 3,5-diiodosalicylic acid (DIS) at 2.10 Å and 2.65 Å, respectively.

Salicylic acid derivatives are components of many products, such as drugs, dyes, flavors, and preservatives. DIS is an intermediate of some veterinary anthelmintic medications. The presence of iodine atoms makes DIS not only a source of heavy atom phases, but also a good ligand for analyzing protein binding properties.

Based on crystal structures of ESA-DIS and BSA-DIS complexes we have identified four DIS binding locations in each serum albumin molecule. Three binding sites are common in both albumins and one site differs. The two DIS molecules are bound in both Sudlow's pockets of ESA and BSA and the third one binding site is placed in domain I, which corresponds to the FA1 site. DIS4 site of BSA is placed in the other compartment of Drug Site 1, while in ESA DIS4 pocket is formed between two subunits of domain III, close to the surface of the protein.

The comparison of these structures with an analogous complex of human serum albumin shows many differences of albumin binding properties. HSA can bind two DIS molecules without fatty acids and only one DIS site is observed in the presence of fatty acids (PDB ID: 2BXL). However, human serum albumin is unable to bind the 3,5-diiodosalicylic acid in the locations corresponding to DIS3 and DIS4 in BSA and ESA, although other aromatic ligands, such as: iophenoxic acid, indomethacin, iodipamide are capable to bind in these pockets of HSA.

The project is supported by grant No. NN405 363939 from the Polish Ministry of Science and Higher Education.

#### References

[1] A. Bujacz, Acta Crystallogr. D., 68 (2012), 1278-89.

[2] B. Sekula, et al., Int. J. Biol. Macromolec., (2013) - manuscript under review

# STRUCTURAL STUDIES OF THE FRAGMENT OF HUMAN CYSTATIN C (ALA52-ASP65)

E. Ilowska<sup>1</sup>, N. Maciejewska<sup>1</sup>, J. Barciszewski<sup>2</sup>, M. Jaskólski<sup>2</sup>, A. Szymańska<sup>1</sup>

 <sup>1</sup> Department of Medicinal Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Poland
 <sup>2</sup> Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland

Research carried out on fibrilization process leads to some new hypotheses concerning the mechanism of this process, as well as the factors responsible for triggering and progress of fibril formation by a particular protein. One of them is hypothesis about existence of a specific amino acid sequences and clearly defined structure which promote these processes. The presence in proteins structures with very high propensity for formation of the  $\beta$ -stand conformation, located near the surface and have high ability for self-association and fibrilizoation called "steric zipper" motif [1, 2]. This motif was suggested by Americans scientists from prof. Eisenberg's group. They proved that in amyloidogenic proteins are sequences that promote aggregation and fibrilization process. The group of Eisenberg identified amino acid sequence and crystal structure of fibril-forming segment from protein Sup35 [2]. Those fragment has a high propensity to adopt  $\beta$  structure and self-association. However, when the amino acid residues in one of them were rearranged, the propensity for fibril formation was lost. Results of this experiment suggest strong sequence and weaker composition dependence of the amyloid-forming peptide segments [2, 3].

The aim of this project is to check the applicability of the steric zipper hypothesis for the analysis and understanding the amyloidogenic propensities of human cystatin C (hCC). Due to its physical and chemical parameters (good solubility in aqueous buffers, low molecular mass), cystatin C may be considered as a good model protein in studies aimed at verifying the Eisenberg's hypothesis. The 3D profile method and calculated Rosetta algorithm values for hCC [4] show that in this protein there are two fragments for which high fibrillization propensity can be expected: the first N-terminal hairpin fragment encompassing the loop L1 structure (residues from Ala<sup>52</sup> to Asp<sup>65</sup>) and C-terminal part of the molecule between Arg<sup>93</sup> and Thr<sup>116</sup>. In this project we want to do experimental studies to proved this hipothesis.

Acknowledgements: Work supported by grants: DS/8440-4-0172-13 and for Young Scientists: 538-8440-B011-13

- [1] Goldschmidt L. et al., 2010, Proc Natl Acad USA, 107, 3487-92
- [2] Sawaya M.R. et al., 2007, Nature, 447, 453-7
- [3] Nelson R. et al., 2005, Nature, 435, 773-8
- [4] http://services.mbi.ucla.edu/zipperdb

## PHARMACEUTICAL COCRYSTALS WITH SULFAMETHAZINE API

## <u>Dorota Pogoda</u>, Teresa Kurc, Magdalena Wilk, Veneta Videnowa-Adrabińska and Ilona Turowska-Tyrk

Department of Chemistry, Wrocław University of Technology, 27 Wybrzeże Wyspianskiego St., 50-370 Wrocław, Poland

New pharmaceutical cocrystals have been synthesized from antibacterial drug sulfamethazine (SFZ), 2-amino-5-nitropyrimidine acid (which is a pharmaceutical intermediate) and biphenyl-2,2'-dicarboxylic acid. For the synthesis of the SFZ cocrystal the combination method of solvent-drop cogrinding with slow evaporation was used. The cocrystal structure was determined by the single-crystal X-Ray diffraction method and its physical cocrystalline form was characterized by spectroscopic methods (FT-IR and Raman).

Stoichiometric interactions (1:1) of sulfamethazine with 2-amino-5-nitropyrimidine led to a cocrystalline adduct,  $C_{12}H_{14}N_4O_2S\cdot C_5H_5N_3O_2$ . The cocrystal of sulfamethazine-2-amino-5-nitropyrimidine acid cocrystallized in the monoclinic Cc space group with one molecule of sulfamethazine and 2-amino-5-nitropiridine acid in the asymmetric unit. The unit cell parameters are as follows: a = 8.1862(16) Å, b = 21.124(4) Å, c = 11.765(2) Å,  $\beta$  = 97.83(3)° and Z = 4. A sulfamethazine molecule has the V-shaped conformation, where two aromatic rings are twisted relative to each other. In the cocrystal structure, the sulfamethazine molecule exists in the amidine tautomeric form. The ingredients of cocrystal of  $C_{12}H_{14}N_4O_2S\cdot C_5H_5N_3O_2$  are arranged in dimeric units by an eight-membered homosynthon {…NCNH…NCNH…}, with participation of N<sub>pirymidine</sub> - H<sub>amine</sub> formed as a result of a cyclical motive  $R_2^2(8)$ .



Figure 1 (a) A heksametr in the structure of SFZ/2amino-5-nitropirymidine acid formed via synthons S1, S2,and S3 by two2amino-5-nitropirymidine acid and four sulfamethzaine molecules; (b) Crystal packing in SFZ/ 2-amino-5-nitropirymidine acid along the a-axis. The two H<sub>amine</sub> atoms are involved in two N-H···O interactions with O<sub>sulfoxy</sub> of two adjacent sulfamethzine molecules that lead to the formation of 2D hydrogen bonded layers. In addition, the packing is stabilized by C-H··· $\pi$  and  $\pi$ ··· $\pi$  interactions between aromatic rings from both conformer molecules (Fig.1)

Sulfamethazine and biphenyl-2,2'-dicarboxylic acid form a 1:1 cocrystal in the monoclinic P2<sub>1</sub>/n space group. The asymmetric unit consists of two sulfamethazine molecules and one biphenyl-2,2'-dicarboxylic acid molecule. The unit cell parameters are as follows:a = 13.405(3) Å, b = 15.914(3) Å, c = 19.125(4) Å,  $\beta$  = 101.71(3)° and Z = 4. The components of cocrystal C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S·C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> are connected by an eight-membered heterosynton {…NCNH…OCOH…} formed as a result of a cyclical motive R<sub>2</sub><sup>2</sup>(8). In the cocrystal structure the sulfamethazine molecule exists in the amidine tautomeric form



Figure 2 (a) Dimer formation between the Sulfamethazine amidine tautomer and biphenylo-2,2'dicarboxylic acid via synthon S4; (b) Synthon S4 formation between sulfamethazine and C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> coformer and the hydrogen bonds via synthon S2.

## INFLUENCE OF NITROGEN-CONTAINING LIGANDS ON THE STRUCTURES OF COBALT(II) COMPLEXES

## Magdalena Wilk, Ilona Turowska-Tyrk i Veneta Videnova-Adrabinska

Department of Chemistry, Wrocław University of Technology, 27 Wybrzeże Wyspiańskiego St., 50-370 Wrocław

The rational design and synthesis of novel discrete and polymeric metal-organic compounds have attracted increasing interest due to their fascinating structural topologies and their potential applications as functional materials.

The reactions of  $Co^{II}$  ions with 4-(phosphonomethyl)benzoic acid (H<sub>3</sub>L1) in the presence of different N-containing ligands, namely 2,2'-bipyridyl (2,2'-bpy) and 4,4'-bipyridyl (4,4'-bpy) afforded two complexes,  $[Co(H_2L1)_2(H_2O)_4]$  (1) and  $[Co(4,4'-bpy)(H_2O)_4]_n \cdot 2H_2L1 \cdot 0,19H_2O$  (2). The two complexes have been characterized by single-crystal X-ray diffraction and spectroscopic methods.

In compound 1, the Co<sup>II</sup> cation is in a distorted octahedral environment of four phosphonate O atoms of four hydrogen (4-carboxybenzyl)phosphonate monoanions and four O atoms of aqua ligands. The coordination units are linked into ribbons along the [100] direction *via* (P)O—H···O(P), OW—H···O(P) and OW—H···OW hydrogen bonds. Adjacent ribbons are further connected *via* hydrogen bonds, established between the carboxyl groups, to produce a supramolecular layer parallel to the (011) plane. Other hydrogen bonds, donated from the axial aqua ligands to the phosphonate sites, join neighbouring layers together to form a three-dimensional network (Fig. 1).

On the other hand, the Co<sup>II</sup> cation in compound **2** displays an octahedral geometry and is coordinated by two N atoms from two 4,4'-bipyridyl ligands and four O atoms from water molecules. The Co<sup>II</sup> ions are extended along the [001] direction to form cationic chains. The hydrogen (4-carboxybenzyl)phosphonate monoanions are organized into ribbons, characterized by  $R_2^2(8)$  and  $R_4^4(28)$  ring motifs, and serve both to balance the charge of cationic chains and to connect them *via* multiple hydrogenbonding interactions (Fig. 2).



Fig. 1. The crystal packing of compound **1** viewed along the *a*-axis. The H atoms not involved in the hydrogen bonds have been omitted for clarity.



Fig. 2. The crystal packing of compound **2** viewed along the *a*-axis. The H atoms not involved in the hydrogen bonds have been omitted for clarity.

# RIFAMPICYNA – STRUKTURA FORMY POLIMORFICZNEJ ORAZ ROZKŁAD JEJ SOLWATÓW WODNO/ALKOHOLOWYCH

## **Barbara Wicher** i Maria Gdaniec

## Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, 60-780 Poznań

Rifampicyna należy do grupy antybiotyków rifamycynowych z rodziny ansamycyn. Wykazuje szerokie spektrum działania przeciwko bakteriom Gram-dodatnim i w mniejszym stopniu przeciwko Gram-ujemnym. W medycynie stosowana jest w terapii przeciwko gruźlicy. Już od lat siedemdziesiątych wiadomo, że rifampicyna występuje w postaci dwóch form polimorficznych, oznaczanych jako I i II [1], jednak jak do tej pory nieznane są ich struktury krystaliczne. Badania relacji termodynamicznych pomiędzy tymi dwoma polimorfami pokazały, że formy te związane są monotropowo - forma II jest zawsze metastabilna względem formy I [2].

Monokryształy formy I rifampicyny otrzymane zostały w wyniku rekrystalizacji komercyjnie dostępnej próbki (Aldrich) z m-ksylenu. W warunkach normalnych kryształ ten należy do grupy przestrzennej C2 i zawiera jedną cząsteczką w asymetrycznej części komórki elementarnej. W toku badań okazało się, że w kryształe formy I wraz z obniżaniem temperatury zachodzi przemiana fazowa II rodzaju do fazy modulowanej. Jeśli potraktować obserwowaną modulację jako współmierną to w 130 K kryształ rifampicyny należy do grupy przestrzennej C1 i asymetryczna część komórki elementarnej zawiera sześć cząsteczek rifampicyny. Ponadto przemiana fazowa prowadzi do zbliźniaczenia pseudomeroedrycznego.

Rozkład solwatów danej substancji może prowadzić do jej nowych form solwatowanych lub nowych form polimorficznych [3]. Solwaty rifampicyny z metanolem i wodą oraz 2-propanolem i wodą otrzymane zostały z próbki zawierającej tylko formę polimorficzną I. W solwatach tych rifampicyna występuje w postaci jonu obojnaczego. Ku naszemu zaskoczeniu produktem rozkładu tych solwatów była metastabilna forma II. Zatem rozkład wodno/alkoholowych solwatów rifampicyny jest sposobem na przekształcenie termodynamicznie stabilnej formy I w metastabilną formę II.



Rys. 1. Schemat cząsteczki rifampicyny w formie jonu obojnaczego.

## Literatura

- [1] G. Pelizza, M. Nebuloni, P. Ferrari & G.G. Gallo, Il Farmaco, 32 (1977) 471-481.
- [2] A. Vicosa, J. J. Letourneau, F. Espitalier & M. I. Ré, Journal of Crystal Growth, 342 (2012) 80-87.
- [3] B. Nicolai, P. Espeau, R. Céolin, M. –A. Perrin, L. Zaske, J. Giovannini & F. Leveiller, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 90 (2007) 337-339.

# CRYSTAL STRUCTURE OF A NOVEL ANTIBACTERIAL AGENT DERIVED FROM CIPROFLOXACIN - PHOSPHINE PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cp

## Aleksandra Bykowska, Radosław Starosta, Anna Brzuszkiewicz

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

Increasing microbial resistance against antibiotics has been recognized by the World Health Organization as one of the significant health danger in the early twenty-first century [1,2]. For this reason, the search for new antimicrobial agents is extremely important and desirable. This study can be achieved by structural modifications of substances already used in medicine.

A novel potential antibacterial agent derived from ciprofloxacin (HCp) was synthesized in the reaction of this antibiotic with hydroxymethyldiphenylphosphine. PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Cp (PCp) exhibits comparable antibacterial activity as the original drug but few times lower toxicity against mammalian cells than HCp.

The crystal of PCp belongs to monoclinic space group P2<sub>1</sub>/c with the following unit cell parameters: a=7.595(3), b=28.100(12), c=11.892(7) Å,  $\beta=97.05(3)^{\circ}$ . The crystal structure of PCp is stabilized by three intra- and two inter-molecular hydrogen bonds. The fragment -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)NCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> of PCp molecule is disordered. It occupies two positions with the following values of occupancies: 0.6 and 0.4.



Fig. 1. The crystal structure of PCp.

The project is supported by the Polish National Science Center (NCN grant 2011/03/B?ST5/01557).

- [1] World Health Organization. The evolving threat of antimicrobial resistance Options for actions, 2012 (WHO/IER/PSP/2012.2)
- [2] G. Alvan, C. Edlund, A. Heddini, Drug Resist. Update 14 (2011) 70

# SEARCH FOR MOLECULAR CRYSTALS WITH NLO PROPERTIES: 3-NITROPHENOL WITH NICOTINAMIDE AND ISONICOTINAMIDE

Halina M. Ratajczak<sup>a</sup>, <u>Iwona Bryndal</u><sup>b</sup>, Isabelle Ledoux-Rak<sup>c</sup> and Austin J. Barnes<sup>d</sup>

 <sup>a</sup>Faculty of Chemistry, University of Wrocław, F. Joliot Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland
 <sup>b</sup>Department of Bioorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Food Technology, Faculty of Engineering and Economics, Wrocław University of Economics, Komandorska 118/120, 53-345 Wrocław, Poland
 <sup>c</sup>Laboratoire de Photonique Quantique et Moleculaire, Institut d'Alembert, Ecole Normal Superieure de Cachan, 61 av. du President Wilson, 94235 Cachan, France
 <sup>d</sup>Materials & Physics Research Centre, University of Salford, Salford M5 4WT, Great Britain

One still observes great interest in searching for new molecular crystals with nonlinear optical properties. Hydrogen bonds play a role in the creation of noncentrosymmetric structures of crystals [1] as well as possibly contributing to the hyperpolarizability of such systems [2-5].



Fig. 1. The symmetry independent molecules of **1**, showing the atom numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% level and H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii. The dashed lines indicate intermolecular hydrogen bonds.

In recent years, some pharmaceutical co-crystals have been successfully prepared by the use of different synthons between nicotinamide and APIs containing the phenol group; the structures of nicotinamide with orcinol [6], parabens [7], baicalein [8], and also between isonicotinamide and phenols (hydroquinone, resorcinol, phloroglucinol and 4-hydroxybenzoic acid) [9] have been reported.

The present paper is devoted to the hydrogen-bonded complexes formed by 3nitrophenol with nicotinamide and isonicotinamide, **1** and **2** respectively, studied using X-ray crystallography and IR spectroscopy. Crystallization of nicotinamide and isonicotinamide with 3-nitrophenol has been examined to build structures for nonlinear optics. Another reason for preparing the present co-crystals is to better understand hydrogen bond aggregation *via* different synthons.



Fig. 2. The symmetry independent molecules of **2**, showing the atom numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% level and H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii. The dashed lines indicate intermolecular hydrogen bonds.

Crystal structure analyses at 100 K revealed different features to distinguish the co-crystals. The asymmetric unit of the crystal structure of nicotinamide-3-nitrophenol (1:1), **1**, consists of two symmetry-independent nicotinamide molecules and two symmetry-independent 3-nitrophenol molecules (Fig. 1). The crystal structure of **1** displays an extended hydrogen bond network generated by O-H...O, N-H...O and N-H...N interactions. The structure of isonicotinamide–3-nitrophenol (1:1), **2**, contains O-H...N hydrogen bonds engaging the pyridine N atom (Fig. 2). In **2**, the amide forms a  $R^2_2(8)$  homodimer which is absent in **1**. The complex **1** shows relatively efficient second harmonic frequency generation.

- [1]. G. Gilli and P. Gilli, The Nature of the Hydrogen Bond, Oxford University Press, 2009.
- [2]. M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej and J. Leszczynski (Eds.), Non-Linear Optical Properties of Matter, Springer, 2006.
- [3]. J. Zyss, J.F. Nicoud and M. Coquillay, J. Chem. Phys., 81 (1984) 4160-4167.
- [4]. Z. Latajka, G. Gajewski, A.J. Barnes and H. Ratajczak, J. Mol. Struct., 844-845 (2007) 340-342; 880 (2008) 48-51.
- [5]. D. Xue and H. Ratajczak, Chem. Phys. Lett., 371 (2003) 601-607.
- [6]. A. Mukherjee, P. Grobelny, T.S. Thakur and G.R. Desiraju, Cryst. Growth Des., 11 (2011) 2637-2653.
- [7]. S. Nicoli, S. Bilzi, P.Santi, M.R. Caira, J. Li and R. Bettini, J. Pharm. Sci., 97 (2008) 4830-4839.
- [8]. M. Sowa, K. Ślepokura and E. Matczak-Jon, Acta Crystallogr., C68 (2012) o262-o265..
- [9]. P. Vishweshwar, A. Nangia and V.M. Lynch, CrystEngComm., 5 (2003) 164-168.

# NEW METAL PHOSPHONATE BASED ON 3-AMINO-5-(DIHYDROXYPHOSPHORYL)BENZOIC ACID

P. Garczarek<sup>a</sup>, J. Janczak<sup>b</sup> and J. Zoń<sup>\*a</sup>

 <sup>a</sup> Department of Medicinal Chemistry and Microbiology, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland; e-mail: jerzy.zon@pwr.wroc.pl; fax: 4871 3284064
 <sup>b</sup> Institute of Low Temperatures and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 2 Okólna St., P.O.Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland

Coordination polymers (CP) are polymeric compounds composed form organic ligands and metal centers. Most common organic ligands used in synthesis of CPs are carboxylic acids. Metal phosphonates form a subclass of CPs. Phosphonic group allows for more complex coordination motifs, due to its tetrahedral geometry, in comparison to carboxylic group. On the other hand this geometry makes phosphonic acids prone to forming pillared-layered structures when reacted with metals. This can be counteracted by using phosphonic acid in which functional groups are properly distributed on the carbon skeleton.

Here we report synthesis and structure of a new metal phosphonate based on multifunctional, polytopic phosphonic acid – namely 3-amino-5-(dihydroxyphosphoryl) benzoic acid. This compound possessing a  $[Cu_2(C_7H_5NO_5P)(H_2O)_2]\cdot 4H_2O$  (1) formula was obtained by a room temperature reaction. The most important feature of compound 1 is that it does not posses pillared-layered structure.



Fig. 1 Packing of 1.

# SYMULACJE ROZPRASZANIA DYFUZYJNEGO W ZWIĄZKU KOMPLEKSOWYM [Fe(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>(Pyz)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

# M. Zubko<sup>a)</sup>, J. Kusz<sup>b)</sup>, R. Bronisz<sup>c)</sup>, M. Weselski<sup>c)</sup>, A. Białońska<sup>c)</sup>

<sup>a)</sup>Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, ul. 75 Pułku Piechoty 1a, Chorzów <sup>b)</sup>Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice <sup>c)</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

 $[Fe(CH_3CN)_4(Pyz)](ClO_4)_2$  (Pyz = pirazyna) należy do związków kompleksowych Fe(II) wykazujących przejście spinowe (SCO), które może być wywołane zmianą temperatury, ciśnienia lub naświetlaniem światłem laserowym [1]. Badany związek jest pierwszym przykładem kompleksu z SCO, w którym występują cztery cząsteczki nitrylu w strefie koordynacyjnej Fe(II). Jest to bardzo ciekawy układ również z uwagi na to, że występuje w nim trójstopniowe przejście spinowe [2].

Kompleks  $[Fe(CH_3CN)_4(Pyz)](ClO_4)_2$  krystalizuje w układzie rombowym, w grupie przestrzennej *Pccn* i tworzy strukturę łańcuchową, a w komórce elementarnej występuje tylko jeden symetrycznie niezależny jon żelaza(II). W strukturze brak jest bezpośrednich wiązań pomiędzy sąsiadującymi łańcuchami, a w oddziaływaniach pomiędzy nimi pośredniczą aniony  $ClO_4^-$  leżące w warstwach *bc*.

W temperaturach poniżej 140 K pojawia się nieporządek strukturalny związany z przyjmowaniem przez pierścienie pirazyny oraz aniony nadchloranowe alternatywnej orientacji, której obsadzenie rośnie wraz z obniżaniem temperatury. Analiza pomiarów rentgenowskich wykazała, że poniżej tej temperatury na płaszczyznach hl oraz kl obserwowane jest rozpraszanie dyfuzyjne w formie jednowymiarowych smug równoległych do kierunku l. Natężenie rozpraszania dyfuzyjnego zmienia się z temperaturą oraz maleje wraz ze wzrostem wartości wektora  $\mathbf{Q}$  w przestrzeni odwrotnej.

Zaproponowany model porządku krótkiego zasięgu zakłada formowanie się w strukturze warstw, w których pierścienie pirazyny i aniony ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> zajmują tylko jedną z dwóch obserwowanych pozycji. Model ten jest scharakteryzowany pięcioma parametrami: wartością czynnika obsadzenia pozycji LT oraz czterema parametrami określającymi korelacje pomiędzy obsadzeniem pozycji pirazyny przez pierścienie w pozycji wysokotemperaturowej lub alternatywnej pozycji niskotemperaturowej.

Symulacje rozpraszania dyfuzyjnego oraz udokładnienie parametrów opisujących porządek bliskiego zasięgu zostały przeprowadzone za pomocą programów z pakietu DISCUS [3,4]. Rozkład natężenie rozpraszania dyfuzyjnego uzyskanego z obliczeń na podstawie założonego modelu struktury realnej dobrze zgadza się z obserwowanym natężeniem rozpraszania dyfuzyjnego.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji nr DEC-2011/01/B/ST5/06311.

#### Literatura

- [1] P.Gütlich, A.Hauser, H.Spiering, Angew Chem Int Ed 33(1994), 2024.
- [2] A.Białońska, R.Bronisz, K.Darowska, K.Drabent, J.Kusz, M.Siczek, M.Weselski, M.Zubko, A. Ozarowski, *Inorg. Chem.*, 49(2010), 11267-11269.
- [3] Th. Proffen, R.B. Neder, J. Appl. Cryst. 30(1997), 171.

<sup>[4]</sup> R.B. Neder, Th. Proffen, Diffuse Scattering and Defect Structure Simulation, Oxford University Press, 2008.

# BADANIA STRUKTURALNE CHALKONÓW I ICH POCHODNYCH

## Magdalena Welke, Andrzej Wojtczak

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

Chalkony są związkami szeroko rozpowszechnionymi w świecie roślin. W przyrodzie występują jako aglikony lub glikozydy. Chalkony i ich pochodne wykazują różnorodną aktywność biologiczną. Znane są ich właściwości przeciwnowotworowe, przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze, przeciwwirusowe oraz przeciwzapalne.

Syntetyczne chalkony wykazują również działanie antyagregacyjne. W przypadku agregacji wywołanej kwasem arachidonowym selektywne właściwości hamujące posiadają 2'- i 5'-hydroksychalkony. Niektóre chalkony, pochodne tiofenu i furanu, hamują agregację wywołaną cyklooksygenazą - blokują syntezę tromboksanu. Są także inhibitorami agregacji stymulowanej adrenaliną, kolagenem i czynnikiem aktywującym płytki krwi (*platelet-activating factor – PAF*) [1,2].

Pochodne difluoroboranowe (2) i (3) otrzymano w reakcji kondensacji podstawionego 2'-hydroksyacetofenonu i o-metoksybenzaldehydu w obecności trifluorku boru. Chalkon (1) jest produktem hydrolizy odpowiedniego kompleksu z BF<sub>2</sub>.

Struktury krystaliczne otrzymanych związków określono metodami bezpośrednimi. W części asymetrycznej struktur pochodnych difluoroboranowych (2) i (3) znajdują się po dwie cząsteczki wykazujące statystycznie istotne różnice w geometrii. W obu strukturach jedna z cząsteczek jest płaska a druga wykazuje znaczne skręcenie: kąty między płaszczyznami pierścieni aromatycznych wynoszą 2.92(3)° i 15.8(3)° dla cząsteczek związku (2), oraz 2.57(3)° i 15.18(3)° dla (3). Pierścienie heterocykliczne (2) i (3) przyjmują konformację koperty na atomie boru. W strukturach pochodnych stwierdzono również oddziaływania C-H...F. Kąt między płaszczyznami pierścieni aromatycznych w cząsteczee chalkonu (1) jest równy 6.90(1)°.



#### Literatura

- [1] Ko H.H. et al. J. Pharm. Pharmacol. 2004, 56, 1333.
- [2] Lin C.N. et al. Drug Dev. Res. 2001, 53, 9.

# STRUKTURA KRYSTALICZNA POCHODNYCH SOLI KWASU ARYLOMETYLOKARBAMINOWEGO I 1-ARYLO-2-AMINOIMIDAZOLINY

<u>Waldemar Wysocki</u><sup>1</sup>, Marzena Rządkowska<sup>2</sup>, Elżbieta Szacoń<sup>2</sup>, Zbigniew Karczmarzyk<sup>1</sup>, Dariusz Matosiuk<sup>2</sup>, Zofia Urbańczyk-Lipkowska<sup>3</sup> i Przemysław Kalicki<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instytut Chemii, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce <sup>2</sup>Katedra i Zakład Syntezy i Technologii Chemicznej Środków Leczniczych, Uniwersytet Medyczny, ul. Staszica 6, 20-081 Lublin <sup>3</sup>Instytut Chemii Organicznej, Polska Akademia Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 02-093 Warszawa

Leki imidazolinowe kojarzą się głównie z leczeniem nadciśnienia tętniczego. Potencjał terapeutyczny tej grupy związków heterocyklicznych jest jednak znacznie bogatszy, bowiem działanie za pośrednictwem receptorów  $\alpha$ -adrenergicznych umożliwia wywieranie wpływu na wiele istotnych procesów fizjologicznych zarówno w centralnym układzie nerwowym, jak i w organach peryferyjnych [1].

Kontynuując nasze badania nad nowymi pochodnymi układu aminoimidazolinowego o potencjalnym działaniu przeciwbólowym prezentujemy struktury krystaliczne trzech soli kwasu arylometylokarbaminowego i 1-arylo-2-imidazoliny (1-3).





## Dane krystalograficzne:

*Związek* (1): C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>\*C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ClNO<sub>2</sub>,  $M_r = 360.84$ , układ jednoskośny, *P*2<sub>1</sub>/c, *a* = 12.610 (2), *b* = 7.758 (4), *c* = 19.135 (3) Å,  $\beta = 106.008$  (16)°, *V* = 1799.4 (10) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $D_x = 1.332$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.232$  mm<sup>-1</sup>, *MoKa*,  $\lambda = 0.71073$  Å, *T* = 296 (2) K, *R* = 0.0777 dla 1257 refleksów.

Związek (2):  $C_{10}H_{14}N_3O*C_8H_7CINO_2$ ,  $M_r = 376.84$ , układ trójskośny,  $P\bar{1}$ , a = 6.6031 (2), b = 9.4581 (3), c = 15.2530 (4) Å, a = 78.359,  $\beta = 88.467$  (2),  $\gamma = 83.116$ (2)°, V = 926.39 (5) Å<sup>3</sup>, Z = 2,  $D_x = 1.351$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu = 2.046$  mm<sup>-1</sup>, CuKa,  $\lambda = 1.54178$ Å, T = 296 (2) K, R = 0.0440 dla 2904 refleksów.

*Związek* (3): C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>3</sub>\*C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O,  $M_r = 376.84$ , układ jednoskośny, *P*2<sub>1</sub>/c, *a* = 12.4938 (3), *b* = 6.0616 (2), *c* = 25.9415 (7) Å,  $\beta = 96.757$  (1)°, *V* = 1950.97 (10) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $D_x = 1.344$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu = 2.005$  mm<sup>-1</sup>, *CuKa*,  $\lambda = 1.54178$  Å, *T* = 296 (2) K, *R* = 0.0573 dla 2968 refleksów.

#### Literatura

[1] K. Sztanke, S. Fidecka, S. Kędzierska, Z. Karczmarzyk, K. Pihlaja, D. Matosiuk, Eur. J. Med. Chem., 40 (2005) 127.

# SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF RACEMIC AND ENANTIOPURE *N*-BENZOYL-*N'*-(1-PHENYLETHYL)THIOUREA

## Andrzej Okuniewski, Jarosław Chojnacki and Barbara Becker

Department of Inorganic Chemistry, Gdansk University of Technology G. Narutowicza Str. 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland

Relation between crystal packing and presence or absence of inversion center has been a subject of interest for many years [1]. Difference in stability of racemic and enantiopure crystals is still actively investigated [2]. According to Wallach's rule, a racemic crystals tends to have a denser packing than those composed of corresponding homochiral molecules [3]. This rule is often broken hence its validity was studied [4].

Within this work racemic (*RS*)-*N*-benzoyl-*N*'-(1-phenylethyl)thiourea (1) and chiral (*S*)-*N*-benzoyl-*N*'-(1-phenylethyl)thiourea (2) have been synthesized following the procedure given in [5] and characterized using NMR, IR and UV-Vis spectroscopy, melting point and X-ray single-crystal diffraction analysis. First compound crystallizes in space group C 2/c and centrosymmetric dimers are found in its structure as it is common among similar compounds. The second one crystallizes in space group  $P 2_1 2_1 2_1$  and such dimers are not formed. Experimental data on related (*R*)-*N*-benzoyl-*N*'-(1-phenylethyl)thiourea is available for oil form only, so the crystal structure and melting point are unknown [6].

We found that enantiopure thiourea 2 have denser crystal packing than racemic one. On the other hand, melting point of racemic crystal 1 was higher, what may imply grater crystal lattice stabilization. Because these facts were contradictory, theoretical methods were used to determine respective lattice energies. Stability of these two forms was evaluated by means of first-principles lattice energy calculations [7].



#### Acknowledgment

Financial support from the Polish Ministry of Science and Higher Education (grant N N204 543339).

- [1] J. D. Dunitz, Acta Cryst. B 51 (1995) 619.
- [2] A. R. Kennedy, C. A. Morrison, N. E. B. Briggs, W. Arbuckle, *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 1821;
  P. S. Navare, J. C. MacDonald, *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 2422.
- [3] O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. 286 (1895) 90; O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. 286 (1895) 119.
- [4] C. P. Brock, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 9811.
- [5] I. B. Douglass, F. B. Dains, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 719.
- [6] D. Ma, K. Cheng, Tetrahedron: Asymmetry 10 (1999) 713.
- [7] S. Tsuzuki, H. Orita, K. Honda, M. Mikami, J. Phys. Chem. B 113 (2010) 6799;
  - S. Tsuzuki, H. Orita, H. Ueki, V. A. Tsuzuki, J. Fluor. Chem. 131 (2010) 461.

# SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE 4,4',4"-FOSFORYLOTRI(2,6-DIJODOFENOLU)

## Agata Arendt, Sławomir Szafert, Roman Dembiński, Tadeusz Lis

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

Tlenki fosfin aromatycznych znane są w literaturze są jako materiały o nieliniowych właściwościach optycznych [1]. Wprowadzenie do cząsteczki atomów jodu daje możliwość multipodstawienia fragmentu acetylenowego w warunkach reakcji Sonogashiry. Układy oligoynowe posiadają interesujące właściwości spektroskopowe, a także stanowią ciekawą grupę substratów w chemii organicznej i metaloorganicznej [2]. Związki te posiadają także ogromny potencjał [3, 4].

4,4',4"-fosforylotri(2,6-dijodofenol) otrzymano w wyniku trzyetapowej syntezy wychodząc z komercyjnie dostępnej tris-(*p*-metoksytrifenylo)fosfiny (rys. 1).



Rys.1. Synteza 4,4',4"-fosforylotri(2,6-dijodofenolu).

Kryształy prezentowanego związku otrzymano poprzez odparowanie mieszaniny DMSO/DCM.



Rys. 2. Struktura molekularna 4,4',4"-fosforylotri(2,6-dijodofenolu).

#### Literatura

- [1] C. M. Whitaker, K. L. Kott, R. J. McMahon, J. Org. Chem. 1995, 60, 3499-3508.
- [2] T. Luu, Y. Morisaki, N. Cunningham, R. R. Tykwinski, J. Org. Chem. 2007, 72, 9622-9629.
- [3] T. J. Taylor, F. P. Gabbai, Organometallics, 2006, 25, 2143-2147.
- [4] W. A. Chalifoux, R. R. Tykwinski, Nature Chemistry, 2010, 2, 967-971.

# JEDNOLITY SPOSÓB SAMOORGANIZACJI RACEMATU I HOMOCHIRALNYCH CZĄSTECZEK 3,3-DIMETYLO-*O*-TRYTYLOBUTAN-2-OLU (1) W KRYSZTAŁACH. TWORZENIE ROZTWORÓW STAŁYCH I KRYSZTAŁÓW POLARNYCH

## Joanna Szymkowiak, Beata Warżajtis i Urszula Rychlewska

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań



Racemat, zdefiniowany przez IUPAC jako równomolowa mieszanina enancjomerów, może krystalizować (1) z utworzeniem związku racemicznego, w którym obecne są równomolowe ilości obu enancjomerów zajmujące w krysztale ściśle określone położenia; (2) z utworzeniem konglomeratu składającego się z mechanicznej mieszaniny kryształów każdego z enancjomerów; (3) z utworzeniem roztworu stałego, w którym każdy z enancjomerów jest rozłożony w przypadkowy sposób w krysztale, ale w komórce elementarnej zajmuje to samo położenie. W takiej sytuacji rentgenograficzna analiza strukturalna pozwala jedynie na określenie struktury "średniej cząsteczki" będącej wynikiem nałożenia cząsteczek obu enancjomerów w tym samym położeniu z wszystkich komórek elementarnych. Rozdział roztworu stałego na drodze krystalizacji jest niemożliwy. Oba enancjomery będą zawsze krystalizować razem.

Cząsteczki enancjomeru podlegają takiemu samemu mechanizmowi samoorganizacji co racemat i w konsekwencji tworzą niemal identyczną strukturę krystaliczną, choć z konieczności, o obniżonej symetrii.

Równie intrygująca, co tworzenie roztworu stałego, jest krystalizacja racematu w polarnej grupie przestrzennej I4 Z reguły kryształy polarne są trudne do otrzymania z uwagi na naturalną tendencję cząsteczek posiadających trwały moment dipolowy do wzajemnej antyrównoległej orientacji w krysztale.

	rac-OTr	<i>(R)</i> -OTr	
wzór sumaryczny	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O		
masa cząsteczkowa [g/mol]	344.47		
układ krystalograficzny	układ tetragonalny	układ jednoskośny	
grupa przestrzenna	$I\overline{4}$	I2	
gęstość kryształu [g/cm³]	1.117	1.082	
komórka elementarna:			
a [Å] b [Å] c [Å]	21.5549(1) 21.5549(1) 8.8199(1)	22.0035(5) 8.8987(2) 21.5961(5)	
α [°] β [°] γ [°]	90 90 90	90 90.039(2) 90	
V [Å <sup>3</sup> ] Z; Z'	4097.85(5) 8; 1	4228.57(17) 8; 2	

Tabela 1. Dane krystalograficzne dla kryształów rac-1 i (R)-1.

## Podsumowanie

- ✓ W kryształach z elementami nieporządku metoda rentgenograficzna pozwala jedynie na określenie struktury "średniej cząsteczki" będącej wynikiem nałożenia wszystkich cząsteczek w tym samym położeniu z wszystkich komórek elementarnych.
- ✓ Zajmowanie tej samej pozycji w krysztale przez cząsteczki obu enancjomerów prowadzi do utworzenia organicznych roztworów stałych, w których stosunek składników o konfiguracji R i S może być dowolny.
- Zawada przestrzenna związana z występowaniem w cząsteczce dużych objętościowo grup funkcyjnych może uniemożliwić samoorganizację cząsteczek poprzez centrum symetrii (antyrównoległe ułożenie dipoli molekularnych) i w konsekwencji prowadzić do utworzenia kryształów polarnych. Obserwacja ta może być wykorzystana przy planowaniu syntezy wysoce zaawansowanych materiałów.

## ATOMIC POLARIZABILITY TOWARDS LINEAR OPTICAL PROPERTIES

## <u>Anna Krawczuk</u><sup>1</sup>, Leonardo H. R. Dos Santos<sup>2</sup>, Piero Macchi<sup>2</sup>, Katarzyna Stadnicka<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 30-060 Kraków, Poland <sup>2</sup>Department of Chemistry and Biochemistry, University of Bern, Freiestrasse 3, 3012 Bern, Switzerland

Electric polarizability of a molecule has long been used to predict and understand chemical reactivity, intermolecular interactions and some physical properties of materials. It is possible to describe every molecular polarizability in terms of atomic contributions using QTAIM theory by Bader [1]. According to this theory each atomic contribution can be expressed as a sum of *atomic polarization*  $\mu_p(\Omega)$  and *charge transfer*  $\mu_c(\Omega)$  contributions. So defined atomic polarizabilities may be used to predict some linear optical properties of materials. For example observation of anisotropic optical activity indicate that in some crystal structures chiral directions could be defined [2,3]. When analyzing non-centrosymmetric crystal structures one can detect structural helices which would point the directions of the gyration tensor principal axes. Assuming volume polarizability approach to rotatory power [4], such helices are recognized as built of highly polarizable atoms remaining in close contacts. The electron density concentration at bond critical points may cause slowing down the linear-polarized light travelling within the helix.

Here we present the prediction of linear optical properties of L-tartaric acid with the use of recently developed program PolaBer [5]. The routine uses the results of QTAIM partitioning of theoretical or experimental electron densities, integrated with other software like AIMAII [6] or XD2006 [7]. Calculated atomic polarizability tensor components are obtained in a procedure of numerical differentiation of the atomic dipole moments with respect to the externally applied electric field and further used for prediction of chosen linear optical properties.

- [1] Bader R.F.W. (1995) Atoms in Molecule A Quantum Theory, Clarendon Press, Oxford.
- [2] Glazer A.M., Stadnicka K. (1986). J. Appl. Cryst. 19, 108-122
- [3] Glazer A.M., Stadnicka K. (1989). Acta Cryst. A45, 234-238.
- [4] Devarajan V., Glazer A.M. (1986). Acta Cryst. A 42, 560-569.
- [5] Krawczuk A., Pérez D., Stadnicka K., Macchi P. Trans. Amer. Cryst. Ass. (2011) 1-25.
- [6] Keith, T.A. AIMAll Version 13.02.26, aim.tkgristmill.com, 2012.
- [7] Volkov A., Macchi P., Farrugia L.J., Gatti C., Mallinson P.R., Richter T. and Koritsanszky T. (2006). XD2006 - a computer program for multipole refinement, topological analysis and evaluation of intermolecular energies from experimental and theoretical structure factor.

# WYSOKOCIŚNIENIOWE BADANIA FOTOREAKTYWNEJ POCHODNEJ 2-*TERT*-BUTYLOBENZOFENONU

## <u>Julia Bakowicz</u>

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

Pochodne *tert*-butylobenzofenonu, w tym 2-*tert*-butylofenylofenylometanon (1), mogą ulegać wewnątrzcząsteczkowej reakcji fotochemicznej:



Wyznaczona została struktura kryształu badanego związku (1) w warunkach wysokiego ciśnienia, 1.0(1) GPa (Rys. 1).



Rys. 1. Cząsteczka związku (1) w krysztale w warunkach wysokiego ciśnienia (1.0 GPa). Elipsoidy przemieszczenia narysowane na 20% poziomie prawdopodobieństwa. Układ rombowy, Pbca, a = 12.560(3), b = 15.659(3), c = 13.4345(14) Å, Z = 8.

Pomiar dyfraktometryczny został przeprowadzony w wysokociśnieniowej komorze Boehler-Almax (Rys 2). Wartość ciśnienia wyznaczono za pomocą parametrów komórki elementarnej kryształu kwarcu. Jako ciecz hydrostatyczną zastosowano mieszaninę metanol:etanol:woda 16:3:1.

b)

a)





Rys. 2. (a) Komora wysokich ciśnień Boehler-Almax.(b) Kryształ związku (1) w komorze. W centrum komory znajduje się kryształ kwarcu (czujnik ciśnienia).

Badania zostały wykonane w ramach projektu NCN 2011/01/D/ST5/02834 oraz projektu POKL "Młoda Kadra", współfinansowanego przez UE w ramach EFS.

# KONFORMACJA CZĄSTECZEK FLUOROWCOPOCHODNYCH *N*-FENYLO-*N*'-[2-(1*H*-INDOL-3-YL)ETYLO]TIOMOCZNIKA I ROLA ATOMÓW FLUOROWCÓW W ODDZIAŁYWANIACH MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH

## <u>Aleksandra Sawczenko</u><sup>1</sup>, Anna E. Kozioł<sup>1</sup>, Daniel Szulczyk<sup>2</sup>, Marta Struga<sup>2</sup>, Hanna Małuszyńska<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Zakład Krystalografii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin <sup>2</sup>Zakład Chemii Medycznej, Uniwersytet Medyczny, 02-007 Warszawa <sup>3</sup>Wydział Fizyki, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, 61-614 Poznań

Przeprowadzono analizę strukturalną grupy nowych N,N'-dipodstawionych pochodnych tiomocznika, zawierających układ tryptaminy, jako jeden z podstawników, oraz grupę arylową **R**.



Celem badań było określenie wpływu podstawnika **R** na konformację fragmentu liniowego cząsteczek w fazie stałej oraz sposobu oddziaływań z otoczeniem kowalencyjnie związanych atomów fluorowców.

Cząsteczki mają niesztywe konformacje. Każda z nich jest giętka, ponieważ zawiera zespoły wiązań pojedyńczych, a w fazie stałej są "zamrożone" tylko pewne konformacje. Na skutek rotacji wokół wiązań środkowej łańcuchowej części cząsteczek, skrajne grupy funkcyjne (indol i fenyl) przyjmują względem siebie zmienne położenia. Ilościowa analiza wartości kątów torsyjnych  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  i  $\delta$  wykazuje, że w trzech zgiętych cząsteczkach (pochodne I i III – cząsteczki A i B) przyjmują one wartości  $60\pm20^\circ$ . Konformery pozostałych cząsteczek wykazują zmianę jednego z kątów.

Pomiędzy grupami funkcyjnymi, obecnymi w cząsteczkach mogą występować różne kombinacje oddziaływań międzycząsteczkowych. Najbardziej interesujące są oddziaływania atomów fluorowca w pozycji 3 grupy fenylowej. W kryształach tworzą one wiązania wodorowe N–H…X (X = F, Cl, Br) z udziałem grupy NH tiomocznika. Jedynie obecność grupy metylowej w cząsteczce V osłabia te oddziaływania.

We wszystkich analizowanych strukturach krystalicznych występuje stały motyw oddziaływań tiomocznik...tiomocznik. Wiązania wodorowe N–H...S tworzą centrosymetryczne dimery  $R^2_2(8)$ ; wyjątkiem jest tylko pochodna III, gdzie dimer jest tworzony przez dwie symetrycznie niezależne cząsteczki. Ponadto, fragment NH indolu oddziałuje z atomem S tiomocznika sąsiadujących cząsteczek.

# STRUKTURA 2-HYDROKSYFENYLOWEJ POCHODNEJ KWASU HYDRAZYDODITIOKARBAZOWEGO O DZIAŁANIU TUBERKULOSTATYCZNYM

## Adam Truchlewski<sup>a,b</sup>, <u>Beata Wieraszka</u><sup>a,b</sup>, <u>Ilona Bednarczyk</u><sup>a,b</sup>, Małgorzata Szczesio<sup>b</sup>, Andrzej Olczak<sup>b</sup>, Marek L. Główka<sup>b</sup>

 <sup>a</sup> Koło Naukowe "TROTYL", Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź
 <sup>b</sup> Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Gruźlica przestała być chorobą ubogich krajów. W ostatnich dwóch dekadach stała się poważnym problemem zdrowotnym na całym świecie. Gruźlicę powodują bakterie *Mycobacterium tuberculosis*. Pomimo stosowanych skutecznych i tanich leków przeciwgruźliczych zapadalność na tę chorobę nie ulega zmniejszeniu. Powodem tego są ciągle mutujące się prątki gruźlicy, uodparniające się na zastosowane uprzednio leki. Poszukiwanie nowych związków staje się koniecznością wobec rosnącej lekooporności tych szczepów.

Metodą rentgenograficzną zostało zbadanych wiele związków, otrzymanych przez zespół prof. Henryka Foksa z Katedry i Zakładu Chemii Organicznej Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego. Początkowo syntezowane były pochodne 2-pirydynowe i 2-pirazynowe, w których wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe między atomem azotu w pozycji *orto* pierścienia, a atomem wodoru sąsiedniej grupy amidowej zapewnia płaskość cząsteczki [1]. Związki kolejnej serii, które nie posiadały atomów azotu w pierścieniu aromatycznym, także wykazywały aktywność tuberkulostatyczną [2].

Obecnie badana jest seria związków posiadających podstawnik hydroksylowy w pozycji *orto* pierścienia aromatycznego, w których wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe między atomem tlenu podstawnika hydroksylowego, a atomem wodoru sąsiedniej grupy amidowej zapewnia płaskość cząsteczki (rysunek). Związki te również wykazują aktywność tuberkulostatyczną.

Wyznaczyliśmy strukturę przedstawiciela tego typu związków i porównaliśmy ją ze strukturami poprzednio zbadanych oraz znajdujących się w Bazie CSD [3].



## Literatura

- [1] M. Szczesio, A. Olczak, K. Gobis, H. Foks, M. L. Glówka, Acta Cryst. C68, 2012, 099-0103.
- [2] M. Szczesio, A. Olczak, J. Golka, K. Gobis, H. Foks, M. L. Glówka, Acta Cryst. C67, 2011, 0235-0240.
- [3] F. H. Allen, Acta Cryst. B58, 2002, 380-388.

# KTÓRA Z DWÓCH REAKCJI FOTOCHEMICZNYCH ZAJDZIE W KRYSZTALE?

<u>Aleksandra Trawka<sup>a,1</sup>, Julia Bakowicz<sup>b</sup> i Ilona Turowska-Tyrk<sup>b</sup></u>

<sup>a</sup> Wydział Podstawowych Problemów Techniki, <sup>b</sup> Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Cząsteczki pochodnych chalkonu (1) w kryształach mogą w sprzyjających warunkach ulegać fotochemicznej reakcji dimeryzacji [2+2]:



Z kolei w cząsteczkach pochodnych 2,4,6-triizopropylobenzofenonu (2) może zachodzić wewnątrzcząsteczkowa reakcja Norisha-Yanga:



Cząsteczki 2,4,6-triizopropylochalkonu (3) posiadają ugrupowania charakterystyczne dla obu powyższych reakcji (Rys. 1). Tym nie mniej, reakcja fotodimeryzacji [2+2] jest wykluczona w krysztale tego związku ze względu na zbyt dużą odległość pomiędzy wiązaniami C=C w sąsiednich cząsteczkach (>> 4.2 Å).



Rys. 1. Wzór strukturalny oraz ORTEP cząsteczki badanego związku (elipsoidy przemieszczenia narysowane na 20% poziomie prawdopodobieństwa). Układ rombowy, Pbca, a = 17.1541(9), b = 11.9521(5), c = 20.4241(10) Å, Z = 8.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Studentka III roku fizyki technicznej

Analiza wartości wewnątrzcząsteczkowych parametrów geometrycznych (Rys. 2), obliczonych na podstawie wyznaczonej struktury kryształu związku (3), wskazuje na możliwość zajścia reakcji Norrisha-Yanga (Tabela 1).



Rys. 2. Parametry geometryczne	
dla reakcii Norrisha-Yanga	

_	Parametr	Wartość	Zakres	Badany
		idealna	literaturowy	związek (3)
	d [Å]	<2.7	2.39 - 2.95	2.95
	D [Å]		2.82 - 3.12	2.932(5)
	ω [°]	0	50.8 - 85.5	81.6
	$\Delta$ [°]	90-120	52.0 - 88.0	55.1
	$\Theta$ $[^{\circ}]$	180	112.0 - 131.7	109.2

Tabela 1. Wartości parametrów geometrycznych dla reakcji Norrisha-Yanga.

W świetle powyższego, kryształ związku (3) został poddany działaniu promieniowania z zakresu UV/Vis w celu wywołania w nim reakcji fotochemicznej. Zaobserwowano zmianę natężenia refleksów oraz zmianę parametrów komórki elementarnej wraz z czasem napromieniowania (Rys. 3).





Ponadto na mapie  $\Delta F$  kryształu poddanego działaniu promieniowania UV/Vis widoczne są maksima odpowiadające pierścieniowi cyklobutenowemu cząsteczki produktu. Dalsze badania będą dotyczyć wyznaczenia i analizy struktur kryształów częściowo przereagowanych tzn. zawierających zarówno cząsteczki substratu jak i produktu w różnych proporcjach.

Badania zostały wykonane w ramach projektu NCN 2011/01/D/ST5/02834 oraz działalności statutowej finansowanej przez MNiSW.

# COMPARISON OF OLANZAPINE CRYSTAL STRUCTURES: ISOSTRUCTURALITY & HIRSHFELD SURFACE STUDIES

J. Bojarska<sup>a</sup>, M. Kowiel<sup>b</sup>, J. Wojciechowski<sup>a</sup>, W. Maniukiewicz<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź, Żeromskiego 116, 90-924 Łodź, Poland, <sup>b</sup>Department of Organic Chemistry, Poznań University of Medical Sciences, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland

2-methyl-4-(4-methyl-1-piperazinyl)-10*H*-thieno[2,3-b][1,5]benzodiazepine known as olanzapine, is one of the most popular serotonin-dopamine antagonist, used in the treatment of various psychoses, such as schizophrenia or psychotic depression [1,2]. According to the recent literature survey [3], olanzapine is in the top prescription drugs. Nevertheless, the production process of the solid drug is complex because of its ability to create polymorphs and pseudo-polymorphs, which has been well documented in literature. There were reported in 2 polymorphs: [4,5,6], 3 hydrates [4,7] and numerous other solvates such as: olanzapine methanol monohydrate [8], olanzapine DMSO monohydrate [9], olanzapine ethanol dihydrate, olanzapine butan-2-ol monohydrate [7], olanzapine methanol [5], olanzapine DCM [7] and several salts with acids: nicotinic [10], maleic [11] and benzoic [12]. Recently we have crystalized and solved crystal structures of three new olanzapine solvates, with acetic acid, water-propanone and water-isopropanol [13] (*Fig. 1*).



Fig. 1. Overlay plot of all known olanzapine structures (polymorphs – green, pseudopolymorphs – blue, salts – purple and cocrystals – magenta), superimposed on the central 1,5-diazepine ring.

It is worth mentioning that isostructurality has not been paid much attention to, nor has been brought into the limelight unlike polymorphism. The degree of similarity between crystal structures is important issue in terms of structure-property relationship, in the crystal engineering or in the crystal structure prediction [14,15]. Such huge number of crystal structures comprising olanzapine molecule promted us to examine their isostructurality. Olanzapine and its solvates crystallize in one of three space groups, C2/c,  $P2_1/c$  and P-1. The isostructurality measure of olanzapine crystal structures was calculated with the *SimMK* program [16]. All compounds crystallizing in the space group C2/c show very high degree of similarity - greater than 90%, since the crystal structures possess nearly identical packing motif. On the other hand, compounds crystalizing in the P-1 space group have the lowest similarity degree. In the case of the crystal structures in the space group  $P2_1/c$  four packing motifs are recognized (*Fig. 2*). **B-28** 



Fig. 2. Projection of the 4 packing motifs of olanzapine crystal structures in the  $P2_1/c$  space group.

Moreover, the Hirshfeld surfaces of olanzapine in all known crystals, calculated with *Crystal Explorer* [17,18] were analyzed to clarify intermolecular interactions. 2D fingerprint plots provided rapid quantitative summary of them. The calculations of electrostatic potential for isolated molecules and cations (in the case of salts) were performed with the *Gaussian03* package using the implemented B3LYP methodology with standard 6-311++G(d,p) basis set. Overall, the mapped electrostatic potential on Hirshfeld surfaces matches very good contact regions generating similar interaction patterns in all cases (*Fig. 3*).

Detailed discussion of results will be presented at the conference.



Fig. 3. Example of the molecule electrostatic potential of mixed olanzapine solvate mapped on their Hirshfeld surfaces. Values of the electrostatic potential are plotted from 0.05 a.u. (blue) to -0.05 a.u. (red).

- [1] B. Fulton, K.L. Goa, Drugs, 53(2) (1997) 281.
- [2] G.D. Tollefson, C.M. Beasley, P.V. Tran, et al., Am. J. Psychiatry, 154(4) (1997) 457.
- [3] C.W. Lindsley, ACS Chemical Neuroscience 3 (2012) 630.
- [4] S.M. Reutzel-Edens, J. K. Bush, P.A. Magee, et al., Cryst. Growth Des. 3, (2003) 897.
- [5] I. Wawrzycka-Gorczyca, A.E. Kozioł, M. Glice, J. Cybulski, J. Acta Cryst. E60 (2004) o66.
- [6] R. Thakuria & A. Nangia Acta Cryst. C67 (2011) 0461.
- [7] I. Wawrzycka-Gorczyca, P. Borowski, J. Osypiuk-Tomasik, et al., J. Mol. Struct. 83 (2007) 188.
- [8] B. Capuano, I.T. Crosby, G.D. Fallon, E.J. Lloyd, E. Yuriev, S.J. Egan, Acta Cryst. E59 (2003) 01367.
- [9] G.I. Polla, D.R. Vega, H. Lanza, et al., Int. J. Pharm. 301 (2005) 33.
- [10]K. Ravikumar, G.Y.S.K. Swamy, B.S. Sridhar, Roopa, Acta Cryst. E61(2005) o2720.
- [11]N. Thakuria & A. Nangia, CrystEngComm 13 (2011) 1759.
- [12]B. Sridhar & K. Ravikumar, Journal of Structural Chemistry 48(1) (2007) 198.
- [13] J. Bojarska, W. Maniukiewicz, L. Sieroń, Acta Cryst C70 (2013) o1.
- [14] A. Nangia, G.R. Desiraju, Acta Crystallogr. A54 (1998) 934.
- [15]S. L. Price, In Encyclopedia of Supramolecular Chemistry; J.. Atwood, J. Steed, Eds.; M. Dekker: New York (2004) 71
- [16] M. Kowiel, SIMMK: *A pr. for quantitative description of crystal structure similarity*. 53rd Polish Crystallogr. Meeting, B73 (2011).
- [17] S. Wolff, D. Grimwood, D. MacKinnon, *et al.*, *Crystal Explorer 2.1*; Univ. of Western Australia: Perth (2007).
- [18] F.L. Hirshfeld, Theor. Chim. Acta 44 (1977) 129.

## **CRYSTAL STRUCTURE OF FINASTERIDE MONOHYDRATE**

## J. Bojarska, A. Fruziński, W. Maniukiewicz

Institute of General and Ecological Chemistry Lodz University of Technology, Żeromskiego 116, Łódź

Finasteride [*N*-(1,1-di-methylethyl)-3-oxo-4-aza-5 $\alpha$ -androst-1-ene-17 $\beta$ -carboxamide (*Fig. 1*) is a synthetic 4-aza-steroid using in treatment for male pattern hair loss and in treatment for benign prostatic hypertrophy [1]. In literature finasteride has been reported as two polymorphs and ten solvates (methanol, acetic acid, p-dioxane, 2-propanol, diethyl ether, THF, ethyl acetate, acetone, methyl ethyl ketone, toluene [1-5]. In view of the importance of this compound, the crystal structure of finasteride monohydrate is reported here.



Fig. 1. Molecular structure of finasteride.

Crystallographic data were recordered on the Bruker SMART APEXII CCD diffractometer using Cu-K $\alpha$  radiation. The structure was solved by direct methods using SHELXS97 [6] and all of the non-hydrogen atoms were refined anisotropically by fullmatrix least-squares on  $F^2$  using SHELXL97 [6] with R = 4.3%. Positions of all hydrogen atoms were located in difference electron density map. The title compound crystallizes in the orthorhombic space group  $P2_12_12_1$  with a = 8.1660(10), b = 18.2475(3), c = 35.7973(5) Å, V = 5334.12(13) Å<sup>3</sup> and Z = 4. The crystallographic asymetric unit contains one water molecule and two finasteride molecules (*Fig. 2*), which are arranged in a "head-to-head and tail-to-tail" network type and are connected by strong intermolecular N-H<sup>...</sup>O and O-H<sup>...</sup>O hydrogen bond, forming  $R^2_2(8)$  motif, using Etter & Bernstein's graph set notation [7], running along the *a*-axis.



Fig. 2. ORTEP drawing of the assymetric unit of the title compound. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

Detailed discussion of the structural features will be presented at the conference.

- [1] N. Schultheiss, J.P. Smit, J.A. Hanko, Eur. J. of Pharm. Sciences, 38 (2009) 498.
- [2] J.M. Badu, Y.R. Kumar, K. Yvas, et al., Acta Cryst. C55 (1999) 105.
- [3] J.W. Mokrzycki, I. Wawer, A. Gryszkiewicz, et al., Steroids 67 (2002) 621.
- [4] I. Wawrzycka, K. Stępniak, S. Matyjaszczyk, et al., J. Mol. Struct., 474 (1999) 157.
- [5] R.M. Wenslow, M.W. Baum, R.G. Ball, et al., J. Pharm. Sci. 89 (2000) 1271.
- [6] G.M. Sheldrick, SHELXS97, SHELXL97, University of Gottingen, Germany (1997).
- [7] M.C. Etter, J.C. MacDonald, & J. Bernstein, Acta Cryst. B46 (1990) 256.

# THE EFFECT OF HYDROUS Ce-Zr OXIDES COMPOSITION ON Cr(VI) ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTION

# <u>J. Bojarska</u><sup>1a</sup>, J. M. Rynkowski<sup>1a</sup>, M. Nowosielska<sup>1a</sup>, M. Kozanecki<sup>1b</sup>, S. M. Lopez Zamora<sup>2a</sup>, M. Á. Gómez García<sup>2a</sup>, I. Dobrosz-Gómez<sup>3a</sup>

<sup>1</sup>Lodz University of Technology, Faculty of Chemistry, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland, <sup>a</sup>Institute of General and Ecological Chemistry, <sup>b</sup>Department of Molecular Physic, <sup>2</sup>Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, Campus Palogrande, Cra 27 No.64 – 60, Apartado Aéreo 127, Manizales, Caldas, Colombia, GIANT: Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías, Laboratorio de Intensificación de Procesos y Sistemas Híbridos <sup>c</sup>Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, <sup>d</sup>Departamento de Física y Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Exposure to heavy metals, even at trace level, presents harmful effect on human health and biological systems. Hexavalent chromium Cr (VI) is one of the most dangerous heavy metals and major pollutant in wastewater. It presents strong oxidizing nature as well as carcinogenic and mutagenic properties. Cr(VI) is commonly used in the preparation of a great variety of industrial products, such as pigments for the manufacture of paints, inks, rubber, ceramics, corrosion inhibitors, fungicides [1]. According to the Colombian and Polish standard for water quality (NTC-813-2010, DU 72, 2010), the maximum permissible value for Cr(VI) in drinking water is 0.05 mg/dm<sup>-3</sup>. Among numerous methods proposed for efficient heavy metal removal from water (e.g., membrane separation, biological process, precipitation, ion exchange, etc.) [2,3], adsorption offers flexibility in design and operation, low cost, high efficiency and, in many cases, generates high-quality treated effluent. Moreover, adsorbents can be regenerated by suitable desorption process being ready for multiple use. Both cerium and zirconium oxides presented a remarkable selectivity to Cr(VI), good resistance to oxidant agents, low solubility and high thermal stability [2,3].

Considering that the adsorptive properties of metal oxides vary significantly with morphologies, sizes, shapes and surface areas, Ce-Zr hydrous mixed oxides are in this work proposed as potential Cr(VI) adsorbents. Thus, the objective was to develop a systematic study on the effect of chemical composition of adsorbent (Ce/Zr molar ratio) on Cr(VI) adsorption capacity. The starting materials, zirconium (IV) oxychloride octahydrate (ZrOCl<sub>2</sub>8H<sub>2</sub>O) and/or cerium (III) nitrate hexahydrate (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>6H<sub>2</sub>O) were used for powders preparation. A series of  $Ce_{1-x} Zr_x O_2$  (Ce/Zr molar ratio = 3, 1, 0.33) hydrous mixed oxides, and hydrous cerium and zirconium oxides were synthesized by precipitation method, in excess of ammonium hydroxide, at room temperature. Next, the obtained precipitates were washed with distilled water several times until complete Cl<sup>-</sup> removal (if any) and dried in an oven at 100 °C until a constant weight was achieved. All adsorption studies were performed at following conditions: batch system, pH=2, initial Cr(VI) concentration=100 mg  $L^{-1}$ , adsorbent dose= 2 g  $L^{-1}$ , 20 °C, sampling time intervals (0-60 min). Cr(VI) concentration was estimated spectrophotometrically by diphenyl carbazide method, monitoring the absorbance at 540 nm. In order to understand the relation between the adsorption capacity and adsorbent properties, the studied adsorbents were also characterized by the following instrumental analysis techniques: Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersion Spectroscopy (SEM-EDS; JSM-5910LV microscope (JEOL, Japan) equipped with energy dispersive spectrometer (EDS, Thermo Noran, USA), X-ray diffraction (XRD), the Brunauer–Emmett–Teller, under N<sub>2</sub> adsorptive gas (BET<sub>N2</sub>, ASAP2020 apparatus), Raman Spectroscopy (FT-Raman spectrometer MultiRAM, Bruker, Germany) and the pH of zero point charge (in the range of 6.2-6.5; titration method). The X-ray study was carried out by using a PANalytical X'Pert-Pro MPD diffractometer (equipped with X'Celerator) with nickel-filtered CuK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5406$  Å). Phase identification was performed by powder diffraction file (PDF-2) database [4] which is available in X'Pert High Score Plus in PANanalytical XRD equipment.

Hydrous CeO<sub>2</sub> contains aggregates of rounded grains with dimension lower than 20 µm and hydrous ZrO<sub>2</sub> is characterized with the presence of angular and faced short particles. Hydrous Ce-Zr mixed oxides (as confirmed by XRD) show the agglomeration of regular and plated shaped grains which size increases with Zr content. The XRD patterns confirmed the existence of suitable phases (cubic Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>, tetragonal Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>) and revealed that ceria (CeO<sub>2</sub>) has a crystalline structure in a cubic phase. On the other hand, zirconia (ZrO<sub>2</sub>) is amorphous (porous). Interestingly, BET analysis showed that the increase in zirconium concentration leads to the increase in specific surface area of Ce<sub>1-x</sub> Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> powders and the analyzed powders according to IUPAC classification [6] are micropore ones. Moreover, the following sequence of increasing Cr (VI) adsorption capacity (mg Cr(VI)/g adsorbent) was determined: CeO<sub>2</sub> (20.6) < Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> (22.7) < ZrO<sub>2</sub> (24.7) < Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (25.3) < Ce<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub> (29.1).

To sum up, the strong influence of morphology, structure and specific surface area of the studied powders on Cr(VI) adsorption capacity was observed. Detailed discussion of results will be presented at the conference.

- [1] S. Mor, K. Ravindra, N.R. Bishnoi, Bioresour. Technol. 98 (2007) 954.
- [2] M. Hua, S. Zhang, B. et al., J. Hazard. Mater. 211-212 (2012) 317.
- [3] L.A. Rodrigues, L.J. Maschio, et al., J. Hazard. Mater. 173 (2010) 630.
- [4] Intern. Centre for Diffraction Data, 12 Campus Boulevard, Newton Square, PA 19073-3273, USA.
- [5] Dobrosz-Gomez, I. Kocemba, J.M. Rynkowski, Applied Catalysis B: Environmental 83 (2008) 240.
- [6] IUPAC Reporting Physisorption Data, Pure Appl. Chem.57 (1985) 603.

# STRUCTURAL AND PHOTO-CATALYTIC PROPERTIES OF Mo/TiO<sub>2</sub> CATALYSTS

# <u>J. Bojarska</u><sup>1a</sup>, M. Olejniczak<sup>2b</sup>, M. Kozanecki<sup>2b</sup>, J. M. Rynkowski<sup>1a</sup>, S. M. Lopez Zamora<sup>2c</sup>, M. Á. Gómez García<sup>2c</sup>, E. Gil Pavas<sup>3</sup>, I. Dobrosz-Gómez<sup>2d</sup>

<sup>1</sup>Lodz University of Technology, Faculty of Chemistry, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland, <sup>a</sup>Institute of General and Ecological Chemistry, <sup>b</sup>Department of Molecular Physic, <sup>2</sup>Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, Campus Palogrande, Cra 27 No.64 – 60, Apartado Aéreo 127, Manizales, Caldas, Colombia, GIANT: Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías, Laboratorio de Intensificación de Procesos y Sistemas Híbridos, <sup>c</sup>Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, <sup>d</sup>Departamento de Física y Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, <sup>3</sup>Universidad EAFIT, Cra 49#7 sur 50, Medellín, Colombia, GIPAB: Grupo de Investigación en Procesos Ambientales y Biotecnológicos, Departamento de Ingeniería de Procesos

Among water pollutants, phenol and its derivatives are well known for their biorecalcitrant and acute toxicity, being introduced into the aquatic environment through various anthropogenic inputs: production of resins, herbicides, pharmaceutical products, colorants, paints, etc. According to the Colombian and Polish standards for water quality (NTC-813-2010) the maximum permissible value for phenol in drinking water is 0.001 ppm. Traditional techniques for wastewater treatment only transfer the organic compounds to another phase; they do not offer a complete solution. Therefore, techniques like heterogeneous photo-catalysis, which can achieve depth changes in the pollutant structure and degrade toxic compounds have a growing interest and are becoming an excellent alternative for wastewater treatment. TiO<sub>2</sub> is almost an ideal material due to its (i) high efficiency in solar energy conversion, (ii) high activity, (iii) biological and chemical inert nature, stability, (iv) availability and low cost. The principal problem of TiO<sub>2</sub> is that it only uses a low fraction of solar spectra. In addition, the photo-induced electrons and holes tend to recombination. Therefore, it is a challenge to improve its sensitivity and photocatalytic efficiency. Several strategies have been used to solute mentioned problems and doping of TiO<sub>2</sub> with metal or nonmetal ions seem to be one of the most promising proposal. However, controversial results over its efficiency are reported in the literature, depending on the applied preparation method, metal loading or metal type as well as precursor type.

Here, the comparative study of the structural and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> and Mo/TiO<sub>2</sub> systems is presented. The Mo/TiO<sub>2</sub> catalysts were prepared by incipient wet impregnation method and calcined in air at 500°C. TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) and ammonium molybdate were used as starting materials. The structural properties of all catalytic systems were studied using XRD and Raman Spectroscopy. Their activity was performed in phenol degradation (20ppm) at 365nm, room temperature, and using air as oxidizing agent. The effect of metal loading on the phenol degradation rate was studied. The first-order rate law model over TiO<sub>2</sub>-UV or Mo/TiO<sub>2</sub> (96%) > TiO<sub>2</sub> (90%) > 1%Mo/TiO<sub>2</sub> (79%) > 3%Mo/TiO<sub>2</sub> (73%) > 0.5%Mo/TiO<sub>2</sub> (51%) > 5%Mo/TiO<sub>2</sub> (37%) was observed. The sequence of the decreasing activity was followed by increasing ZPC (evaluated by titration method) of studied catalysts. The highest activity was reached for

2%wt. Mo-supported sample, at which maximized surface acidity was also obtained. The XRD patterns of Mo/TiO<sub>2</sub> samples showed that all the powders consisted of anatase and rutile phases mixture, in a ratio varying between 5.11 and 8.44. The crystallite size of materials increases with the increase in molybdenum content. However, the answer concerning metals structure was unambiguous due to overlapping peaks descended from rutile/anatase with those of suitable for metal phases. Nevertheless, Raman spectroscopy shows the presence of  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$  ion for the samples characterized with lower content of molybdenum and the mixture of phases based on  $[Mo_7O_{24}]^{6-}$  and  $[Mo_5O_{17}]^{4-}$  ions for the samples with higher Mo content. The synergetic effect of different properties on the efficiency of the studied systems in phenol degradation is discussed.

#### Acknowledgements

The financial support of Colciencias and Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales (Programa Jóvenes Investigadores e Innovadores 2011) is gratefully acknowledged. This work was partially supported by Dirección de Investigaciones - Apoyo a Tesis de Posgrado DIMA 2012.

# ELUSIVE WATER IN BIS(4-(TRIMETHYLAMMONIUM) BENZOATE) HYDROGEN IODIDE MONOHYDRATE

## Michał Kaźmierczak, Anna Komasa, Mirosław Szafran, Andrzej Katrusiak

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-614 Poznań

Previous study on the structure of 4-(trimethylammonium)benzoate hydrogen iodide [1] resulted in interest in complex with different ratio of hydriodic acid to PABA derivative. Presently we have determined the structure of 2:1 complex of 4-(trimethylammonium)benzoate and hydroiodide. Our main interest was in the

interaction in this structure, especially the H-bonds involving the carboxyl groups and electrostatic forces.

Crystals of the complex were recrystallized from methanol solution. The diffraction data were collected at 296 K using diffractometer Xca-



libur. The main structural features were solved by direct methods of

Figure 1. Symmery-independent part of the bis(4-(trimethylammonium)benzoate) hydrogen iodide monohydrate structure [2].

direct methods of *SHELXS* [3]. The Iodide anion was located at two half-occupied sites about 1.0 Å apart. Moreover, a water molecule at a half-occupied site close to one

Table 1. Selected crystal dat
-------------------------------

Formula	$C_{40}H_{29}N_2O_5I_2$
Space Group	Сс
Unit Cell Parameter: [Å, °]	a=13.240(19)
	b=9.02(2)
	c=19.228(16)
	$\beta = 109.04(6)$
Unit Cell Volume: [ų], Z	V=2170.67, 4
R-factor: [%]	10.85

of the iodide site was found. The water forms an H-bond to the carboxyl group as well as another H-bond to anion site O1, however it is unreasonably close to the other iodide site at O2. The H-atoms were located from geometry and the orientation of the rigid water molecule model was refined. This effect remains down to 100 K, where the structural determination was repeated.

This study was supported by the TEAM grant from the Foundation for Polish Science.

<sup>[1]</sup> M. Szafran et al., J. Mol. Struct., 1006 (2011) 330.

<sup>[2]</sup> C. F. Macrae et al., J. Appl. Cryst., 41 (2008) 466.

<sup>[3]</sup> G. M. Sheldrick, Acta Cryst., A64 (2008) 112.

# JAK DALECE CIŚNIENIE MOŻE WPŁYWAĆ NA FOTOREAKTYWNOŚĆ ZWIĄZKU W KRYSZTALE – PORÓWNANIE STRUKTUR WYZNACZONYCH W WARUNKACH NORMALNEGO I WYSOKIEGO CIŚNIENIA

# <u>Tomasz Galica</u><sup>a,1</sup>, Julia Bąkowicz<sup>b</sup> i Ilona Turowska-Tyrk<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Wydział Podstawowych Problemów Techniki, <sup>b</sup> Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Cząsteczki analogów chalkonu znajdujące się w kryształach mogą ulegać fotochemicznej reakcji dimeryzacji [2+2]. W przypadku badanego związku (1) schemat tej reakcji jest następujący:



Plakat będzie przedstawiał wyniki badań krystalograficznych związku (1), przeprowadzonych w warunkach normalnego (Rys. 1) i wysokiego ciśnienia (Rys. 2).



Rys. 1. ORTEP cząsteczki badanego związku w warunkach normalnego ciśnienia (elipsoidy przemieszczenia narysowane na 25% poziomie prawdopodobieństwa). Układ jednoskośny, P2<sub>1</sub>/n, a = 11.9545(3), b = 13.6871(4), c = 14.4338(4) Å,  $\beta = 96.278(2)^{\circ}$ , Z = 8.



Rys. 2. ORTEP cząsteczki badanego związku w warunkach wysokiego ciśnienia, 1.1(1) GPa (elipsoidy przemieszczenia narysowane na 25% poziomie prawdopodobieństwa). Układ jednoskośny, P2<sub>1</sub>/n, a = 11.6322(5), b = 13.551(2), c = 13.7543(19) Å, β = 96.446(6)°, Z = 8.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Student III roku fizyki technicznej.

Na podstawie struktur krystalicznych, wyznaczonych dla warunków normalnych oraz wysokociśnieniowych, obliczono wartości międzycząsteczkowych parametrów geometrycznych, opisujących warunki zajścia fotodimeryzacji [2+2] (Tabela 1). Wartości te wskazują na możliwość wystąpienia powyższej reakcji. Tym nie mniej, napromieniowanie badanego kryształu w warunkach normalnych w zakresie UV/Vis reakcji nie spowodowało.

Wartości międzycząsteczkowych parametrów geometrycznych obliczone dla struktury wysokociśnieniowej pokazują wyraźny wpływ ciśnienia na wzajemne położenie wiązań C=C znajdujących się w dwóch sąsiednich cząsteczkach (Tabela 1). W związku z powyższym przeprowadzono napromieniowanie kryształu znajdującego się w komorze ciśnień. Jednakże, działanie promieniowania UV/Vis na kryształ spowodowało jego całkowitą destrukcję.

Tabela 1. Definicja międzycząsteczkowych parametrów geometrycznych opisujących wzajemne położenie wiązań C=C sąsiednich cząsteczek oraz wartości tych parametrów dla badanego związku (1).

Parametr	Definicja	Wartość idealna	Związek (1) $p = 10^{-4} \text{ GPa}$		Związek (1) p = 1.1 GPa	
d [Å]	Odległość pomiędzy sąsiednimi wiązaniami C=C	<4.2	4.054	4.182	3.873	3.982
α [°]	Kạt C=C…C	90	120.3	112.8	121.5	114.1
τ [ <sup>o</sup> ]	Kąt torsyjny C=C…C=C	0	3.4	3.3	4.2	4.0
φ [°]	Kąt pomiędzy płaszczyznami >C=C<	0	8.1	8.1	8.6	8.6
κ [ <sup>0</sup> ]	Kąt pomiędzy płaszczyzną >C=C< jednej cząsteczki i płaszczyzną atomów C obu wiązań C=C	90	85.0	80.5	85.6	79.8

Wysokociśnieniowy pomiar dyfraktometryczny został przeprowadzony w komorze Boehler-Almax. Wartość ciśnienia wyznaczono za pomocą parametrów komórki elementarnej kryształu kwarcu. Jako ciecz hydrostatyczną zastosowano mieszaninę gliceryna:woda 3:2.

Badania zostały wykonane w ramach projektu NCN 2011/01/D/ST5/02834 oraz działalności statutowej finansowanej przez MNiSW.

# SYNTEZA I WYZNACZENIE STRUKTURY KRYSTALICZNEJ OKSYMU 2-HYDROKSY-1,2,2-TRIFENYLOETANONU

## Wit Rogala-Rogalski, Bartosz Trzewik, Agata Piaskowska, Wojciech Nitek

Wydział Chemi Uniwersyteu Jagiellońskiego, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków

W ramach prac badawczych nad oksymami i ich kompleksami zsyntetyzowano i wyznaczono strukturę krystaliczną oksymu 2-hydroksy-1,2,2-trifenyloetanonu. Otrzymany związek poddano rekrystalizacji z etanolu w celu uzyskania kryształów nadających się do celów rentgenowskiej analizy strukturalne. Dane dyfrakcyjne dla kryształu badanego oksymu zostały zebrane na dyfraktometrze czterokołowym Super Nova przy użyciu promieniowania o długości fali 1.5418 Å (Cu Ka) w temperaturze pokojowej.

Badana substancja krystalizuje w układzie jednoskośnym tworząc sieć krystaliczną o symetrii  $P2_1/c$ . W strukturze kryształu dominują oddziaływania van der Waalsa, jednak bardzo istotnym motywem strukturalnym dimery, w których dwie cząsteczki symetrycznie równoważne poprzez inwersję związane są wiązaniami wodorowymi pomiędzy ugrupowaniami oksymowymi (patrz rysunek poniżej).



Warto zauważyć, że chociaż w cząsteczce oksymu 2-hydroksy-1,2,2-trifenyloetanonu obecna jest jeszcze grupa hydroksylowa, która także potencjalnie może być donorem protonu, to jednak nie jest zangażowana w żadne oddziaływania typu wiązania wodorowego. Przyczyną tego stanu rzeczy jest prawdopodobnie bliskie sąsiedztwo hydrofobowych grup fenylowych.
# PRESSURE EFFECT ON D,L-MANDELIC ACID RACEMATE CRYSTALLIZATION

### Weizhao Cai, Jędrzej Marciniak, <u>Michał Andrzejewski</u>, Andrzej Katrusiak

Department of Materials Chemistry Adam Mickiewicz University, ul. Umultowska 89c, 61-614 Poznań

Mandelic acid,  $C_6H_5$ CHOHCOOH (MA) is one of frequent exempts from the Wallach's rule, as its racemate DL-MA is less dense than the enantiomers. This relation appears to be unfavorable for the racemate stability at high pressure; however, the racemate remains more stable than the conglomerate of enantiomers up to 1.36 GPa at least. The isochoric crystallization of DL-MA yields its orthorhombic form I, space group *P*bca, and above 0.65 GPa, another centrosymmetric polymorph of monoclinic DL-MA form II, space group  $P2_1/c$ , becomes stable. Their structures have been determined by X-ray diffraction of the single crystals in situ grown in a diamond-anvil cell up to 1.36 GPa. Lattice-energy calculations by the semiempirical PIXEL method demonstrate that DL-MA form II is more stable than DL-MA form I, and both of these racemates are more stable than their enantiomer counterpart L-MA.



#### Acknowledgement This study was supported by the Foundation for Polish Science, Team program 2009-4/6.

# LOW TEMPERATURE STUDIES ON QUINHYDRONE POLYMORPHS

#### Kacper Rajewski, Jędrzej Marciniak, Michał Andrzejewski, Andrzej Katrusiak

Department of Materials Chemistry Adam Mickiewicz University, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań



Quinhydrone (QH) is a charge-transfer complex consisting of hydroquinone (HQ) and benzoquinone (BQ). The first crystallization of the compound was performed by Wöhler in 1844, what is considered as a first obtained cocrystal [1]. In 1921 Biilmann and Lund constructed a quinhydrone electrode for pH measurement [2], widely used in food, agriculture and paper industry. More recently, studies on quinhydrone gave results in passivation of a silicon substrate's surface in solar cells [3].

The compound was prepared by oxidation of HQ according to the previously described method [4]. Dark-purple crystals precipitated and subsequent recrystallization led to formation of two polymorphs. Form I – triclinic *P*-1 from acetone as needles and form II – monoclinic  $P2_1/c$  – from methanol:toluen 1:1 solution as thin plates .

IR spectroscopic studies on quinhydrone performed by Mitani *et. al.* [5] suggest that either temperature or pressure can be a factor which force an ionic structure of QH due to a proton transfer along OHO bond. In this work we present temperature stability regions of both polymorphs and an analysis of intermolecular interactions between molecules in the complex. Studies were performed by X-ray diffraction measurement of single crystal in liquid nitrogen as a coolant.

#### Acknowledgement

This study was supported by the Foundation for Polish Science, Team program 2009-4/6.

#### References

- [1] F. Wöhler Untersuchungen über das Chinon Quinhydrone Annalen. Chem. 1844, 51, 145-163.
- [2] E. Biilmann and H. Lund, Sur l'électrode à quinhydrone, Ann. Chim, 1921, (9) 16: 321-340.
- [3] H. Takato, I. Sakata, R. Shimokawa, Japanese Journal Of Applied Physic, 2001, 40, 1003-1004.
- [4] US Patent 4,973,720.
- [5] T. Mitani, G. Saito, H. Urayama, Phys. Rev. Lett. 1988, 60, 2299-2302.

### NOVEL DNA-BINDING PROTEIN FROM NANOARCHAEUM EQUITANS KIN4-M BINDS ALL KINDS OF NUCLEIC ACID

### <u>Natalia Maciejewska</u><sup>1,2</sup>, Emilia Iłowska<sup>1</sup>, Anna Cyranka<sup>3</sup> Aneta Szymańska<sup>1</sup>, Marcin Olszewski<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Medicinal Chemistry, University of Gdańsk, ul. Sobieskiego 18/19, 80-952 Gdańsk, Poland <sup>2</sup>Department of Microbiology, Gdańsk University of Technology, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland <sup>3</sup>Faculty of Biotechnology, University of Wrocław, ul. Tamka 2, 50-138 Wrocław, Poland

*Nanoarchaeum equitans* is the only known representative of *Archaea* phylum Nanoarchaeota. Isolated from a submarine hot vent near Kolbeinsey island, north of Iceland, *Nanoarchaeum equitans* is a hyperthermophilic, obligate parasite/symbiont of craenarchaeon *Ignicoccus hospitalis*. The growth of the coculture of these microbes occurs between 70 and 98°C (optimally at 90°C), under strict anaerobic conditions. With a diameter of only 400 nm, *Nanoarchaeum equitans* stands out as one of the tiniest known living organisms [1]. Moreover, next to that of *Candidatus* Carsonella ruddi, it has the smallest-ever sequenced genome, which is only 490 885 base pairs long. It is also one of the most compact genomes. Predictions suggest that approximately 95% of the DNA encodes proteins or stable RNA. *N. equitans* lacks genes for most vital metabolic pathways, including lipid, cofactor, amino acid and nucleotide biosynthesis. However, contrary to most known organisms with a reduced genome, it has a full set of the enzymes involved in DNA replication, repair and recombination, one of which is a single-stranded DNA binding protein [2].

This presentation reports on the *ssb*-like gene cloning, gene overexpression and characterization of a single-stranded DNA-binding protein from archaeon *Nanoarchaeum equitans*. *Nanoarchaeum equitans*, the only known representative of *Archaea* phylum Nanoarchaeota, is a hyperthermofilic, nanosized, obligatory parasite/symbiont of *Ignicoccus hospitalis*.

SSB proteins play an essential role in all living cells and viruses, as they are involved in processes connected with single stranded DNA metabolism. There has recently been an increasing interest in SSBs, since they can be applied in molecular biology techniques and serve as valuable analytical tools.

*Neq*SSB consists of 243 amino acid residues. To date, it is the largest SSB protein (with a calculated molecular weight of 27.82 kDa) that has been identified among those containing one OB fold. It its also the only known non-viral SSB, which does not form stoichiometric oligomers and is biologically active as a monomer or a high molecular weight complex varying in size. The *Neq*SSB possesses a low sequence similarity to the *Escherichia coli* SSB, namely 10% identity and 29% similarity, and is the most similar to the *Sulfolobus solfataricus* SSB. Gel mobility shift assays indicated that, preferentially, *Neq*SSB binds to ssDNA, although it can also bind mRNA and, surprisingly, various dsDNA forms, with no structure-dependent preferences. The size of the ssDNA binding site, which was estimated using fluorescence spectroscopy, is 40±2 nt. No salt-dependent binding mode transition was observed. *Neq*SSB probably

utilizes different model for ssDNA binding, than SSB proteins studied so far. The halflife of the ssDNA binding activity is 5 min at 100°C. When analyzed by means of differential scanning calorimetry (DSC), the *Neq*SSB melting temperature ( $T_m$ ) was shown to be 100.2°C.

*Neq*SSB is a novel single-stranded DNA binding protein, which possesses unique broad substrate specificity and is able to bind all types of nucleic acids, with a preference for single-stranded forms.

#### References

- [1] Huber H, Hohn MJ, Rachel R, Fuchs T, Wimmer VC, Stetter K, *Nature*, **417**:63-67, (2002)
- [2] Waters E, Hohn MJ, Ahel I, Graham DE, Adams MD, Barnstead M, Beeson KY, Bibbs L, Bolanos R, Keller M *et al.*, *Proc Natl Acad Sci U S A*, **100**:12984-12988, (2003)

# COORDINATION POLYMERS WITH TETRAHEDRAL ORGANIC NODES. COORDINATION CHEMISTRY OF NOVEL, ESTERIFIED PHOSPHONIC LIGAND

### Jan K. Zareba<sup>a</sup>, Michał J. Białek<sup>a,b</sup>, Jan Janczak<sup>c</sup> and Jerzy Zoń<sup>\*a</sup>

 <sup>a</sup> Faculty of Chemistry, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland
 <sup>b</sup>Department of Chemistry, University of Wrocław, 14 F. Joilot-Curie Street, 50-383 Wrocław, Poland
 <sup>c</sup>Institute of Low Temperatures and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 2 Okólna St., P.O.Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland

Coordination polymers (CPs) are crystalline multidimensional solids constructed from metal ions and organic ligands. They have attracted much attention from chemists and material scientists owing to their promising applications in magnetism, catalysis, luminescence, gas adsorption and others. To date, coordination polymers having phosphonate diesters as linkers received little attention [1].

In order to explore the field of coordination polymers of phosphonate diesters we designed and synthesised novel tetrahedral ligand based on tetraphenylmethane: tetra[(4-diethoxyphosphoryl)phenyl]methane. This communication will be focused on crystal structures and characterization of coordination polymers of this ligand with yttrium and cobalt. Yttrium CP forms a 1-D chain, in which yttrium atoms are octaco-ordinated; CP based on cobalt ions forms a 2-D net containing both, tetrahedral and octahedral metal centers.



Fig. 1. Structural environment of the ligand in coordination polymers with yttrium (left) and with cobalt (right).

#### References

[1] X. Hu, W. Dou, C. Xu, X. Tang, J. Zheng , W. Liu, Dalton Trans., 2011, 40, 3412

### INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN THE AMODIAQUINE – ELLAGIC ACID CRYSTALLINE COMPLEX

# Ewa Żesławska<sup>1</sup>, Françoise Benoit-Vical<sup>2</sup> and Barbara Oleksyn<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Pedagogical University, Kraków, Poland <sup>2</sup>Laboratoire de Chimie de Cordination du CNRS, Toulouse, France <sup>3</sup>Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków, Poland

In view of the malaria parasites' resistance to many popular drugs, the search for new compounds as well as for combinations or hybrids of the well-known antimalarial molecules is very important [1, 2].

The aim of our investigations is preparation of a new complex of the well-known antimalarial drug, amodiaquine, with ellagic acid (Amo-EA) and determination of its potential therapeutic properties. Both these compounds separately show high antiplasmodial activity

In this communicate we present the results of the crystal structure analysis of Amo-EA with special stress on the intermolecular interactions [3-5].

The triclinic centrosymmetrical unit cell of the crystal contains two molecules of amodiaquine and two symmetrically independent molecules of ellagic acid.



The amodiaquine molecules are doubly protonated (at the quinoline moiety and the tertiary amino group) by the protons transferred from the ellagic acid molecule. Each molecule of ellagic acid is involved in the hydrogen bonds with four molecules of amodiaquine and with other four molecules of ellagic acid.

#### References

- Murambiwa P, Masola B, Govender T, Mukaratirwa S, Musabayane CT. Acta Tropica, 118(2) (2011) 71.
- [2] Muregi FW, Ishih A, Drug Development Res., . 71(1) (2010) 20
- [3] Soh PN, Witkowski B, Olagnier D, Nicolau ML, Garcia-Alvarez MC, Berry A, Benoit-Vical F. *Antimicrob Agents Chemother*. **53(3)** (2009) 1100.
- [4] Banzouzi JT, Prado R, Menan H, Valentin A, Roumestan C, Mallie M, Pelissier Y, Blache Y. J. *Ethnopharmacol*, **81(3)** (2002) 399.
- [5] Dell'Agli M, Parapini S, Basilico N, Verotta L, Taramelli D, Berry C, Bosisio E., Planta Med., 69(2) (2003) 162.

# STRUKTURA POCHODNYCH 2-AMINO-1,3-TIAZOLIDYN-4-ONU W FAZIE STAŁEJ I CIEKŁEJ - WYNIKI ANALIZY RENTGENOGRAFICZNEJ ORAZ SPEKTRALNEJ <sup>1</sup>H- I <sup>13</sup>C-NMR

A.Gzella,<sup>a</sup> M. Kowiel,<sup>a</sup> A. Suseł,<sup>a</sup> M. Wojtyra,<sup>b</sup> R. Lesyk,<sup>b</sup> I. Subtel'na<sup>b</sup>

 <sup>a</sup> Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
 <sup>b</sup> Katedra Chemii Farmaceutycznej, Organicznej i Bioorganicznej, Lwowski Narodowy Uniwersytet Medyczny im. Danyła Halickiego, ul. Pekarska 69, Lviv 79010, Ukraina

W ramach niniejszej pracy dokonano korekty struktury dwóch pochodnych 2amino-1,3-tiazolidyn-4-onu, zdeponowanych w CSD, Cambridge (refcodes: GACXOZ, HEGLUC). Vana *i współpr*. [1] oraz Behbehani i współpr. [2] przypisali wymienionym związkom formę tautomeryczną iminową z drugorzędową grupą amidową w pięcioczłonowym układzie heterocyklicznym i egzocyklicznym atomem azotu o charakterze iminowym. (Rysunek 1a i b).



Rysunek 1. Obraz cząsteczki związku (a): GACXOZ, (b): HEGLUC

Wyniki badań własnych struktury tautomerycznej z drugorzędową grupą amidową w pierścieniu heterocyklicznym (Rys. 1) nie potwierdziły. Stwierdzono, iż obydwa związki w krysztale posiadają formę tautomeryczną z atomem wodoru przy egzocyklicznym atomie azotu (Rys. 2*a* i *b*). W zgodzie poczynioną obserwacją pozostają wartości odległości międzyatomowych C2–N3 [zw. 1: 1.325(2) Å, zw. 2: 1.3165(18) Å] i C2=N6 [zw. 1: 1.336(2) Å, zw. 2: 1.3272(17) Å] typowe dla znalezionej formy tautomerycznej.



Rysunek 2. Struktura przestrzenna cząsteczki (a) związku 1, (b) związku 2

Z badań spektralnych (<sup>1</sup>H- i <sup>13</sup>C-NMR) wynika, iż cząsteczki związku 1 w roztworze (DMSO) posiadają tylko jedną formę tautomeryczną, identyczną z tą znalezioną w krysztale. Inaczej jest w przypadku związku 2, który w fazie ciekłej (DMSO) występuje aż w trzech odmianach izomerycznych. Stwierdzono w roztworze obecność dwóch form tautomerycznych iminowej i aminowej (A1 i A2, Rys. 3), przy czym dominuje ta pierwsza (ok. 83% udziału). Co więcej, cząsteczki tautomeru dominującego wykazują w roztworze konfiguracje E (ok. 44%) i Z (ok. 39%) (Rys. 4).



 $R = H lub CH_2CH_2OH$ 

Rysunek 3. Możliwe struktury tautomeryczne związków 1 i 2



Rysunek 4. Izomery związku 2 w roztworze DMSO znalezione w oparciu o wyniki analizy spektralnej NMR

- [1] J. Vana, J. Hanusek, A. Ruzicka I M. Sedlak, J. Heterocycl. Chem., 46, 635 (2009).
- [2] H. Behbehani i H. M. Ibrahim, *Molecules*, 17, 6362 (2012).

# BADANIA STRUKTURY KRYSZTAŁÓW POCHODNYCH TIAZOLIDYNONU O SPODZIEWANYM DZIAŁANIU FARMAKOLOGICZNYM

# <u>M. Orłowska</u>,<sup>*a*</sup> M. Kowiel,<sup>*a*</sup> D. Havrylyuk,<sup>*b*</sup> R. Lesyk,<sup>*b*</sup> O. Roman,<sup>*b*</sup> A. Suseł <sup>*a*</sup> i A. Gzella <sup>*a*</sup>

 <sup>a</sup>Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
 <sup>b</sup>Katedra Chemii Farmaceutycznej, Organicznej i Bioorganicznej, Lwowski Narodowy Uniwersytet Medyczny im. Danyła Halickiego, ul. Pekarska 69, Lviv 79010, Ukraina

W ramach niniejszej pracy dokonano ostatecznych rozstrzygnięć odnoszących się do struktury dwóch pochodnych tiazolidynonu (Rys. 1). Sięgnięcie do metody dyfrakcji promieni rentgenowskich miało na celu między innymi ułatwienie interpretacji uzyskanych dla nich widm spektralnych IR, <sup>1</sup>H- i <sup>13</sup>C-NMR. Syntezę badanych związków przeprowadziła grupa badawcza prof. R. Lesyka z Uniwersytetu Medycznego im. Daniła Halickiego we Lwowie. Zainteresowanie klasą pochodnych tiazolidynonu wynika z faktu ich szerokiego spektrum działania biologicznego [1]. Badania, prowadzone przez prof. Lesyka i współpracowników we współpracy z National Cancer Institute (USA), pozwoliły wyłonić pochodne tiazolidynonu, wykazujące aktywność przeciwnowotworową *in vitro* oraz – co równie ważne - charakteryzujące się niską toksycznością.

Na rysunku 1 przedstawiono przypuszczalny obraz cząsteczki związku 1, na rysunku 2 potencjalne struktury tautomeryczne związku 2.



Rysunek 1. (a) Przewidywany obraz cząsteczki związku 1; (b) możliwe struktury tautomeryczne związku związku 2

Analiza rentgenograficzna pozwoliła określić badane związki jako N-(4-nitrofenylo-1-karbaldehydo)-N'-(5-(4-nitrobenzylideno)-4-okso-3-(1-fenylo-2,3-dimetylo-5-okso-3-pirazolin-2-ylideno)hydrazon (1) (Rys. 2a) i hydrat (5SR)-N-[4-acetoksyfenylo]-2-[2-(2-cykloheksylideno-hydrazyn-1-ylideno)-4-okso-1,3-tiazolidyn-5-ylo] acetamidu (2) (Rys. 2b). W przypadku związku 2 stwierdzono, iż cząsteczki w krysztale posiadają strukturę zbliżoną do formy tautomerycznej **2-2** (Rys. 1b). Na szczególną uwagę zasługuje obserwacja, iż cząsteczki wody w krysztale występują zarówno w miejscach izolowanych, jak i w kanałach sieci. Atomy tlenu wody kanałowej wykazują podwyższoną wartość współczynnika  $U_{eq}$ . Ponadto każdy z nich zajmuje w sieci kryształu dwa alternatywne położenia związane inwersją (Rys. 3). Znaleziony stosunek molowy związku **2** i wody krystalizacyjnej w krysztale jest niestechiometryczny i wynosi 1:1.36. Pomiar dyfraktometryczny wykonano w temperaturze 130 K.



Rysunek 2. Struktura przestrzenna (a) cząsteczki związku 1, (b) hydratu związku 2



Rysunek 3. Wiązania wodorowe z udziałem cząsteczek wody w krysztale związku 2

#### Literatura

[1] R. Lesyk, B. Zimenkovsky, Curr. Org. Chem., 8, 1547 (2004) i prace tam cytowane.

# ASOCJACJA CZĄSTECZEK *N*'-POCHODNYCH *N*-(4*H*-1,2,4-TRIAZOL-4-YLO)TIOMOCZNIKA

<u>Anna E. Kozioł</u><sup>a</sup>, Anna Bielenica<sup>b</sup>, Marta Struga<sup>b</sup>, Hanna Małuszyńska<sup>c</sup>, Tadeusz Lis<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin
 <sup>b</sup> Zakład Chemii Medycznej, Uniwersytet Medyczny, 02-007 Warszawa
 <sup>c</sup> Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, 61-614 Poznań
 <sup>d</sup> Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, 50-383 Wrocław

Otrzymano grupę nowych N,N'-dipodstawionych pochodnych tiomocznika, w których jednym z podstawników był układ 1,2,4-triazolu a drugi, zmieniający się podstawnik R, był przyłączony poprzez fragment metylenowy (**I** – **IV**) lub karbonylowy (**V**, **VI**). Ze względu na podstawienie pierścienia triazolu w pozycji N4, pozostałe dwa atomy azotu mają charakter iminowy i mogą pełnić tylko funkcje akceptorów wiązań wodorowych.



Potencjalnymi miejscami oddziaływań międzycząsteczkowych poprzez wiązania wodorowe są także grupy NH i S=C tiomocznika. Pomimo stosunkowo niewielkich różnic w budowie chemicznej badanych związków, cząsteczki związków I – IV mają w fazie stałej zmienne konformacje oraz zróżnicowane schematy wiązań wodorowych. Dimery cząsteczek stabilizowanych wiązaniami N–H...S pomiędzy fragmentami tiomocznika tworzą się w kryształach I i IV. Towarzyszą im wiązania wodorowe N– $H_{tiomocznik}...N_{triazol}$ , które w pierwszym przypadku dają asocjat cykliczny, a w drugim – łańcuchowy. Obecności podstawnika fenylowego w cząsteczkach II i III zmienia rolę grupy S=C w kryształach. W krysztale II wiązania N–H...S (tiomocznik...tiomocznik) tworzą katemer równoległy do osi *x*, przeplatający się z katemerem równoległym do osi *y*, który jest skutkiem oddziaływań międzycząsteczkowych N– $H_{tiomocznik}...N_{triazol}$ . Z kolei w krysztale III, cząsteczki są połączone w warstwy jedynie za pomocą dwóch wiązań typu N– $H_{tiomocznik}...N_{triazol}$ .

Obecność grupy karbonylowej (C=O) w związkach V i VI stabilizuje konformację cząsteczek w wyniku utworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego N–H...O i jednocześnie wyklucza możliwość udziału grupy S=C w wiązaniach wodorowych.

# ENANCJOSELEKTYWNA REAKCJA NITROALDOLOWA KATALIZOWANA PRZEZ CHIRALNY KOMPLEKS Cu(II) PROWADZONA W WARUNKACH BEZROZPUSZCZALNIKOWYCH

#### Koichi Tanaka,<sup>a</sup> Azusa Asakura,<sup>a</sup> Przemysław Kalicki,<sup>b</sup> i Zofia Urbańczyk-Lipkowska<sup>o</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, Suita, Osaka 564-8680, Japan <sup>b</sup>Instvtut Chemii Organicznej, PAN, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Reakcja aldolowa jest jedną z kluczowych metod tworzenia wiązań C – C prowadzącą do powstania układu β-hydroksykarbonylowego powszechnie obecnego w wielu produktach naturalnych i lekach.<sup>1</sup> W literaturze można znaleźć wiele wydajnych metodologii jej przeprowadzenia w wariancie asymetrycznym w rozpuszczalniku organicznym lub wodnym.<sup>2</sup> Zastosowanie bezrozpuszczalnikowych warunków tej reakcji pozwoliłoby na ograniczenie nadmiarów użytych substratów a tym samym spełniałoby wymagania zielonej chemii.<sup>3</sup> W laboratorium Tanaki prowadzone są prace nad bezrozpuszczalnikowa enancjoselektywną reakcją aldolową katalizowaną przez chiralne aminowe makrocykliczne kompleksy metali. Prezentujemy tutaj reakcje pomiędzy cykloheksanonem i p-nitrobenzaldehydem przeprowadzoną za pomocą ucierania substratów w młynku kulowym z zastosowaniem powstałego in situ katalizatora, którego strukturę przedstawiamy poniżej.



Rys. 1. Chiralny ligand oraz jego kompleks (S,S,S,S,S,S)-1 • Cu(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> • 11 H<sub>2</sub>O zastosowany jako katalizator.

Uzyskana w tej reakcji wydajność i enancjoselektywność czyni zastosowaną metodologie obiecującą zarówno ze względów ekonomicznych jak i ekologicznych.

- Modern Aldol Reactions ed. R. Mahrwald, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, vol. 1 and 2. H. Gro<sup>°</sup>ger, E. M. Vogl, M. Shibaski, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1137–1141. B. Rodríguez, T. Rantanen and C. Bolm, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, *45*, 6924–6926.

### CRYSTAL STRUCTURE OF NEW COMPLEXES FORMED BY 2-AMINO-3-SULFOPROPANOIC ACID

# <u>Anna M. Nowak</u><sup>a</sup>, Jan Janczak<sup>b</sup> and Veneta Videnova-Adrabinska<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Wroclaw University of Technology, 27 Wybrzeze Wyspianskiego St., 50-370 Wroclaw, Poland <sup>b</sup>Institute of Low Temperature and Structural Research, Polish Academy of Science, 2 Okolna St., 50-950 Wroclaw, Poland

Hydrogen bonds are very common interactions in crystal structures and their presence affect on properties of them. In this case obtaining and characterization new crystal forms have a huge impact on food and pharmaceutical industry. Here we present two supramolecular complexes which have been formed between 2-amino-3-sulfopropanoic acid (L-cysteic acid, CSA) and 2-aminopyrimidine (2APY) and melamine (MLA). First one, with 2-aminopyrimidine, crystallizes in  $P2_12_12$  space group, the second one, with melamine, crystallizes in  $P2_12_12_1$  space group.

In crystal 1 a heteromeric hydro-

gen-bonded  $R_2^2(8)$  motif is formed between the acid moiety and 2APY in which there is a proton transfer from the carboxylic site toward an N<sub>pv</sub> atom. On the other hand hydrogen-bonded interactions established between the portions neighbouring acids of heterodimers lead formation of a dimer of dimmers (tetramers) via an unusual homomotif  $R_2^2(12)$ . The tetramers are extended into one-dimensional ribbons



along c-axis additional via N-H...O(C) and N-H...O(S) bonds (Figure 1).

The heterodimers CSA-MLA in crystal 2 are also formed via  $R_2^2(8)$  motifs and we observe a proton transfer between the acid and the amino portions. However the second melamine formed two additional motifs with acid moiety:  $R_2^2(9)$  and  $R_2^2(10)$ . This leads to formation of quite different ribbons using another hydrogen bond N-H...O(S) (Figure 2).



# SUPRAMOLECULAR NETWORKS IN HYDROGEN-BONDED COMPLEXES OF 5-SULFOISOPHTHALIC ACID WITH ALIPHATIC AMINES – PART II

# <u>Anna M. Nowak<sup>1</sup></u>, Jan Janczak<sup>2</sup> and Veneta Videnova-Adrabinska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Wroclaw University of Technology, 27 Wybrzeze Wyspianskiego St., 50-370 Wroclaw, Poland <sup>2</sup>Institute of Low Temperature and Structural Research, Polish Academy of Science, 2 Okolna St., 50-950 Wroclaw, Poland

A few years ago we presented a supramolecular complex (crystal 1) formed between 5-sulfoisophthalic acid (5SIP) and

diethylamine (space group  $P2_1/c$ ). Now we want to present a new structure of 5SIP acid with diisopropylamine (**crystal 2**) which has been obtain and structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction. The determination of the crystal structure shows that it crystallizes in the monoclinic  $P2_1/c$  space group (crystallographic data for crystals are shown in table 1).

In **crystal 1** the acid anions form helical chains using a carboxylic-sulfonate hydrogen bond interation. The chains are arranged into wavy hydrogen-bonded monolayers via a carboxylic-carboxylic

Tab. 1. Crystallographic data		
	Crystal 1	Crystal 2
Empirical formula	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> S, C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> S, C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N, H <sub>2</sub> O
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a, b, c [Å]	12.235 8.073 15.736	13.112 9.566 14.806
α, β, γ (°)	90.00 105.62 90.00	90.00 105.89 90.00

interations,  $R_4^4(24)$  and  $R_4^4(32)$  motifs are formed. The aliphatic amine serves to connect the monolayers into 3D hydrogen-bonded network.

In crystal 2 we observe the hydrogen bonds between the acid anions and water

molecules. This leads to formation of ribbons using supramolecular motif  $R_3^3(10)$ 

(Figure 1). With some additional hydrogen bond, via water molecule and sulfonate group, it is connecting neighboring ribbons into double ribbon (Figure 2). Diisopropylamine molecules serve to connect them into 3D network.



Figure 1. Supramolecular ribbon in crystal 2.



Figure 2. Double ribbon in crystal 2.

# HYDROGEN-BONDED CHAINS IN CRYSTAL STRUCTURES OF ETHYL ACETOHYDROXAMATE AND LEVULINIC ACID

### Barbara Hachuła<sup>1</sup>, Anna Polasz<sup>1</sup>, Maria Nowak<sup>2</sup>, Marzena Dzida<sup>1</sup>, Piotr Zerzucha<sup>1</sup>, Joachim Kusz<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna Street, 40-006 Katowice <sup>2</sup>Institute of Physics, University of Silesia, 4<sup>th</sup> Uniwersytecka Street, 40-007 Katowice

We would like to present our study on the crystal structures of ethyl acetohydroxamate (ethyl N-hydroxyacetimidate; EHA) and levulinic acid (4-oxopenta-noic acid; LA). This presentation is a small fragment of our wide range spectroscopic works concerning the influence of hydrogen bonding on IR spectra of molecular crystals.

The molecules of EHA and LA are nearly planar (r.m.s. deviations 0.0546 and 0.0762 for all non-H atoms of EHA and LA, respectively). The lengths of the bonds C=N (1.2771(17) Å) and N-O (1.4286(13) Å) in EHA are comparable to the mean values found in other oximes (C=N 1.281 Å; N-O 1.394 Å) [1]. In the planar EHA molecule the O-Calkyl bond is situated anti to the C=N bond. The C-O (1.3372(17) Å) and C=O (1.2045(17) Å) bond distances in LA differ slightly from the mean values given by Allen et al. [1] for a variety of carboxylic acid groups (C-O 1.308 Å and C=O 1.214 Å). The bond-angle values at the central C atom in the carboxylic acid group of LA (O3-C5-C4 124.52(13)°; O2-C4-C5 112.47(12)°) agree with the mean values specified by Borthwick [2] for a typical carboxylic acid group (O2-C1-C2 123(2)°; O1-C1-C2 112(2)°). The molecules of both crystal systems are arranged in the form of infinite chains in the crystal: each molecule is linked to two neighbors by hydrogen bonds (Fig. 1) [3,4].

In the presented work there are also shown the results of density functional theory (DFT) calculations at the B3LYP/6-31 G(d,p) level of theory for title compounds and their IR spectra.



Fig. 1. The part of molecular framework of the title compounds, viewed along the c axis (EHA; left) or the a axis (LA; right). The red lines indicate the hydrogen-bonding interactions. H atoms not involved in hydrogen bonding have been omitted.

#### References

- [1] F. A. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R.Taylor, J. Chem. Soc. Perkin *Trans.* 2 (1987), S1-19. [2] P. W. Borthwick, *Acta Cryst. B* **36** (1980), 628-632.
- [3] CCDC reference number: 922605.
- [4] CCDC reference number: 933291.

# 5-PHENYL-1H-PYRAZOLE: X-RAY AND DFT-CALCULATED STUDY

# Barbara Hachuła<sup>1</sup>, Anna Polasz<sup>1</sup>, Maria Nowak<sup>2</sup>, Piotr Zerzucha<sup>1</sup>, Joachim Kusz<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna Street, 40-006 Katowice <sup>2</sup> Institute of Physics, University of Silesia, 4<sup>th</sup> Uniwersytecka Street, 40-007 Katowice

Pyrazoles and their variously substituted derivatives are important biological agents. That is why significant amount of research activity has been directed towards this class. In particular, they are used as antitumor, antibacterial and antifungal, antiviral, antiparasitic, anti-tupercular and insecticidal agents [1]. The structure of 5phenyl-1*H*-pyrazole (5PhPz) has already been determined at room temperature [2]. We present here the complete structure determination from diffraction data at 100 K [3]. Moreover, there are also shown the results of density functional theory (DFT) calculations at the B3LYP/6-31 G(d,p) level of theory. The crystal structure of 5PhPz is also compared with the structures of two polymorphs of 3-phenyl-1*H*-pyrazole and the structure of 4- phenyl-1*H*-pyrazole [3-5].

The pyrazole and phenyl groups of 5PhPz molecule are essentially planar with a dihedral angle of 18.42(6)° between the planes of the pyrazole and phenyl groups. Each molecule in the unit cell is linked through N-H...N hydrogen bonds to other two molecules, forming hydrogen-bonded chains running approximately along the b axis (Fig. 1). Two chains, which are almost parallel to each other, pass through each unit cell.



Fig. 1. The molecular packing, viewed along the *a* axis, showing chains formed by N-H...N hydrogen bonds (red lines). H atoms not involved in hydrogen been bonding have omitted.

CRYSTAL DATA:  $M_r = 144.17$ , monoclinic,  $P_{21/c}$ , a = 10.7163(2) Å, b = 5.7460(1) Å, c = 12.6602(2) Å,  $\beta = 110.824(2)^{\circ}, V = 728.64(2)^{\circ}, Z = 4, D_x = 1.314 \text{ gcm}^{-3}, \mu = 0.081 \text{ mm}^{-1}, T = 100(1) \text{ K}, R = 0.0113$ for 3189 reflections, R1 = 0.0308.

#### References

- [1] E. M. Sharshira, N. M. Hamada, Molecules 17 (2012), 4962.
- [2] M. A. Garcia, C. Lopez, R. M. Claramunt, A. Kenz, M. Pierrot, J. Elguero, Helv. Chim. Acta 85 (2002), 2763.
- CCDC reference number: 933290.
- [4] A. Haghiri, H.-W. Lerner, M. Bolte, *Acta Cryst. E* 59 (2003), 0873.
  [5] A. Haghiri, H.-W. Lerner, M. Wagner, J. W. Bats, *Acta Cryst. E* 58 (2002), 01378.
- [6] D. L. Reger, J. R. Gardinier, T. C. Grattan, M. R. Smith, M. D. Smith, New J. Chem. 27 (2003), 1670.

# WŁAŚCIWOŚCI KOORDYNACYJNE TRIS-[2-(TETRAZOL-2-YLO)ETYLO]AMINY OD MONOMERU DO JEDNO- I DWUWYMIAROWEGO POLIMERU KOORDYNACYJNEGO

#### Agata Białońska, Robert Bronisz, Marta Brożyńska i <u>Marek Weselski</u>

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

Tetrazol to pięcioczłonowy heterocykliczny związek posiadający w pierścieniu cztery atomy azotu, które potencjalnie mogą koordynować do jonów metali: mono-, bilub tridentnie, a po deprotonacji tetradentnie. Odmienną sytuację obserwuje się w jego 1- i 2-podstawionych pochodnych, które koordynują monodentnie przez atom azotu N4. Niemniej jednak N-podstawione tetrazole można użyć także do spinania jonów metali. Realizuje się to poprzez wprowadzenie do cząsteczki liganda dwóch pierścieni 1- lub 2podstawionego tetrazolu. Otrzymane w ten sposób bis monodentnie koordynujące ligandy zostały otrzymane i z powodzeniem wykorzystane do konstrukcji sieci koordynacyjnych. [1]

Jeden z kierunków prowadzonych przez nas badań koncentruje się na poznaniu właściwości koordynacyjnych tripodalnych ligandów zawierających N-podstawione azole. W niniejszym komunikacie zaprezentujemy wyniki badań strukturalnych uzyskanych z ligandem tris-[2-(tetrazol-2-lo)etylo]amina (222tzN) [2], który w zależ-ności od warunków reakcji zachowuje się jak ligand monodentny, bidentny lub tridentny, oraz przedstawimy właściwości magnetyczne otrzymanych produktów.



Praca finansowana ze środków na projekty badawcze z dotacji statutowej dla młodych doktorów 1012/S/WCH/12/Weselski oraz ze środków na naukę jako projekt badawczy Nr DEC-2011/01/B ST5/06311.

- [1] G. Aromi, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, Coord. Chem. Rev., 255 (2011) 485.
- [2] A. Białońska, M. Biernacka, R. Bronisz, M. Brożyńska, M. Weselski, 53 Konwersatorium Krystalograficzne (2011) 206.

# INDUKOWANA TERMICZNIE I OPTYCZNIE PRZEMIANA HS≒LS W 2D SIECI KOORDYNACYJNEJ [Fe(bbtr)<sub>3</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

# <u>Robert Bronisz</u>,<sup>a</sup> Joachim Kusz,<sup>b</sup> Maria Nowak,<sup>b</sup> Grzegorz Szklarz,<sup>b</sup> Marek Weselski<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław <sup>b</sup>Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, 40-007 Katowice

Niektóre związki kompleksowe żelaza(II) wykazują zjawisko spin crossover (SCO), polegające na zmianie stanu spinowego  $HS(S=2, {}^{5}T_{2}) \leftrightarrows LS(S=0, {}^{1}A_{1})$  pod wpływem zmiany temperatury, na skutek przyłożenia ciśnienia lub w wyniku naświetlenia próbki światłem o odpowiedniej długości fali.<sup>[1]</sup> Przemiany spinowe w kompleksach żelaza(II) mogą być ostre (zachodzić w wąskim zakresie temperatur) i często w takich wypadkach towarzyszy im efekt histerezy. Stąd też bierze się pod uwagę zastosowanie tego typu materiałów do konstrukcji przełączników molekularnych czy też pamięci masowych.

Związki typu [Fe(bbtr)<sub>3</sub>]X<sub>2</sub> (bbtr=1,4-di(1,2,3-triazol-1-ylo)butan, X=ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub>)<sup>[2,3]</sup> są izostrukturalnymi 2D sieciami koordynacyjnymi. Badania rentgenowskie monokryształów wykazały, że w układzie [Fe(bbtr)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> występuje, w temperaturze 125 K, niemagnetyczna przemiana strukturalna związana ze zmianą grupy przestrzennej P $\overline{3} \rightarrow P\overline{1}$ . Podobnej przemiany strukturalnej nie odnotowano w przypadku analogu tetrafluoroboranowego. Oba związki są w temperaturze pokojowej wysokospinowe lecz różnią się właściwościami SCO. Kompleks [Fe(bbtr)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wykazuje ostre przejście HS→LS (T<sub>1/2</sub><sup>↓</sup>=101 K, T<sub>1/2</sub><sup>↑</sup>=109 K), któremu towarzyszy histereza o szerokości około 8 K. Dla odmiany obniżanie temperatury z 300 do 5 K nie powoduje zmiany stanu spinowego kompleksu [Fe(bbtr)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>). W przypadku obu układów można dokonać przełączenia HS→LS i LS→HS za pomocą światła.<sup>[4]</sup>

Na plakacie zaprezentowane zostaną wyniki badań nowego kompleksu  $[Fe(bbr)_3](CF_3SO_3)_2$ . Przemiana spinowa w nowym związku jest łagodna (zachodzi w zakresie temperatur 150-250 K), jednostopniowa oraz kompletna. Kompleks ten jest 2D siecią koordynacyjną i krystalizuje w grupie przestrzennej R $\overline{3}$ . W sieci krystalicznej są dwa niezależne krystalograficznie jony żelaza(II). Długości wiązań Fe1-N3(triazol) wynoszą 2.176(3) i 2.185(3) Å oraz dla Fe2-N3(triazol) odpowiednio 2.197(3) Å i są typowe dla wysokospinowej formy kompleksu. Przemiana HS $\rightarrow$ LS związana jest ze skróceniem długości wiązań Fe1-N3 i Fe2-N3 o około 0.2 Å. Niezwykłą cechą nowego układu jest fakt, że pomimo jednostopniowego charakteru przemiany spinowej, temperatura przejścia dla każdego z jonów Fe(II) jest inna i wynosi  $T_{1/2}^{\downarrow}$ (Fe1)=209 oraz  $T_{1/2}^{\downarrow}$ (Fe2)=197 K. Stwierdzono, że zmiana stanu spinowego w badanym układzie może być także przeprowadzona na drodze optycznej. Naświetlenie światłem o długości 520 nm wywołuje przemianę LS $\rightarrow$ HS (LIESST). Natomiast zastosowanie światła o długości fali 808 nm pozwala zrealizować proces odwrotny tj. przełączenie HS $\rightarrow$ LS (R-LIESST).

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę jako projekt badawczy Nr DEC-2011/01/B/ST5/06311.

- [1] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1994, 33, 2024-2054.
- [2] R. Bronisz, Inorg. Chem., 2005, 44, 4463-4465.
- [3] J. Kusz, R. Bronisz, M. Zubko, G. Bednarek, Chem. Eur. J. 2011, 17, 6807–6820.
- I. Krivokapic, P. Chakraborty, R. Bronisz, C. Enachescu, A. Hauser, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 8509–8512
   P. Chakraborty, ronisz, C. e snard, L. Gu n e, P. Pattison, Ha user, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 4049–4052.

# STRUKTURA KRYSTALICZNA BIS-[2-(TETRAZOL-2-YLO)ETYLO-[2-(TETRAZOL-1-YLO)ETYLO]AMINY

#### Agata Białońska, Robert Bronisz i Marek Weselski

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

Sieci koordynacyjne żelaza(II) wykazujące efekt Spin CrossOver (SCO) to wynik subtelnego połączenia właściwości fizykochemicznych jonu metalu z właściwościami donorowo-akceptorowymi i strukturalnymi liganda.

Choć zjawisko przemian spinowych zostało odkryte już w latach 20-stych XX wieku to na wyjaśnienie tego efektu trzeba było jeszcze czekać ponad czterdzieści lat.[1,2] Wtedy to badając związki Fe(II) z ligandami takimi jak 1,10-fenantrolina i 2,2'-bipirydyl odkryto, że termicznie indukowana przemiana spinowa polega na odwracalnym przeniesieniu dwóch elektronów między poziomami: eg i t<sub>2g</sub>. Związki kompleksowe w stanach: wysoko- ( ${}^{5}T_{2g}, t_{2g}{}^{4}e_{g}{}^{2}$ ) i niskospinowym ( ${}^{1}A_{1g}, t_{2g}{}^{6}e_{g}{}^{0}$ ), różnią się właściwościami magnetycznymi, spektroskopowymi i strukturalnymi. W latach 80-tych XX wieku, zauważono, że podobne właściwości donorowo-akceptorowe jak ligandy z donorami pirydylowymi posiadają także ligandy zawierające N-podstawione azole (4-podstawione 1,2,4-triazole oraz 1- i 2-podstawione tetrazole). [3] Intensywne badania jakie zostały podjęte w kolejnych latach nad nową klasą ligandów doprowadziły do otrzymania także bi- i tridentnych ligandów i w konsekwencji dwóch pierwszych polimerów koordynacyjnych: [Fe(btrz)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (btrz – 4,4'-bis(1,2,4-triazol)) oraz [Fe(ttza)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (ttza – tris[2-(tetrazol-1ylo)etylo]amina). [4-6]

Pomimo faktu, iż pierwszy polimer z 1-podstawionym tetrazolem został zsyntezowany z tridentnym ligandem ttza to w kolejnych latach otrzymywano i badano sieci koordynacyjne głównie z wykorzystaniem ligandów bidentnych.[7]

Obecnie jeden z kierunków badań skupia się nad możliwością wykorzystania dii tripodalnych cząsteczek zawierających mieszane grupy donorowe jako potencjalnych ligandów do konstrukcji sieci koordynacyjnych Fe(II) wykazujących efekt SCO.[8-12]



Podczas tegorocznego Konwersatorium Krystalograficznego zostaną zaprezentowane wyniki analizy rentgenostrukturalnej wykonanej dla związku bis-[2-(tetrazol-2-ylo)etylo]-2-(tetrazol-1-lo)etyloamina (221tzN) jako przykładu tridentnego liganda z mieszanymi grupami donorowymi w postaci 1- i 2-podstawionego tetrazolu. Praca finansowana ze środków na projekty badawcze z dotacji statutowej dla młodych doktorów 1012/S/WCH/12/Weselski oraz ze środków na naukę jako projekt badawczy Nr DEC-2011/01/B /ST5/06311.

- [1] L. Cambi, L, L. Szego, Chem. Ber. Dtsch. Ges. 64 (10), (1931) 2591.
- [2] E. Koenig, K. Madeja, Inorg. Chem. 6 (1), (1967) 48-55
- [3] P.L. Franke, J.G. Haasnoot, A.P. Zuur, Inorg. Chim. Acta 59 (1982) 5-9.
- [4] W. Vreugdenhil, J. H. van Diemen, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, A. M. van der Kraan, O. Kahn, J. Zarembowitch, *Polyhedron*, (1990), 9, 2971
- [5] R. Bronisz, Z. Ciunik, K. Drabent, M.F. Rudolf, I. Uszyński, In Condensed Matter Studies by Nuclear Methods E. . rli ch., K. omala, Eds. agiellonian ni ersity Press: Krakow, Poland, (1995); 372–377
- [6] R. Bronisz, Z. Ciunik, K. Drabent, M.F. Rudolf. In *Proceedings of the ICAME '95 Conference*; Ortalli, I., Ed.; Italian Physical Society, (1996); Vol. 50, 15–18.
- [7] G. Aromi, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, Coord. Chem. Rev., 255 (2011) 485.
- [8] . i ałońska, . r onisz, . F. u dolf, . Weselski, Inorg. Chem., 2012, 51 (1), 237-245
- [9] A. Białońska, . i ernacka, . ronisz, . roży ńska, . Weselski, 53 Konwersatorium Krystalograficzne (2011) 206.
- [10] . i ałońska, . i ernacka, . ronisz , . roży ńska, . Weselski, 54 Konwersatorium Krystalograficzne (2012) 110.
- [11] . i ałońska, . iernacka, . ronisz , . roży ńska, . Weselski, 54 Konwersatorium Krystalograficzne (2012) 111.
- [12] . i ałońska, . i ernacka, . ronisz , . roży ńska, . Weselski, 54 Konwersatorium Krystalograficzne (2012) 112.

# SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE KOMPLEKSÓW MAGNEZU I CYNKU Z LIGANDAMI TYPU SALAN

#### Ewa Kober, Zofia Janas, Tadeusz Lis

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław e-mail: ewa.kober@chem.uni.wroc.pl

Polidentne ligandy aminobisfenolanowe typu [O,N,N,O] zajmują szczególną pozycję w chemii koordynacyjnej metali. Kompleksy metali z tymi ligandami wykazują właściwości katalityczne w reakcjach polimeryzacji i epoksydacji olefin, dehydrogenacji oraz dekarboksylacji. Ponadto badane są w aspekcie chemicznych modeli takich metaloenzymów jak nitrogeneza wanadowa czy haloperoksydazy [1]. Tak wiele potencjalnych sposobów wykorzystania tych ligandów wynika z możliwości ich modyfikacji zarówno w obszarze grup aminowych jak i fenolanowych, prowadzących do zmiany właściwości elektronowych, sterycznych i zdolności koordynacyjnych.

Nasze badania skoncentrowane są na syntezie nowych tetradentnych zasadach Mannicha jako prekursorów diaminobisfenolanowych ligandów (L) i ich kompleksów z metalami grup głównych i przejściowych [2-4]. Poster będzie przedstawiał strategię syntezy tetradentnych liniowych zasad Mannicha, określanych w literaturze jako *salan* i generowane przez nie związki kompleksowe cynku (Rysunek) i magnezu.



Rysunek. Struktura molekularna kompleksu [ $Zn_2(\mu-L-\kappa^4O,N,N,O)$ ].

Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki (Grant Nr. 2012/05/N/ST5/00697)

- [1] Wichmann O., Sillanpää R., Lehtonen A.: Coord. Chem. Rev., 2012, 256, 371.
- [2] Janas Z., Nerkowski T., Kober E., Jerzykiewicz L., Lis T.: Dalton Trans., 2012, 41, 442.
- [3] Kober E., Nerkowski T., Janas Z., Jerzykiewicz L.: Dalton Trans., 2012, 41, 5188.
- [4] Kober E., Janas Z., Nerkowski T., Jerzykiewicz L.: Dalton Trans., 2013, DOI:10.1039/C3DT50938A.

# ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE PALLADU Z LIGANDAMI σ-POLIYNOWYMI: SYNTEZA, CHARAKTERYSTYKA ORAZ BADANIA RENTGENOSTRUKTURALNE

#### Nurbey Gulia, Bartłomiej Pigulski, Sławomir Szafert

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

Poliynowe kompleksy metali przejściowych z powodu swoich niezwykłych właściwości i potencjału aplikacyjnego od lat cieszą się wśród badaczy olbrzymim zainteresowaniem [1-3]. W ramach prowadzonych badań otrzymano i scharakteryzowano rentgenostrukturalnie nowe  $\sigma$ -poliynowe związki kompleksowe palladu.

Syntezowano serię 1-halogenopoliynów o łańcuchu  $C_4$  i  $C_6$  wychodząc z odpowiednich, komercyjnie dostępnych *para*-podstawionych bromoarenów. W oparciu o znaną reakcję utleniającej insercji 1-halogenoacetylenów ze związkami palladu(0) [4] otrzymano alkinylowe kompleksy palladu o łańcuchach dłuższym niż  $C_2$  (Rys. 1).



Rys. 1. Synteza związków palladu z ligandami σ-poliynowymi.

Syntezowane związki kompleksowe ulegają powolnemu rozkładowi w roztworze utrudniając krystalizację. Otrzymano monokryształy dwóch związków o łańcuchu C<sub>4</sub> (**3**, **4**) i jednego C<sub>6</sub> (**8**) z układu dichlorometan/heksan przez powolną dyfuzję rozpuszczalników w fazie ciekłej w niskiej temperaturze. Fragment struktury związku **8** (Rys. 2) prezentuje jak dotąd nieznany motyw strukturalny – łańcuch poliynowy połączony terminalnie z atomem palladu(II).



Rys. 2. Fragment struktury związku 8.

Badania współfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/05/N/ST5/00665.

- [1] S. Szafert, J. A. Gladysz, Chem. Rev., 103 (2003), 4175-4205.
- [2] V. W.-W. Yam, K. M.-C. Wong, Top. Curr. Chem., 257 (2005), 1-32.
- [3] K. A. Green, M. P. Cifuentes, M. Samoc, M. G. Humphrey, Coord. Chem. Rev., 255 (2011), 2530-2541.
- [4] H.-F. Klein, B. Zettel, U. Florke, H.-J. Haupt, Chem. Ber., 125 (1992), 9-14.

### KARBONYLOWE KOMPLEKSY WOLFRAMU Z AMINAMI

#### Paulina Kocięcka, Teresa Szymańska-Buzar

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

Kompleksy karbonylowe pierwiastków grupy 6 są szeroko stosowane jako prekursory katalizatorów przemian nienasyconych związków organicznych [1]. Aktywność katalityczna kompleksów metali przejściowych jest ściśle związana z ich strukturą i reaktywnością a przede wszystkim z możliwością skoordynowania i aktywacji ulegającego przemianie związku organicznego. Wprowadzenie w sferę koordynacyjną kompleksu karbonylowego labilnego liganda jakim jest amina powinno znacznie zwiększyć reaktywność tego kompleksu w procesie substytucji.



Schemat 1. Synteza karbonylowych kompleksów wolframu z aminami.

W celu zbadania wpływu aminy (L) na strukturę i właściwości kompleksów typu [W(CO)<sub>5</sub>L] wybrano dwie aminy cykliczne, piperydynę (pip =  $C_5H_{10}NH$ ) i pirolidynę (pyr =  $C_4H_8NH$ ). Kompleksy te otrzymano w reakcji fotochemicznej substytucji grupy karbonylowej przez aminę prowadzonej w roztworze heksanu (Schemat 1.).



Rysunek 1. Struktura krystaliczna kompleksu [W(CO)<sub>5</sub>(pip)] (1).

Wydzielone w postaci krystalicznej kompleksy pentakarbonylowe  $[W(CO)_5(pip)]$  (1) i  $[W(CO)_5(pyr)]$  (2) zostały poddane badaniom w ciele stałym jak i w roztworze.

Metodą rentgenografii strukturalnej ustalono, że kompleks 1 krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie punktowej  $P2_1/n$  i następujących parametrach komórki: a = 6.7990(14) Å, b = 15.779(3) Å, c = 16.676(3) Å,  $\beta = 94.25(3)^{\circ}$ , V = 1784.1 Å<sup>3</sup>) (rys. 1).

Ustalono także strukturę krystaliczną kompleksu **2**. Związek ten krystalizuje w układzie rombowym, w grupie punktowej  $P2_12_12_1$  o następujących parametrach komórki: a = 6.6430(13) Å, b = 9.871(2) Å, c = 17.021(3) Å,  $\beta = 90^{\circ}$ , V = 1116.12 Å<sup>3</sup> (rys 2).



Rysunek 2. Struktura krystaliczna kompleksu [W(CO)<sub>5</sub>(pyr)] (2).

Ze względu na dużą różnicę promieni atomowych wolframu i wodoru nie można było metodą rentgenostrukturalną ustalić położenia atomu wodoru znajdującego się przy atomie azotu aminy koordynującej do atomu wolframu zarówno w kompleksie 1 jak i 2, chociaż metoda ta wykazała występowanie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych typu N-H…OC-W.

Podobne międzycząsteczkowe wiązania wodorowe zostały wcześniej zaobserwowane w strukturze krystalicznej kompleksu [W(CO)<sub>4</sub>(pip)<sub>2</sub>] [2].

Duże zdolności grup karbonylowych do wiązania wodoru zostały już udowodnione i dokładnie zbadane. Wykazano, że zdolność do tworzenia wiązań wodorowych wzrasta wraz z zasadowością grup karbonylowych: terminalne M-CO  $\leq \mu_2$ -CO  $\leq \mu_3$ -CO [3].

Na występowanie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych typu N–H…OC–W wskazują także widma oscylacyjne w ciele stałym kompleksu 1 i 2. W widmach tych obserwuje się wyraźne rozszczepienie i przesunięcie w kierunku niższych częstości pasm pochodzących od drgań walencyjnych grup karbonylowych (1: 2072(w), 1991(s), 1989(s), 1909(vs), 1843(vs) cm<sup>-1</sup>; 2: 2070(w), 1971(s), 1952(s), 1902(vs), 1878(s), 1861(s), 1840(s) cm<sup>-1</sup>). Dla kompleksu pentakarbonylowego o lokalnej symetrii  $C_{4\nu}$  należy oczekiwać trzech pasm: dwóch  $A_1$  i jednego E [4]. Taka liczbę pasm obserwuje się w roztworach tych związków (1: 2067(m), 1923(vs), 1911(w); 2: 2067(m), 1924(vs) 1911(s) cm<sup>-1</sup>) gdzie nie występują międzycząsteczkowe wiązania wodorowe.

W celu wyjaśnienia struktury molekularnej związków w roztworze zostały wykonane badania spektroskopowe przy użyciu metody jądrowego rezonansu magnetycznego (<sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C).

- [1] T. Szymańska-Buzar, Curr. Org. Chem. 16 (2012) 3. (b) T. Szymańska-Buzar, Coord. Chem. Rev. 2 (2005) 2195.
- [2] P. Braunstein, J. Taquet, O. Siri, R. Welter, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 5922.
- [3] a) D. Brage, F. Grepioni, K. Biradha, V.R. Pedireddi, G.R. Desiraju, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 3156.
  - b) L. Brammer, Dalton Trans. (2003) 3145.
- [4] F.A. Cotton, C.S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 4432.

# BADANIA STRUKTURALNE KOMPLEKSU NEODYMU Z KWASEM *R*-MIGDAŁOWYM

### Marta Sobierajska, Maria Korabik, Tadeusz Lis

Faculty of Chemistry, University of Wrocław F.Joliot Curie 14, 50-383 Wrocław marta.sobierajska@chem.uni.wroc.pl

Przedmiotem prezentowanej pracy są badania rentgenostrukturalne kompleksu  $Nd^{3+} z$  czystą enencjomerycznie formą kwasu *R*-migdałowego. Związek ten krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupa przestrzenna P2<sub>1</sub>, parametry komórki elementarnej a=10.554(2), b=16.103(4), c=15,358(4) Å,  $\beta$ =97.99(2)°. W temperaturze około 100K zachodzi przemiana fazowa prowadząca do zbliźniaczenia kryształu. W wyniku powtórnego podniesienia temperatury kryształ powraca do poprzedniej formy. Struktura krystaliczna zawiera jednowymiarowe, polimeryczne łańcuchy [Nd<sub>2</sub>(Man)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> \*3H<sub>2</sub>O]<sub>∞</sub> ułożone względem siebie naprzeciwlegle i biegnące równolegle do osi [100]. Niezależną cześć łańcucha stanowią dwa jony Nd<sup>3+</sup> z których każdy jest dziewięcio-koordynacyjny. Sferę koordynacyjną Nd(1) stanowią dwie cząsteczki wody oraz cztery



Rys.1. Struktura  $[Nd_2(Man)_6(H_2O)_4*3H_2O]_{\infty}$ 

czasteczki kwasu migdałowego koordynujace poprzez dwie grupy hydroksylowe i pięć grup karboksylowych. Jon Nd(2) otoczony jest przez dwie cząsteczki wody, oraz cztery cząsteczki kwasu migdałowego koordynujące przez trzy grupy hydroksylowe i cztery grupy karboksylowe. Jony neodymu w łańcuchu są połączone naprzemiennie poprzez mostkujace tridentnie i bidentnie ligandy kwasu migdałowego. Trzy pierścienie fenylowe kwasu migdałowego wykanieuporządkowanie zują (Rys.1). Sasiednie łańcuchy połaczone sa ze soba poprzez

międzycząsteczkowe wiązania wodorowe tworzące się pomiędzy skoordynowanymi cząsteczkami wody w jednym łańcuchu a nieskoordynowanym atomem tlenu grupy karboksylowej sąsiedniego łańcucha. W sieci krystalicznej obecne są również nieskoordynowane cząsteczki wody znajdujące się między łańcuchami, które również biorą udział w międzycząsteczkowych wiązaniach wodorowych. Przeprowadzone badania są wstępem do badań magnetycznych mających na celu zbadanie wpływu chiralności liganda na właściwości magnetyczne.

# A DINUCLEAR ZINC COMPLEX CONTAINING A DIAMOND-CORE GEOMETRY: [Zn<sub>2</sub>(µ<sub>2</sub>-GueO)<sub>2</sub>(GueO)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] 0.5(TOLUENE) (GueOH IS GUETHOL)

#### **Rafal Petrus** and Piotr Sobota

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

The title zinc alkoxide,  $bis(\mu_2\text{-ethoxyphenolato})-\kappa^3 O^1, O^2:O1; \kappa^3 O^1:O^1, O^2\text{-}bis[(2\text{-ethoxyphenolato}-\kappa^2 O^1, O^2)(pyridine-\kappa N)zinc(II)] toluene hemisolvate, crystallizes with two independent complex molecules located on inversion centres and one independent toluene solvent molecule disordered about an inversion centre. The Zn<sup>II</sup> atoms are six-coordinated in distorted octahedral geometries with O<sub>5</sub>N donor sets. The Zn<sup>II</sup> ions and bridging alkoxide groups are arranged in a diamond Zn<sub>2</sub>O<sub>2</sub> core structure. The guetholate (2-ethoxyphenolate) ligands adopt two different coordination modes,$ *viz.* $peripheral chelating and <math>\mu_2$ -bridging. Preliminary investigations of the catalytic activity of the compound in the ring-opening polymerization of L-lactide demonstrate rapid and efficient generation of polylactide.



Figure 1. The molecular structure and atom-numbering scheme for (I), with displacement ellipsoids drawn at the 30% probability level. H atoms have been omitted. [Symmetry codes: (i) -x + 1, -y + 1, -z; (ii) -x, -y, -z + 1.].

#### References

[1] R. Petrus, P. Sobota, Acta Cryst. C., 69 (2013) 372.

# BADANIA STRUKTURALNE NOWYCH OKTAMOLIBDENIANÓW ALKILOANILINOWYCH

### <u>Wiesław Łasocha</u><sup>a,b</sup>, Anna Szymańska<sup>b</sup>, Wojciech Nitek<sup>a</sup>, Alicja Rafalska-Łasocha<sup>a</sup>,

<sup>a</sup>Wydział Chemii, Universytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków,
 <sup>b</sup>Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN im. Jerzego Habera,
 ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, e-mail: lasocha@chemia.uj.edu.pl

Molibdeniany amin są ciekawą grupą połączeń o ogromnej liczbie możliwych do uzyskania struktur, niezwykłych acz trudnych do przewidzenia własnościach, a warunki ich syntezy są nadal dalekie od pełnej przewidywalności.

W ostatnim okresie czasu w ZSDP Wydziału Chemii UJ oraz IKPAN otrzymaliśmy szereg nowych polioksomolibdenianów w tym kilka oktamolibdenianów. Związki te powstają w zakwaszonych roztworach wodnych, zawierających odpowiednie aminy i kwas molibdenowy. Aminy użyte do naszych syntez to 4-etyloanilina, 4-propyloanilina i 4-butyloanilina.

Badania strukturalne prowadzono przy użyciu dyfraktometru Bruker-Nonius Kappa-CCD (promieniowanie MoK<sub> $\alpha$ </sub>). Obliczenia strukturalne prowadzono przy użyciu programów SHELXS, SHELXL i WINGX [2,3].

Badane związki wykazują tendencje do tworzenia struktur warstwowych z wyraźną segregacją składników nieorganicznych (aniony oktamolibdenianowe) oraz organicznych (kationy R-Ph-NH<sub>3</sub>; R – rodniki etylowy, propylowy, butylowy).

Jak można się spodziewać, w grupach bocznych (w obrębie łańcuchów alkilowych) obserwujemy wyraźny nieporządek w kationach organicznych. Związek {1} jest podobny do badanego wcześniej w naszej grupie oktamolibdenianu 4-metyloaniliny [1], natomiast związki {2} i {4} są izostrukturalne.

Uzyskane połączenia są oktamolibdenianami o znanych typach anionów, związki  $\{1,2,4\}$  to typowe beta-oktamolibdeniany, podczas gdy oktamolibdenian 4propyloaniliny  $\{3\}$  jest oktamolibdenianem typu gamma. Dwie krańcowe piramidy tetragonalne, obserwowane w tego typu anionach, są przekształcone w oktaedry, przez bezpośrednie połączenie jednego atomu tlenu grupy karboksylowej z atomem Mo.

Nazwy uzyskanych związków, ich wzory i parametry sieciowe; a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , V, grupy przestrzenne podano poniżej:

{1} tetrakis(4-ethylanilinium) octamolybdate dihydrate:  $Mo_8O_{26}.4\{NH_2-C_6H_4-C_2H_5\}$ . H<sub>2</sub>O; 9.8533(2), 27.7217(4), 9.9166(2) [Å], 90.0, 111.406(2), 90.0, 2521.88(7) [Å<sup>3</sup>], P2<sub>1</sub>/n.

 $\{2\}$  tetrakis(4-propylanilinium) octamolybdate hydrate: Mo\_8O\_{26}.4 {NH\_2-C\_6H\_4-C\_3H\_7} . H\_2O; 10.6714(2), 14.4880(3), 19.3376(4) [Å], 70.781(1), 75.669(1), 79.247(1), v=2717.2(1), P-1.

{4} tetrakis(4-buthylanilinium) octamolybdate:  $Mo_8O_{26}.4\{NH_2-C_6H_4-C_4H_9\}$ .  $H_2O$ ; 10.5427(2), 14.6047(3), 20.6901(4), 70.207(1), 84.408(1), 80.400(1), v=2952.7(1), P-1.



Rys. 1. Jednostki asymetryczne struktur związków  $\{2\} - a$ , oraz  $\{3\} - b$ )

Planujemy przeprowadzenie szeregu badań dla uzyskanych połączeń, w tym badania rozkładów termicznych jak i własności katalitycznych, np. w procesach utleniania. Przewidywane są również badania pełnych diagramów fazowych R-Ph-NH<sub>3</sub> – MoO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O pod kątem uzyskania odpowiednich penta- i tri- molibdenianów.

- W.Łasocha, A. Rafalska-Łasocha, W. Nitek. XXII IUCr Congress, Mardyt (2011) MS81.P70, Acta Cryst. (2011) A67, C730,
- [2] G.M. Sheldrick, Acta Cryst. (2008), A64, 112-122.
- [3] L.J. Farrugia, J. Appl. Cryst. (1999), 32, 837-838

# BADANIA PIGMENTÓW Z OBRAZÓW HENRYKA SIEMIRADZKIEGO

# <u>Alicja Rafalska-Łasocha</u><sup>1</sup>, Marta Grzesiak-Nowak<sup>2</sup>, Dominika Sarkowicz<sup>3</sup>, Wiesław Łasocha<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, <sup>2</sup>Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera PAN, Kraków <sup>3</sup> Muzeum Narodowe w Krakowie

Henryk Siemiradzki (1843–1902) jest jednym z najsławniejszych polskich malarzy, znanym zarówno w Polsce ja i poza jej granicami. Jego dzieła znajdują się w licznych muzeach oraz w zbiorach prywatnych. Są ciągle wysoko cenione i pojawiają się na aukcjach i w galeriach sztuki. Obrazy Siemiradzkiego najczęściej przedstawiają sceny z życia codziennego starożytnych Rzymian, historię Rzymu, dzieje pierwszych chrześcijan, jak również typowe dla II połowy XIX wieku ilustracje antycznych mitów i sceny biblijne.

Istnieją tylko dwa olejne autoportrety Siemiradzkiego. Pierwszy namalowany został około 1876 r., drugi zaś ok. roku 1900. Przedmiotem badań z wykorzystaniem rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej był *Autoportret z paletą*, z przełomu wieków, *Ruiny willi rzymskiej* z ok. 1885 r. oraz *Portret syna Leosia*. Wszystkie obrazy należą do kolekcji Muzeum Narodowego w Krakowie [1].

Badania pigmentów techniką XRPD podjęto celem uzupełnienia i wyjaśnienia wyników pomiarów wykonanych technikami spektralnymi (XRF, FTIR). Techniki dyfrakcyjne pozwalają bowiem rozróżnić pigmenty o podobnym, lub identycznym składzie pierwiastkowym, co w tej grupie materiałów jest często spotykanym przypadkiem.

W badanych próbkach pobranych z *Autoportretu z paletą* zidentyfikowano błękit pruski  $Fe_4(Fe(CN)_6)_3$  [PDF 01-0239] i biel ołowiową  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$  [PDF 01-073-4362].

Pośród pigmentów jakie artysta użył w obrazie *Ruiny willi rzymskiej* wymienić można: czerwony vermilion HgS [PDF 00-042-1408], żółtą neapolitańską Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> i biel ołowiową Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> [PDF 00-013-0131].

W Portrecie syna Leosia wykryto: syntetyczną ultramarynę Na<sub>7</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>S<sub>3</sub> [PDF 00-036-0796] i biel ołowiową Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> [PDF 00-001-0686].

Pomiary dyfrakcyjne dla próbek pigmentów pobranych z obrazów: *Autoportret z paletą* i *Portret syna Leosia* wykonano w Zespole Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej Wydziału Chemii UJ. Wykorzystano aparat X'PERT PRO MPD, promieniowanie CuK $\alpha$ , 40kV, 30 mA, monochromator grafitowy, detektor PIXCEL PSD. Analizę fazową wykonano przy pomocy bazy danych PDF-4+.

Pomiary dyfrakcyjne dla próbki z obrazu *Ruiny willi rzymskiej* wykonano w ośrodku synchrotronowym DESY w Hamburgu.

#### Literatura

[1] Blak H., Małkiewicz B., Wojtałowa E., *Malarstwo polskie XIX w*. Katalog zbiorów pod redakcją Zofii Gołubiew, Kraków 2001.

# THE CYSTAL STRUCTURES OF TWO COORDINATION POLYMERS WITH PYRIMIDINE-4,6-DICARBOXYLATE AND WATER LIGANDS

#### W. Starosta and J. Leciejewicz

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

#### Poly[hexaaquabis(#4-pyrimidine-4,6-dicarboxylato)tetralithium]

The asymmetric unit of the title compound,  $[Li_4(C_6H_2N_2O_4)_2(H_2O)_6]$  [1] comprises two Li<sup>+</sup> ions bridged by a completely deprotonated pyrimidine-3,6-dicarboxylate ligand and coordinated by two water molecules; the asymmetric units related by an inversion operation create a structural unit which forms part of a two-dimensional polymeric structure parallel to (10-1). One of the Li<sup>+</sup> ions shows a distorted tetrahedral arrangement involving two symmetry-related coordinating water molecules and two carboxylate O atoms. The other Li<sup>+</sup> ion is in distorted trigonal-bipyramidal geometry defined by N and O atoms of the ligands and a water molecule. Water O atoms are proton donors to carboxylate O atoms forming hydrogen bonds.



Fig. 1. A structural unit of the title compound with atom labelling scheme and 50% probability displacement ellipsoids. Symmetry code: i -x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2; ii -x + 1, -y + 1, -z + 1; iii x + 1/2, -y + 1/2, z + 1/2.



Fig. 2. The orientation of a fragment of a single molecular layer in the unit cell of the title structure.

### Poly[[hexaaquabis(#3-pyrimidine-4,6-dicarboxylato)dicalcium] dihydrate]

The polymeric structure of the title compound,  $\{[Ca_2(C_6H_2N_2O_4)_2(H_2O)_6] \cdot 2H_2O\}$  [2] is built up of molecular layers composed of Ca<sup>II</sup> ions bridged by both ligand N and O atoms with one of the O atoms being bis-monodentate. Two adjacent Ca<sup>II</sup> ions are bridged by these O atoms, forming a centrosymmetric dimer which is the building unit of the structure. The dimers are nodes of a cross-linked molecular layer parallel to (101). The Ca<sup>II</sup> ion is coordinated by two bidentate ligands, one monodentate ligand and three water molecules in the form of a distorted polyhedron with a coordination number of eight. Solvate water molecules located between adjacent layers participate as donors and acceptors in a system of hydrogen bonds in which coordinating water molecules also act as donors and non-coordinating carboxylate O atoms act as acceptors.



Fig.3. A fragment of the molecular layer showing a dimeric moiety with atom labelling scheme and 50% probability displacement ellipsoids. Symmetry code: i -x + 1/2, y - 1/2, -z + 3/2; ii -x, -y, -z + 1; iii x - 1/2, -y + 1/2, z + 1/2.



Fig4. The alignment of molecular layers in the structure of a CaII complex with pyrimidine-4,6carboxylate and water ligands viewed along [010].

#### References

- [1] Acta Cryst. (2012). E68, m1270-m1271
- [2] Acta Cryst. (2012). E68, m1478-m1479

# TWO POLYMORPHS OF GOLD(I) DIETHYLDITHIOCARBAMATE

#### Damian Paliwoda, Paulina Wawrzyniak and Andrzej Katrusiak

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University Umultowska 89b, 61-614 Poznań

Two polymorphs of gold(I) diethyldithiocarbamate coordination polymer,  $[Au_2DTC_2]_n$ , have been obtained in the reaction of sodium diethyldithiocarbamate trihydrate with PPh<sub>3</sub>AuCl.

 $[Au_2DTC_2]_n$  forms tetragonal and orthorhombic crystals, space group  $I4_1/a$  and Fddd, respectively. Molecules of dinuclear complex are built of two gold atoms bridged by dithiocarbamate ligands. Molecules interact with neighboring dimers forming subtly wavy chain of somewhat weaker aurophilic interactions (Fig. 1). Interestingly, intermolecular gold-gold distances between neighboring dimers are symmetry independent in orthorhombic phase. Thus, the tetragonal polymorph can be regarded as the higher-symmetry isostructural analogue of the orthorhombic phase. The structure of two polymorphs will be compared and their molecular dimensions and interactions analyzed.



Fig. 1. Infinitive chain of gold(I) diethyldithiocarbamate.

*This study was supported by the TEAM Programme of the Foundation for Polish Science, TEAM 2009- 4/6.* 







#### References

- [1] D. D. Heinrich, J.-C. Wang and J. P. Fackler, Acta Cryst. C46 (1990) 1444.
- [2] M.-Ch. Hong, X.-J. Lei, Z.-Y. Huang, B.-S. Kang, F.-L. Jiang, H.-Q. Liu, Chin. Sci. Bull. 38 (1993) 912.

# SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF TWO ORGANICALLY TEMPLATED IRON SULFATES WITH RING STRUCTURE

#### T. J. Lukianova, A. Pietraszko, V. Kinzhybalo

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



Fig. 1. The projection of the Fe<sub>8</sub> ( $[Fe(H_2O)(SO_4)_2]_8^{-8}$ ) wheel cluster along c axis.

Recently, polyoxometallates have become the focus of the intensive research activity, since this class of inorganic compounds exhibits an enormous variety of structural, as well as magnetic properties. A practical aesthetic class covers the iron cluster compounds denoted as iron wheels and cages (Fig. 1).

The continuation of our studies on double dimethylammonium (**DMA**) metal sulfates, obtained by the direct reaction between dimethylammonium sulfate and  $Fe_2(SO_4)_3$  revealed the existence of two new complexes with **DMAFe(III)SO**<sub>4</sub> compositions: I and II respectively. The newly obtained material was studied by means of single-crystal and powder X-ray diffraction.

The compound I crystallizes in  $P-42_1c$  space group with unit cell parameters a = 47.039(7), c = 11.115(3) Å, V = 24569.1(5) Å<sup>3</sup>, and Z = 4. The asymmetric unit of compound I contains eight crystallographically distinct Fe atoms, sixteen sulfate anions, eight water molecules and eight disordered dimethylammonium cations. Each iron cation is coordinated by four oxygen atoms from sulfate anions and two oxygen atoms from water molecules, forming a FeO<sub>6</sub> octahedral arrangement. A pair of sulfate groups bridge adjacent Fe sites and such repeated motifs give an anionic  $[Fe(H_2O)(SO_4)_2]_8^{-8}$  wheel clusters. The single crystal X-ray diffraction data showed the existence of one ring in the independent part of the unit cell, and the presence of disordered amines encapsulated in the anionic rings. The planes of rings are perpendicular to the four fold axis.

The compound II crystallizes in P4/n space group with unit cell parameters a = 40.045(4), c = 21.975(3) Å, V = 35238.5(7) Å<sup>3</sup>, and Z = 4.



Fig. 2. The packing of the Fe<sub>8</sub> wheels in crystal structure for compounds I and II along (projection along c axis).

The compound has crystal structure similar to the compound I consisting of the DMA cations and iron atoms with the same coordination sphere. However in contrast to the previous compound II has a lower symmetry and two types of rings, oriented parallelly and perpendicularly to the four fold axis. The independent part of then unit cell found to contain one whole ring with a quarter of a second one. The charge with the same value 8° of the anionic wheel is balanced with disordered DMA cations that are situated outside the ring.

Acknowledgements. This work was supported by COST Action MP090.

# MODELOWANIE MOLEKULARNE AZOTANU 1-BENZYLO-3-CYKLODODECYLOKSYMETYLOIMIDAZLIOWEGO

#### Sylwia Chmielewska, Józef Garbarczyk

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

Przedstawiona praca jest kontynuacją badań nad strukturą czwartorzędowych soli imidazoliowych. W pracach [1–4] stwierdzono, że rodzaj podstawionego anionu w analizowanych związkach ma znaczący wpływ na konformację kationu. Dla wyjaśnienia przyczyny zmiany konformacji przeprowadzono modelowanie molekularne. W niniejszej pracy, przedstawiono I etap symulacji metodą mechaniki molekularnej polegającej na analizie konformacyjnej azotanu 1-benzylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowego.

Analizowano kąty torsyjne CR-NA-CT-OS; NA-CT-OS-CT oraz CR-NA-CT-CA.



Rys. 1. Typizacja atomów azotanu 1-benzylo-3cyklododecyloksymetyloimidazoliowego dla pola siłowego Amber.

Na poniższym rysunku przedstawiono porównanie profili torsyjnych (CR-NA-CT-OS) z udziałem wiązania NA-CT dla samego kationu i kationu z anionem.
# **B-61**



Rys. 2 Porównanie profili torsyjnych (CR-NA-CT-OS) obejmujące wiązanie NA-CT dla kationu 1-benzylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowego (arim) i azotanu 1-benzylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowego (arimNO<sub>3</sub>).

Uzyskane wartości energii całkowitych i odpowiadające im konformacje dla rozpatrywanego kąta torsyjnego CR-NA-CT-OS obejmującego wiązanie NA-CT modelowanego kationu i kationu z anionem przedstawiono w poniższej tabeli.

Tabela nr 1. Zestawienie energii całkowitej i odpowiadające im konformacje dla arim i arimNO<sub>3</sub>.

	ari	m	arimNO <sub>3</sub>		
Etot [kJ/mol]	276.18	265.79	223.70	226.37	
konformacja	antyperiplanarna	synperiplanarna	antyperiplanarna	synperiplanarna	

Wnioski:

Przeprowadzona analiza wykazała, że dla kationu korzystna energetyczne jest konformacje synperiplanarna, natomiast dla kationu z anionem najbardziej korzystna energetyczne jest konformacja antyperiplanarna. Obecność anionu w pobliżu kationu powoduje wyraźne obniżenie bariery energetycznej przejścia konformacyjnego.

W kolejnym etapie prowadzone będą obliczenia metodą dynamiki molekularnej, analizujące zachowanie się cząsteczek w różnych warunkach krystalizacji.

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach proj. badawczego DS 32/377/13.

- Królikowska M., Skrzypczak A., Crystal structure of 1-butylo-3-cyclododecyloxymethylimidazolium nitrate, [C<sub>23</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>O][NO3]., Z. Kristallogr. NCS, 224, 85-86, (2009).
- [2] Królikowska M., Skrzypczak A., Crystal structure of 1-butylo-3-cyclododecyloxymethylimidazolium chloride monohydrate, (C<sub>20</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>O)Cl\* 2H<sub>2</sub>O., Z. Kristallogr. NCS 221, 155-156, (2006).
- [3] Królikowska M., Skrzypczak A., Synteza i struktura krystaliczna octanu 1-benzylo-3-cyklododecyloksymetylo-2-metyloimidazoliowego., Przemysł Chemiczny, 85, 602-604, (2006).
- [4] Królikowska M., Skrzypczak A., Chmielewska S., Crystal structure of 1-butylo-3cyclododecyloxymethylimidazolium tetrafluoroborate, [C<sub>23</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>O][BF4]., Z. Kristallogr. NCS 228, (2013) Published article online: 24-Jan-2013
- [5] Hyperchem Professional 8, Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA Licencja zakupiona przez Politechnikę Poznańską.

### NANOCZĄSTKI SREBRA JAKO METALICZNE NUKLEANTY FORMY BETA IZOTAKTYCZNEGO POLIPROPYLENU

### D. Hybiak, J. Garbarczyk

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

W niniejszej pracy podjęto próbę wyjaśnienia wpływu nanocząstek srebra (Ag) na proces tworzenia się polimorficznej odmiany beta izotaktycznego polipropylenu ( $\beta$  iPP). Próbki do badań strukturalnych przygotowano dwuetapowo. W etapie pierwszym wymieszano granulat iPP z nanocząstkami srebra w procesie wytłaczania uzyskując nanokompozyty o zawartości 0,1; 0,2; 0,4 oraz 0,6% wag. Ag. Etap drugi polegał na rekrystalizacji nanokompozytów w warunkach nieizotermicznych. Szybkość chłodzenia próbek wynosiła 5°C/min. Badania strukturalne produktów rekrystalizacji przeprowadzono w oparciu o metodę szerokokątowej dyfrakcji promieni rentgenowskich (WAXS) stosując promieniowanie CuK<sub>a</sub>. Natomiast wpływ nanocząstek Ag na przebieg procesu krystalizacji iPP był analizowany za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

Rozdział maksimów dyfrakcyjnych przeprowadzono wykorzystując metodę Hindeleha i Johnsona [1] przy użyciu programu WAXSFIT [2]. Po rozdzieleniu maksimów wyznaczono udział formy  $\beta$  iPP (parametr  $k_{\beta}$ , Tabela 1) na podstawie wzoru zaproponowanego przez Turner – Jonesa i współpracowników [3].

Stężenie srebra w próbce [% wag.]						
0,1 0,2 0,4 0,6						
Parametr $k_{\beta}$ [%]						
29,5	28,8	33,4	67,1			

Tabela1. Zawartość fazy  $\beta$  w otrzymanych kompozytach.

Średni wymiar krystalitów srebra obliczano za pomocą wzoru Scherrera:

$$D_{\mathbf{h}kl} = \frac{k * \lambda}{\beta * \cos\theta} \tag{1}$$

gdzie:  $D_{hkl}$  – średnia wielkość krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzn o wskaźniku (hkl);  $\beta$  – szerokość refleksu w połowie jego wysokości (rad); k – stała określana jako współczynnik kształtu, w obliczeniach przyjęto wartość 0,9;  $\lambda$  – długość fali promieniowania (CuK<sub> $\alpha$ </sub> = 1,5418 Å);  $\Theta$  – kąt Bragga (stopnie).

Wielkości odczytane z obrazu WAXS oraz wyniki obliczeń dla poszczególnych płaszczyzn sieciowych Ag przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2.	Srednie	wielkości	krystalitów	Ag dla	poszczeg	gólnych	płaszczyzn	sieciowych.
			2	0	1 1		1 2	2

Płaszczyzna (hkl)	k	λ [Å)	Θ [ <sup>°</sup> ]	cosΘ	β [rad]	D [Å]	D [nm]
111	0,9	1,5418	19,3	0,94	0,00768	192,2	19,2
200	0,9	1,5418	22,3	0,93	0,01152	129,5	13,0
220	0,9	1,5418	32,4	0,84	0,00768	215,1	21,5
311	0,9	1,5418	38,9	0,78	0,01152	154,4	15,4

# **B-62**

Badania DSC wykazały, że obecność nanocząstek srebra powoduje przyspieszenie procesu krystalizacji względem czystego polipropylenu ( $117^{0}$ C) natomiast nie ma wpływu na temperaturę topnienia faz krystalicznych (Tab.3).

Próbka	$T_m^{\alpha}[^{o}C]$	$T_m^{\beta}[^{o}C]$	T <sub>c</sub> [ <sup>o</sup> C]
РР	167	-	117
0,1% wag. Ag	167	151	118
0,2% wag. Ag	167	151	119
0,4% wag. Ag	168	152	120
0,6% wag. Ag	166	151	120

Tabela nr 3. Temperatura topnienia fazy  $\alpha$  ( $T_m^{\alpha}$ ),  $\beta$  ( $T_m^{\beta}$ ) oraz krystalizacji ( $T_c$ ) polipropylenu w kompozytach zawierających nanocząstki srebra.

Według Kawai i współpracowników epitaksja w danym układzie zachodzi wtenczas, gdy różnica między parametrami sieci krystalicznych podłoża i makromolekuły jest mniejsza niż 15% [4]. Różnicę tę nazwano współczynnikiem niedopasowania ( $f_m$ ) i obliczano według wzoru:

$$f_m = \frac{PB - PA}{PA} \times 100\% \tag{2}$$

gdzie: PB – odległość charakterystyczna w sieci krystalograficznej polimeru, PA – odległość charakterystyczna w krysztale nukleanta.

Analiza wymiarów sieci układu iPP/Ag wykazała, że współczynnik  $f_m$  jest na poziomie 6,6%, co świadczy o możliwości nukleacji formy  $\beta$  iPP według mechanizmu epitaksjalnego.

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego DS. 32/377/13

- [1] A. M. Hindeleh, D. J. Johnson, J. Phys. Appl. Phys., 4 (1971) 259.
- [2] Rabiej, M.; Rabiej, S. (2006). Analiza rentgenowskich krzywych dyfrakcyjnych, polimerów za pomocą programu komputerowego WAXFIT, (Wydawnictwo ATH Bielsku-Białej).
- [3] A. Turner-Jones, J. M. Aizlewood, D. R. Beckett, Makromol. Chem., 75 (1964) 134.
- [4] T. Kawai, R. Iijima, Y. Yamamoto, T. Kimura, Polymer, 43 (2002) 7301.

# DOES THE CONCEPT OF CLAR'S AROMATIC SEXTET WORK FOR DICATIONIC FORMS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS?

#### J. Dominikowska, M. Palusiak

Department of Theoretical and Structural Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Łódź, Pomorska 163/165, 90-236 Łódź justyna@uni.lodz.pl

The concept of Clar's  $\pi$ -electron aromatic sextet was tested against a set of polycyclic aromatic hydrocarbons in their neutral and doubly charged forms. Systems containing different types of rings (in the context of Clar's concept) were chosen, including benzene, naphthalene, anthracene, phenanthrene and triphenylene. In the case of dicationic structures both singlet and triplet states were considered. It was found that for singlet state dicationic structures the concept of aromatic sextet could be applied and the local aromaticity could be discussed in the context of that model, whereas in the case of triplet state dicationic structures Clar's model rather failed.[2] Different aromaticity indices based on various properties of molecular systems (namely: HOMA [3,4] with its EN and GEO terms,[5,6] PDI,[7] FLU,[8] H<sub>RCP</sub>, NICS,[9] NICS(1),[10] NICS(1)<sub>zz</sub>[11]) were applied for the purpose of the studies. The interdependence between the values of different aromaticity indices applied to neutral and charged systems in singlet and triplet states was also investigated.

#### References

- [1] E. Clar, The Aromatic Sextet, Wiley, New York, 1972.
- [2] J. Dominikowska, M. Palusiak, Phys. Chem. Chem. Phys., 13 (2011), 11976–11984.
- [3] J. Kruszewski, T. M. Krygowski, Tetrahedron Lett., 13 (1972), 3839-3842.
- [4] T. M. Krygowski, J. Chem. Inf. Comput. Sci., 33 (1993), 70-78.
- [5] T. M. Krygowski, M. Cyrański, Tetrahedron, 52 (1996), 1713-1722.
- [6] T. M. Krygowski, M. Cyrański, Tetrahedron, 52 (1996), 10255-10264.
- [7] J. Poater, X. Fradera, M. Duran, M. Sola, Chem.-Eur. J., 9 (2003), 400-406.
- [8] E. Matito, M. Duran and M. Sola, J. Chem. Phys., 122 (2005),14109-14116; erratum 125 (2006), 059901.
- [9] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. Eikema Hommes, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996), 6317-6318.
- [10] P. v. R. Schleyer, M. Manoharan, Z. Wang, X. B. Kiran, H. Jiao, R. Puchta, N. J. R. v. Eikema Hommes, Org. Lett., 3 (2001), 2465-2468.
- [11] C. Corminboeuf, T. Heine, G. Seifert, P. v. R. Schleyer, J. Weber, Phys. Chem. Chem. Phys., 6 (2004), 273-276.

### **NEW BOND-VALENCE PARAMETERS OF ZINC**

### Marcin Świątkowski, Marta Zielak, Rafał Kruszyński, Agata Trzęsowska-Kruszyńska

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

The design of metal-organic polymers and networks is currently enormously expanding part of the coordination chemistry. It attracts increasing interest due to the exceptional structural and functional properties of such materials [1-3]. Especially, zincbased coordination compounds draw much attention in recent time [4-6]. Divalent cation of zinc is suitable for the construction of coordination compounds because of its  $d^{10}$  electronic configuration, and in consequence formation of a variety of coordination numbers (from 2 to 10) and coordination geometries (e.g. tetrahedral, square pyramidal, trigonal bipyramidal or octahedral) [7].

Great interest of coordination polymers containing Zn(II) is not only due to the diversity of structural topologies, but also due to their unique properties such as luminescent and nonlinear optical ones [8,9] and potential applicability in catalysis, sorption, separation and ion exchange [10-13]. Metal-organic polymers containing Zn(II) are being explored widely in relation to medical applications e.g. in research on treatments for human cancers and HIV. Due to luminescent properties zinc coordination compounds are used as a various biosensors to protein labelling and sequence-specific peptide recognition. Furthermore, some biochemical effects like proteolytic peptide bond cleavage, protein denaturation and stabilization of inactivated proteins states, can be achieved by employing coordination compounds of zinc [14].

The widespread method to analyse single crystals is X-ray diffraction. Although this technique allows to solve the structure of compounds, the bonding scheme sometimes is ambiguous, especially in the cases of strongly unsymmetrically boned chelating ligands in coordination compounds. In that case, the bond-valence method (BVM) can accompany structural determinations based on the X-ray diffraction [15]. BVM is a powerful tool, which can be used successfully in chemistry of coordination compounds for estimating and checking some structural features of them [16]. This analysis is based on two postulations. The first one relates the bond valence ( $v_{ij}$ ) to the bond length between neighbouring atoms  $i - j (d_{ij})$ :

$$v_{ij} = \exp\left[(R_{ij} - d_{ij})/b\right]$$

The second one, the valence-sum rule, states that the total atom valence  $(V_i)$  is the sum of its bond valences and it must be equal to the formal oxidation state:

$$V_i = \sum_j v_{ij}$$

Factor *b* is an constant and the relatively universal value is 0.37 can be used as b Å [17]. The  $R_{ij}$  is the bond valence parameter. If the  $R_{ij}$  are correctly determined for the class of the compounds, the BVM allows to establish the oxidation state without necessity of carrying out other measurements and determine the number of the coordination bonds, i.e. discriminate between the bonding and non-bonding metal - ligand interaction within

the inner coordination sphere. Thus the valence of the central atom, calculated with using  $R_{ij}$  values, can be a good guide to verifying the correctness of the structure solution. Additionally, it is possible to predict the bond distances and analyse geometric strains in the crystals [18].

The variety of benefits providing by BVM is the reason of determination of the bond-valence parameters for divalent zinc in coordination compounds.  $R_{ij}$  was calculated for Zn – O and Zn – N bonds, and the possible influence of the coordination numbers on the parameter was taken into account. The bond lengths needed to calculate these parameters were obtained from the Cambridge Structural Database [19].

As expected the  $R_{ij}$  values for zinc-nitrogen bonds are generally larger than parameters for zinc-oxygen bonds.  $R_{ij}$  values determined for coordination compounds are smaller than bond-valence parameters calculated for inorganic compounds [20].

#### References

- [1] A. Trzesowska, R. Kruszynski, Journal of Coordination Chemistry, 61 (2008) 2167.
- [2] Y. Cui, H.L. Ngo, W. Lin, Inorganic Chemistry, 41 (2002) 5940.
- [3] B. Moulton, M.J. Zaworotko, Chemical Reviews, 101 (2001) 1629.
- [4] R. Kruszynski, T. Sieranski, B. Lewinski, A. Trzesowska-Kruszynska, E. Czubacka, *International Journal of Inorganic Chemistry* (2012).
- [5] K. Liu, W. Shi, P. Cheng, Dalton Transactions, 40 (2011) 8475.
- [6] Q. Liu, Y. Li, H. Liu, F. Wang, Z. Xu, Journal of Molecular Structure, 733 (2005) 25.
- [7] A. Erxleben, Coordination Chemistry Reviews, 246 (2003) 203.
- [8] C.-S. Liu, M. Hu, Q. Zhang, L.-M. Zhou, S.-M. Fang, Journal of Coordination Chemistry, 63 (2010) 3541.
- [9] W. Lin, O.R. Evans, R.-G. Xiong, Z. Wang, *Journal of American Chemical Society*, 120 (1998) 13272.
- [10] T. Darbre, M. Machuqueiro, Chemical Communications, 15 (2003) 1090.
- [11] E.A. Ukraintseva, S.A. Sapchenko, I.M. Ivanov, D.G. Samsonenko, D.N. Dybtsev, A.Y. Manakov, V.P. Fedin, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **57** (2012) 717.
- [12] Z.-Q. Li, M. Zhang, L.-G. Qiu, Chinese Journal of Luminescence, 31 (2010) 421.
- [13] G. Cao, H.-G. Hong, T.E. Mallouk, Accounts of Chemical Research, 25 (1992) 420.
- [14] J.A. Drewry, P.T. Gunning, Coordination Chemistry Reviews, 255 (2011) 459.
- [15] A. Trzesowska, R. Kruszynski, T.J. Bartczak, Acta Crystallographica, B62 (2006) 745.
- [16] A. Trzesowska, R. Kruszynski, T.J. Bartczak, Acta Crystallographica, B61 (2005) 429.
- [17] I.D. Brown, D. Altermatt, Acta Crystallographica, B41 (1985) 244.
- [18] A. Trzesowska, R. Kruszynski, T.J. Bartczak, Acta Crystallographica, B60 (2004) 174.
- [19] F. H. Allen, Acta Crystallographica, B58 (2002) 380.
- [20] N.E. Brese, M. O'Keeffe, Acta Crystallographica, B47 (1991) 192.

### **BOND-VALENCE PARAMETERS OF CADMIUM**

### Marta Zielak, Marcin Świątkowski, Rafał Kruszyński, Agata Trzęsowska-Kruszyńska

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

In recent years, the designing and studying of metal-organic frameworks (MOFs) is a rapidly developing direction of the coordination chemistry. It attracts increasing interest due to the different topologies and various coordination capability [1-3] of such compounds. Especially, cadmium-based coordination compounds draw much attention recently [4-6]. This metal possesses electron configuration  $4d^{10}5s^2$ , thus, it behaves only partially as d-electron metal and some of its properties are similar to the s electron metals (e.g. single +2 oxidation state).

Cadmium is considered as toxic for human and animals. It adversely affects a number of organs in humans and animals, including the kidneys, liver, lungs, pancreas, and testis. It is also one of the main environmental pollutants. One of paths of cadmium poisoning is a consumption of plants, which tolerate high concentration of this metal, in contrast to mammals [7]. However, in crystal engineering cadmium is employed commonly to create diverse frameworks possessing specific properties, what makes it very important and useful. Cd(II) can be applied to construct compounds with the coordination number 3-10, and variety of geometries and dimensionality [8,9]. Coordination polymers of cadmium have attracted much attention due to their optical and luminescence properties, molecular magnetism [10-13] etc. Some of many fields where these compounds can be utilized are gas storage and separation applications [14].

The bond valence is a method which can be widely applied in solid state chemistry. This method can be utilised to predict the bond distances and interpret the character of the bonds, to analyse the geometric strains in the crystals, to confirm the oxidation state of ions and it is an efficient method to validate newly determined structures [15-19]. The bond-valence method is based on two rules. The first one is a relationship between variation of the length ( $d_{ji}$ ) with bond valence ( $v_{ij}$ ):

$$v_{ij} = \exp\left[\frac{R_{ij} - d_{ij}}{b}\right] \quad (1)$$

Where *b* is the constant used in calculation bond-valence parameters and generally it is equal to 0.37Å.

The second one is the valence sum rule, and it states that the formal oxidation state of an ion is equal to the sum of the valences of all the bonds:

$$V_i = \sum_j v_{ij} \qquad (2)$$

As it was mentioned the bond-valence analysis is a useful method in structural chemistry, but the calculations must be based on the reliable  $R_{ij}$  parameter. Thus  $R_{ij}$  was computed for Cd-O/N bonds of cadmium coordination compounds, with inclusion of all

possible coordination numbers. The bond lengths needed to calculate these parameters were obtained from the Cambridge Structural Database (CSD) [20].

#### References

- [1] A. Trzesowska, R. Kruszynski, Journal of Coordination Chemistry, 61 (2008) 2167.
- [2] Y. Cui, H.L. Ngo, W. Lin, Inorganic Chemistry, 41 (2002) 5940.
- [3] B. Moulton, M.J. Zaworotko, *Chemical Reviews*, **101** (2001) 1629.
- [4] R. Kruszynski, T. Sieranski, B. Lewinski, A. Trzesowska-Kruszynska, E. Czubacka, *International Journal of Inorganic Chemistry* (2012).
- [5] K. Liu, W. Shi, P. Cheng, Dalton Transactions, 40 (2011) 8475.
- [6] Q. Liu, Y. Li, H. Liu, F. Wang, Z. Xu, Journal of Molecular Structure, 733 (2005) 25.
- [7] J. Godt, F. Scheidig, C. Grosse-Siestrup, V. Esche, P. Brandenburg, A. Reich, D.A. Groneberg, *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 1 (2006).
- [8] A. Banerjee, P. Maiti, T. Chattopadhyay, K.S. Banu, M. Chosh, E. Suresh, E. Zangrando, D. Das, *Polyhedron*, **29** (2010) 951.
- [9] Q. Liu, B. Li, Z. Xu, Transition Metal Chemistry, 27 (2002) 786.
- [10] Y.V. Kokunov, Y. Gorbunova, G. Razgonyaeva, S.A. Kozyukhin, Russian Journal of Coordination Chemistry, 38 (2012) 657.
- [11] T. E. Kokina, R. F. Klevtsova, L. A. Glinskaya, S. V. Larionov Russian Journal of Inorganic Chemistry, 55 (2010) 56.
- [12] A. Aijaz, P. Lama, E.C. Sanudo, R. Mishra, P.K. Bharadwaj, *NewJournal of Chemistry*, **34** (2010) 2502.
- [13] R. Huang, G. Liu, H. Xu, S. Nishihara, X. Ren, Journal of Chemical Crystallography, 42 (2012) 416.
- [14] F. Semerci, O.Z. Yesilel, M.S. Soylu, S. Keskin, O. Buyukgungor, Polyhedron, 50 (2013) 314.
- [15] A. Trzesowska, R. Kruszynski, T.J. Bartczak, Acta Crystallographica, B62 (2006) 745.
- [16] A. Trzesowska, R. Kruszynski, T.J. Bartczak, Acta Crystallographica, B61 (2005) 429.
- [17] I.D. Brown, D. Altermatt, Acta Crystallographica, B41 (1985) 244.
- [18] A. Trzesowska, R. Kruszynski, T.J. Bartczak, Acta Crystallographica, B60 (2004) 174.
- [19] N.E. Brese, M. O'Keeffe, Acta Crystallographica, B47 (1991) 192.
- [20] F. H. Allen, Acta Crystallographica, B58 (2002) 380.

# PORÓWNANIE WYSOKO- I NISKOENERGETYCZNEGO FOSFORANU POPRZEZ ANALIZĘ TEORETYCZNYCH I DOŚWIADCZALNYCH GĘSTOŚCI ELEKTRONOWYCH

#### Adrian Mermer, Przemysław Starynowicz

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

Kwas fosfoenolopirogronowy (H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>POC(CH<sub>2</sub>)COOH, PEP) jest wysokoenergetycznym fosforanem organicznym biorącym udział m.in. w szlaku metabolicznym glikolizy. Wysoka wartość entalpii swobodnej hydrolizy ( $\Delta G_{hvdr}$ ) tego związku powoduje, że spełnia on rolę czynnika fosforylującego dla szeregu reakcji, jak np. regeneracja ATP z ADP. Kwas fosfoglikolowy (H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>POCH<sub>2</sub>COOH, PG) jest natomiast uboższym o grupę metylenową niskoenergetycznym, naturalnym analogiem strukturalnym fosfoenolopirogronianu [1]. Do badań genezy różnic w wartościach  $\Delta G_{hvdr}$ wybrano kryształy fosfoenolopirogronianu monoamonowego i bis(fosfoglikolanu) trój amonowego. Porównanie wyników analizy gęstości elektronowych obu związków uzyskanych z pomiarów dyfrakcyjnych i obliczeń DFT izolowanych anionów i klasterów ujawnia osłabieni estrowego wiązania P-O i wzmocnienie estrowego wiazania C-O w przypadku fosforanu wysokoenergetycznego (PEP). Profile  $\nabla^2 \rho_c$ wzdłuż ścieżki wiązania [2] ukazują bardziej kowalencyjny charakter estrowych wiązań P-O i C-O w PEP niż analogicznych wiązań w PG, które są bardziej spolaryzowane. Wyniki uzyskane za pomocą metody NBO [3] jak również indeksy lokalizacji/delokalizacji [4] ukazuja obraz silniejszego oddziaływania estrowego atomu tlenu z estrowym atomem wegla w PEP niż w PG. Widoczne jest również oddziaływanie tlenu estrowego z sąsiadującym podwójnym wiązaniem C=C grupy metylenowej.

- [1] Berg, J.M., Stryer, L., Tymoczko, J.L., Biochemia, PWN Warszawa, 2011.
- [2] Love, I., (2009) J. Phys. Chem. A, 113, 2640-2646.
- [3] Foster, J. P., Weinhold, F. (1980). J. Am. Chem. Soc. 102, 7211-7218.
- [4] Fradera, X., Austen, M. A., and Bader, R. F. W., (1999). J. Phys. Chem. A, 103, 304-314.

# PROBABILITY DISTRIBUTIONS OF BIJVOET DIFFERENCES AND SYMMETRY — THEORY AND SIMULATIONS

#### Andrzej Olczak

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

Probability distribution of Bijvoet differences depends on the unit cell content, but it is not clear whether it depends on the crystal symmetry. Let us consider a very simple example: a structure whose unit cell consists of two atoms of type A and N-2 atoms of type B in (i) P1 and (ii) P2 symmetries. General expression for the Bijvoet difference  $\Delta |F_{\rm H}|^2 = |F_{hkl}|^2 - |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|^2$  for N atoms in the unit cell takes the following form:

$$\Delta |F_{\mathbf{H}}|^2 = -4 \sum_{k=1}^N \sum_{j>k}^N f_{oj} f_{ok} \sin \Delta_{jk} \sin(2\pi \mathbf{H} \cdot \Delta \mathbf{r}_{jk})$$
(1)

where:  $\Delta \mathbf{r}_{jk} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$ ,  $\Delta_{jk} = \delta_j - \delta_k$ ,  $f_j = f_{oj} e^{i\delta_j}$  and  $f_{oj} = \sqrt{(f_j + f'_j)^2 + (f''_j)^2}$ . In the case of P1 the equation (1) can be rewritten as follows:

$$\Delta |F_{\mathbf{H}}|^2 = 8 f_{oA} f_{oB} \sin(\Delta_{AB}) \cos(2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_A) \sum_{k=3}^N \sin(2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_{B_k})$$
(2)

and one can observe that the Bijvoet difference as a random variable is the product of two independent variables:  $\cos(2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_A)$  and  $\sum_{k=3}^N \sin(2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_{B_k})$ . In case of P2 the equation (1) takes the form:

$$\Delta |F_{\mathbf{H}}|^2 = -16 f_{oA} f_{oB} \sin(\Delta_{AB}) \cos(2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_A) \sum_{k=2}^{N/2} \cos(2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_{B_{k\perp}}) \sin(2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_{B_{k\parallel}})$$
(3)

where  $\mathbf{r}_{B_{k\perp}}$  and  $\mathbf{r}_{B_{k\parallel}}$  are respectively perpendicular and parallel (to the twofold axis) components of the atom position vector  $\mathbf{r}_{B_k}$ . Although the forms of the equations (2) and (3) are quite different, simulations show that in practice the probability distributions of these two variables are very similar, if the number of type *B* atoms is sufficiently large (Fig. 1).



Fig. 1: Distribution of Bijvoet differences obtained by random simulations ( $10^5$  drawings) for the structure containing two heavy atoms and ten light atoms in the unit cell. (P1 – dashed line, P2 – continuous line). The lines are almost indistinguishable.

# ZASTOSOWANIE DANYCH SYNCHROTRONOWYCH W UDOKŁADNIANU STRUKTUR Z UŻYCIEM FUNKCJI PDF

# Marcin Oszajca<sup>1</sup>, Wiesław Łasocha<sup>1,2</sup>

 <sup>1</sup>Wydział Chemii, Uniwesytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
<sup>2</sup>Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchnii im. J. Habera PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Funkcja dystrybucji par atomowych[1] (atomic pair distribution function -PDF) stanowi zdefiniowaną w przestrzeni rzeczywistej zależność opisującą występujące w strukturze odległości międzyatomowe. Funkcja ta wiąże odległości międzyatomowe (wyrażone w angstremach) z maksimami, których intensywności zależą od ilości rozdzielonych dana odległością atomów oraz od ich czynników rozpraszania. Funkcję PDF uzyskać można na bazie danych dyfrakcyjnych rejestrowanych w szerokim zakresie Q – gdzie Q= $4\pi/\lambda \sin\theta$ . Konieczność użycia szerokigo zakresu **O** wynika z wystepowania błedu obciecia szeregu przy transformacie Fouriera odpowiednio znormalizowanych i korygowanych danych, które nie zostały zmierzone w wystarczająco szerokim przedziale. Bład taki objawia się występowaniem dodatkowych drgań w uzyskiwanej funkcji, które potrafią utrudnić lub całkowicie uniemożliwić jej interpretację. W praktyce potrzebny zakres można uznać za nadający się do generowania sensownej funkcji PDF, gdy  $Q_{max} > 16 \text{Å}^{-1}$ . W związku z tym wykorzystanie danych zarejestrowanych z wykorzystaniem standardowo używanej przy pomiarach proszkowych lampy miedziowej jest niemożliwe, gdyż maksymalna wartość możliwa do osiągnięcia w tym przypadku wynosi nieco ponad 8,1Å<sup>-1</sup>. Q<sub>max</sub> Alternatywa są tutaj lampy o anodach generujących promeniowanie o krótszej długości fali (Mo, Ag) bądź synchrotrony, które pozwalają uzyskiwać promieniowanie o szerokim zakresie energii.

Cechą charakterystyczną funkcji PDF jest to, że obliczana jest nie tylko na bazie intesywności Braggowskich maksimów dyfrakcyjnych, ale wykorzystuje ona cały obraz dyfrakcyjny po odjęciu osobno rejestrowanego tła. Dzięki temu jest ona wrażliwa na wszelkiego rodzaju cechy badanych materiałów uwidaczniające się w rozpraszaniu dyfuzyjnym (lokalne uporządkowanie). W związku z uwidacznianiem się w obliczanych funkcjach PDF cech uporządkowania lokalnego, jednym z głównych zastosowań jest ich wykorzystanie w udokładnianiu materiałów, w których takie efekty występują. Do grupy badanych tą metodą materiałów zaliczyć można również te o charakterze amorficznym oraz próbki nanokrystaliczne.

Wśród prezentowanych badań przedstawiamy proces udokładniania struktur krystalicznych na bazie funkcji PDF obliczonych na podstawie pomiarów synchrotronowych z wykorzystaniem programów PDFGETX3[2] i PDFGUI[3]. Poruwnujemy również otrzymane rezultaty z wynikami uzyskanymi metodą Rietvelda. Pierwotne modele struktur utworzono z zastosowaniem standardowych metod proszkowych dla grupy polimolibdenianów amin aromatycznych.

- [1] T. Egami, S. J. L. Billinge, Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials, *Kiddington*, Oxford, UK: Pergamon, 2003.
- [2] P. Juhás and T. Davis, C. L. Farrow, S. J. L. Billinge, J. Appl. Cryst. 46, 560-566 (2013)
- [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)

# BADANIA STRUKTURALNE I SPEKTROSKOPOWE ZWIĄZKU KOMPLEKSOWEGO JONÓW MIEDZI(II) Z KWASEM (S)-2-AMINO-3-(4-HYDROKSYFENYLO)-PROPANOWYM

### <u>Agnieszka Wojciechowska</u><sup>a</sup>, Anna Gągor<sup>b</sup>, Marlena Kalemba<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław <sup>b</sup> Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław

Kwas (S)-2-amino-3-(4-hydroksyfenylo)-propanowy zwyczajowo nazywany jest L-tyrozyną (L-tyr). Jest to jeden z podstawowych aminokwasów białkowych, którego proces wytwarzania w organizmie jest uzależniony od odpowiedniego poziomu L-fenyloalaniny, ponieważ L-tyrozyna powstaje w reakcji jego hydroksylacji [1]. Aminokwas ten jest prekursorem istotnych w organizmie neurotransmiterów oraz hormonów tarczycowych: trójjodotyroniny (T3) i tyroksyny (T4), a także jest niezbędną substancją w syntezie kolagenu [2].

Związki koordynacyjne jonów metali z L-tyrozyną, szczególnie polimery koordynacyjne, wykazują szereg ciekawych właściwości fizykochemicznych [3]. Na szczególną uwagę zasługuje ich aktywność biologiczna. Związki [Zn(L-tyr)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O oraz [Hg(L-tyr)<sub>2</sub>] hamują wzrost bakterii *Seratia marcescens*, natomiast związki o wzorach [Cr(L-ty tyr)<sub>3</sub>]·6H<sub>2</sub>O i [La(L-tyr)<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O wykazują aktywność przeciwgrzybiczną wobec gatunków *Aspergillus flavus* oraz *Fusarium solani* [4]. Dużą aktywność hamującą rozwój grzybów *Aspergillus fumigatus* i *Candida albicans* wykazują kompleksy z jonem niklu(II) [4b-c], których aktywność przewyższa skuteczność Flukonazolu – maści stosowanej w leczeniu grzybic. Należy zwrócić również uwagę na aktywność przeciwnowotworową jaką wykazują związki koordynacyjne L-tyrozyny z jonami Cu<sup>2+</sup> [5], która jest porównywalna z działaniem *cis*-platyny.

Podjęte zostały badania fizykochemiczne nowego L-tyrozynowego połączenia z jonami Cu<sup>2+</sup> o wzorze sumarycznym [Cu(L-tyr)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]·H<sub>2</sub>O. Związek krystalizuje w układzie jednoskośnym i grupie przestrzennej P21 o parametrach komórki elementarnej a=11.967(1) Å, b=5.999(1) Å c=14.936(1) Å,  $\beta=102.578^{\circ}$ . Komórka asymetryczna zawiera dwie cząsteczki L-tyr chelatujące atom miedzi, cząsteczkę wody koordynacyjnej, oraz wodę obsadzającą dwie pozycje z prawdopodobieństwem 0.5 w przestrzeniach między cząsteczkami. Wszystkie atomy posiadają symetrie  $C_1$ . Atomy koordynujące jony miedzi(II) tworzą piramidę kwadratową, w której podstawie znajdują się atomy azotu z grup aminowych i atomy tlenu z grup karboksylowych dwóch cząsteczek L-tyrozyny, a w wierzchołku ulokowana jest cząsteczka wody (Fig 1 (a)). Odpowiednie odległości wynoszą: N1-Cu 1.986(1) Å, O4-Cu 0.946(1) Å; N2-Cu 1.992(1) Å, O1-Cu 1.972(1) Å. Odległość atomu Cu do wody Cu-O1w jest równa 2.346(1) Å. Po przeciwległej stronie piramidy znajduje się pierścień aromatyczny Ltyrozyny, który tworzy wewnatrzcząsteczkowe oddziaływanie Cu... $\pi$  o długości 3.480(1) Å, kat między płaszczyzna podstawy a płaszczyzna pierścienia wynosi 45°. Upakowanie kryształu przedstawia Fig. 1(b).

W strukturze krystalicznej występuje bogata, trójwymiarowa sieć wiązań wodorowych typu N-H..O oraz O-H..O; odległości donor (D) – akceptor (A) mieszczą się w przedziale od 2.692(7) do 3.117(6) Å. Tlen O(2) z grupy karboksylowej jest akceptorem trzech wiązań wodorowych łączących cztery sąsiednie kompleksy, woda koordynacyjna łączy trzy sąsiednie kompleksy. Na szczególną uwagę zasługują wiązania N(1)-H...O(4), które w sposób bezpośredni wiążą sąsiednie centra jonów  $Cu^{2+}$ . Odległość DA w tym wiązaniu wynosi 2.96(1) Å, <DHA równy jest 160°, Fig. 1(c).



Fig. 1 (a) Struktura kompleksu  $[Cu(L-tyr)_2H_2O]$  (b) upakowanie cząsteczek  $[Cu(L-tyr)_2H_2O]$  w strukturze krystalicznej. Cząsteczki rozpuszczalnika (wody) zajmują wolne przestrzenie w strukturze. Wiązania wodorowe zaznaczono linią przerywaną. (c) oddziaływania wodorowe N(2)-H...O(5) oraz N(1)-H...O(4) między centrami.

W dobrej korelacji z badaniami strukturalnymi pozostają badania spektroskopowe (FT-IR, NIR-Vis-UV). Intensywne pasmo o maksimach przy 1620, 1605 cm<sup>-1</sup> oraz 1586 cm<sup>-1</sup> odpowiada drganiom grup COO<sup>-</sup> oraz -NH<sub>2</sub>. Na refleksyjnym widmie elektronowym obserwowane jest szerokie asymetryczne pasmo z maksimum przy 16200 cm<sup>-1</sup>. Położenie pasma jest charakterystyczne dla pięciokoordynacyjnego chromoforu CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>O<sup>-</sup> o geometrii piramidy kwadratowej. Pasmo składa się z trzech komponentów o maksimach przy wartościach 15300, 16200 oraz 16550 cm<sup>-1</sup>, które przypisuje się przejściom spinowo-dozwolonym  ${}^{2}B_{1}(d_{x^{2}-y^{2}})$ .  $\rightarrow {}^{2}A_{1}(d_{z^{2}}), {}^{2}B_{1}(d_{x^{2}-y^{2}}) \rightarrow {}^{2}E(d_{xz}, d_{yz})$ .

#### References

- [1] J. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer; Biochemia, PWN 2009.
- [2] C. Descoteaux, V. Leblanc, K. Brasseur, A. Gupta, E. Asselin, G. Berube, *Bioorg. Med. Chem.* 20 (2010) 7388.
- [3] (a) R. Wang, Z. Zheng, T. Jin, R. J. Staples, Angew. Chem. Int. Ed. 38 (1999) 1813. (b) A. Wojciechowska, M. Daszkiewicz, A. Bienko, Polyhedron 28 (2009) 1481. (c) A. Wojciechowska, A. Gągor, R. Wysokiński, A. Trusz-Zdybek, J. Inorg. Biochem. 117 (2012) 93. (d) A. Wojciechowska, A. Gągor, M. Duczmal, Z. Staszak, A. Ożarowski, Inorg. Chem. 52 (2013) 4360.
- [4] (a) M. S Refat, S.A. El-Korashy, A. S Achmed, J. Mol. Struct. 881 (2008) 28 (b) R. Islam, S.M.R. Islam, A. S. M. Noman, J. A. Khanam, S. M. M. Ali, S. Alam and M. W. Lee, Mycobiology 35 (2007) 25. (c) A. Wojciechowska, M. Daszkiewicz, Z. Staszak, A. Trusz-Zdybek, A. Bienko, A. Ozarowski, Inorg. Chem. 50 (2011) 11532.
- [5] S. Ramakrishna, V. Rajendiran, M. Palaniandavar, V. S. Periasamy, B. S. Srinag, H. Krishnamurthy, M. A. Akbarsha, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 1309.

# THE X-RAY STUDY AND RAMAN SPECTROSCOPY OF [(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sup>+1</sup>]<sub>4</sub> [(BI<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>)<sup>-4</sup>] CRYSTALS

# Katarzyna Pogorzelec-Glaser<sup>1</sup>, Adam Pietraszko<sup>2</sup> and Maryla Połomska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Molecular Physics PAS, Poznań <sup>2</sup>Institute for Low Temperature and Structure Research PAS., Wrocław

Investigations of compounds possessing organic cations and inorganic anions are of considerable interest because of their supramolecular networks. The supramolecular networks become more interesting when the relevant cation and the anion can take part in hydrogen bonding interactions. The halogenobismutates are examples of such compounds. Molecular-ionic halogenobismutates of general formula R<sub>a</sub>M<sub>b</sub>X<sub>3b-a</sub> (where M=Bi and X=Cl, Br, I) containing dipolar organic cations in crystal structure, evoke much interest as functional materials (they exhibit ferroelectric and nonlinear optical properties) [1].

In this work we reported the syntheses, structural characterization and physical properties of 2-methylimidazolium chlorobismuthate -  $[(C_4H_7N_2)_4 (Bi_2Cl_{10})]$ . This compound crystallizes in monoclinic space group C2/m. The asymmetric unit contains one  $[Bi_2Cl_{10}]^{-4}$  anion and four 2-methylimidazolium cations  $[C_4 H_7 N_2]^+$ . The figure 1 shows the crystal packing along *a* axis (a) and *b* axis (b). The anionic framework consists of discrete  $[Bi_2Cl_{10}]^{-4}$  edge-sharing octahedra. The 2-methylimidazolium cations are stacked along a axis.



Fig. 1. The crystal packing.

Selected hydrogen bonds				
BOND	D-H	HA	DA	<(DHA)
N1A-H1ACl3_\$1	0.835(7)	2.478(7)	3.2749(9)	160.1(5)
N3A-H3ACl4_\$3	0.882(5)	2.705(5)	3.4716(16)	146.0(6)
N3A-H3ACl2_\$3	0.882(5)	2.895(6)	3.3900(9)	117.2(4)

Raman spectra of a powder sample of  $[(C_4H_7 N_2)_4 (Bi_2Cl_{10})]$  were registered on Raman spectrometer (IFS66FRA106 - Bruker, for  $\lambda$ =1064 nm - Nd:YAG).



Fig. 2. The Raman spectra of a powder sample of  $[(C_4H_7 N_2)_4 (Bi_2Cl_{10})]$ .

Comparing bands observed for pure 2-methylimidazole [2] with these appearing in the  $[(C_4H_7 N_2)_4 (Bi_2Cl_{10})]$  we notice a displacements of the positions of the Raman peaks toward higher frequencies for investigated crystal.

#### References

[1]. Kulicka B. et al. Polyhedron 29, 2014 (2010)

[2] D.A.Carter, J.E.Pemberton, J.Raman Spectr. 28, 939 (1997)

# OTRZYMYWANIE MONOKRYSZTŁÓW Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>, ICH WŁASNOŚCI I MIKROSTRUKTURA

### W. Gurdziel, Z. Wokulski, J. Krawczyk, G. Dercz,

Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, 40-500 Chorzów, ul. 75 Pułku Piechoty 1A e-mail: wojciech.gurdziel@us.edu.pl, grzegorz.dercz@us.edu.pl

Przemysł elektroniczny ciągle szuka nowych dróg, które pozwolą na większą miniaturyzację budowanych urządzeń lub poprawę ich możliwości obliczeniowych. Do grupy materiałów o dalszym potencjale rozwojowym należą między innymi CoSi<sub>2</sub> i β-NiSi<sub>2</sub>.

Czysta postać przytoczonych roztworów jest badana od wielu lat i osiągnęliśmy w tych materiałach granice ich zastosowań. Jednak dużą potencjałem rozwojowym cechują się materiały na bazie kompozycji składających się z co najmniej trzech składników, co w naszym przypadku pozwala poszukiwać ciekawych roztworów stałych na bazie domieszkowania dikrzemku kobaltu atomami niklu. Domieszkowanie dikrzemku kobaltu atomami niklu jest możliwe dzięki dużemu podobieństwu morfologicznemu kobaltu i niklu. Jony Ni i Co posiadają bardzo podobne wielkości, własności fizyko chemiczne oraz na podobnych warunkach równowagowych tworzą roztwory z krzemem. Najbardziej istotna okazuje się niewielka różnica w promieniach atomowych jonów Co i Ni. Pozwala to domniemywać, że będą tworzyć stabilne roztwory podstawieniowe [1-4].

CoSi<sub>2</sub> i  $\beta$ -NiSi<sub>2</sub> są roztworami izostrukturalnymi i krystalizują w układzie regularnym C1 (CaF<sub>2</sub>). Analizując diagramy fazowe tych dwóch roztworów stałych można stwierdzić, że CoSi<sub>2</sub> topi się kongruentnie w temperaturze 1326°C natomiast  $\beta$ -NiSi<sub>2</sub> powstaje poprzez reakcję perytektyczną w temperaturze 993°C.

Celem tej pracy jest przedstawienie rezultatów badań związanych z otrzymywanie trójskładnikowych roztworów stałych typu Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>.

Otrzymano monokryształy  $Co_{1-x}Ni_xSi_2$  z wykorzystaniem zmodyfikowanej techniki Bridgmana dla składów gdzie x=0.05, 0.1, 0.2 i 0.5. Do prac hodowlanych wykorzystano substraty Co, Ni i Si o wysokiej czystości (Co – 99,5%, Ni – 99,97%, Si – 99,999%). Monokryształy dikrzemku kobaltu domieszkowane niklem otrzymywano w atmosferze ochronnej helu (5N) pod ciśnieniem 1 atm z wykorzystaniem korundowych tygli o średnicy wewnętrznej 27mm i długości części walcowej 120mm [5,6]. Po przeprowadzeniu procesu hodowlanego wlewki były cięte elektroiskrowo na plastry prostopadłe do pionowej osi wlewka o grubości 3mm. Tak przygotowane próbki były poddawane dalszemu procesowi przygotowania materiału do badań i analiz w zależności od przewidywanej metody badawczej. Przygotowane próbki poddano badaniom mechanicznym poprzez pomiar mikrotwardości techniką Vickersa. Przeprowadzono obserwacje metalograficzne przy pomocy mikroskopów świetlnych i skaningowego mikroskopu elektronowego. Wykonano także dyfrakcyjną analizę rentgenowską i analizę orientacji krystalograficznej metodą Lauego.

Przeprowadzone badania pozwoliły nam wstępnie określić wpływ domieszki Ni na jakoś i jednorodność monokryształów roztworów stałych typu Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>.

- [1] L.A. Clevenger, R.W. Mann, in: Properties of Metal Silicides, Eds. K. Maex, M. van Rossum, Inspec, London, 1995, pp. 61.
- [2] A. H. Reader, A.H. van Ommen, P.J. Weijs, R.A.M. Wolters and D.J. Oostra, *Rep. Prog. Phys.* 56, (1992) 1397.
- [3] M.C. Poon, C.H. Ho, F. Deng, S.S. Lau and H. Wong, *Microelectronics Reliability* 38, (1998) 1495.
- [4] A. Briggs, O. Thomas, J.P. Madar and J.P. Senateur, Appl. Surf. Sci. 38, (1988) 88.
- [5] Z. Wokulskia, W. Gurdziel, J. Krawczyk, K. Szostek, Preparation of Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> Solid Solution Crystals, Solid State Phenomena 130, (2007) 233
- [6] W. Gurdziel, Z. Wokulski, G. Dercz, J. Krawczyk, Crystallization and microstructure of Co<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>Si<sub>2</sub> solid solution, Solid State Phenomena 186 (2012) 86

# OPIS WZROSTU KRYSZTAŁU Z WKORZYSTANIEM WEKTOROWEGO DODAWANIA WIELOŚCIANÓW

Jerzy Grzybowski<sup>1</sup>, Ryszard Urbański<sup>1</sup>, Bartosz Naskręcki<sup>1</sup> i Marcin Kowiel<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Uniwersytet im A Mickiewicza, Wydział Matematyki i Informatyki, ul. Umultowska 87, Poznań <sup>2</sup>Uniwersytet Medyczny w Poznaniu, Katedra i Zakład Chemii Organicznej, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Otrzymany został wzór przewidujący wzrost kryształu przy założeniu stałej prędkości przyrastania poszczególnych ścian [1,2]. Wzór wykorzystuje wektorowe dodawanie i odejmowanie wielościanów. Wzór pozwala przewidzieć wielkość i kształt kryształu na podstawie obserwacji w dwóch momentach czasu. Napisano algorytm i uzyskano animację wzrostu kryształu HCl oraz krzemienia.



Rys. 1. Model kryształu HCl.

Wykonano serię zdjęć rosnących kryształów CuSO<sub>4</sub> i porównano ich wzrost z przewidywaniami wynikającymi ze wzoru.



Rys. 2. Kryształ CuSO<sub>4</sub>

- [1] J. Grzybowski and R. Urbański, Crystal growth in terms of Minkowski–Rådström–Hörmander space, *Bull. Soc. Sci. Lettr. Łódź* **59** (1) (2009), 91–101.
- [2] J. Prywer, Effect of crystal geometry on disappearance of slow-growing faces, *J. Crystal Growth* **224** (2001), 134–144.

# BADANIA POWIERZCHNI KRYSZTAŁÓW (Cd,Mn)Te

### Dominika Kochanowska<sup>1</sup>, Marcin Rasiński<sup>2</sup>, Marta Witkowska-Baran<sup>1</sup>, Małgorzata Lewandowska<sup>2</sup>, Andrzej Mycielski<sup>1</sup>

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

2. Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, ul. Wołoska 141. 02-507 Warszawa

Kryształy Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te są jednym z potencjalnych materiałów do budowy półprzewodnikowych detektorów promieniowania X i gamma [1]. Detektory takie mają szerokie możliwości zastosowania przede wszystkim w diagnostyce medycznej jak i w innych dziedzinach nauki. Dla szczególnej klasy detektorów medycznych konieczne jest uzyskanie dużych monokryształów. Dobranie odpowiednich warunków wzrostu (Cd,Mn)Te pozwala na otrzymywanie kryształów o dużych monokrystalicznych obszarach. Jest to nadrzędny cel naszych badań.

Otrzymane niskociśnieniową metodą Bridgmana kryształy (Cd,Mn)Te o średnicach 1,5 i 2 cale poddano badaniom strukturalnym przy pomocy mikroskopii optycznej, mikroskopii podczerwieni i skaningowej mikroskopii elektronowej. Badaniu poddano zarówno próbki bezpośrednio po wzroście jak i próbki wygrzewane. Próbki wycięte z różnych partii kryształu (odpowiadające rożnym fazom wzrostu kryształu) zostały wyszlifowane i mechano-chemicznie wypolerowane. Następnie tak przygotowane próbki poddano trawieniu w roztworze ujawniającym polarność kryształu [2] jak i również defekty powstałe w czasie wzrostu kryształu. Po takim przygotowaniu defekty (granice ziaren, linie bliźniaków i wytrącenia telluru) są bardziej widoczne w porównaniu do nie trawionej powierzchni [3].

Mikroskopia optyczna pozwala na obserwacje granic ziaren i linii bliźniaków. Wydzielenia telluru w objętości próbki można obserwować przy pomocy mikroskopii podczerwieni. Wszystkie wyżej wymienione defekty można obserwować na powierzchni (Cd,Mn)Te przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej.

Celem tej pracy była korelacja wyników uzyskanych przy pomocy różnych technik mikroskopowych oraz poznanie typów i natury defektów powstałych w czasie wzrostu kryształu.

Badane były obszary zidentyfikowane metodami optycznymi jako monokrystaliczne w celu zbadania, czy występują w tym obszarze mikro defekty oraz jaka jest ich gęstość. Uzyskane przez nas kryształy wykazują małą gęstość wspomnianych defektów. Następnym etapem jest minimalizacja lub eliminacja tych defektów poprzez dobranie odpowiednich warunków wzrostu i przez zastosowanie wygrzewania materiału po wzroście (*post growth annealing*).

- [1] A. Mycielski, A. Burger, M. Sowinska, M. Groza, A. Szadkowski, P. Wojnar, B. Witkowska, W. Kaliszek, and P. Siffert, phys. stat. sol. (c) 2, No. 5, 1578–1585 (2005).
- [2] P.D. Brown, K. Durose, G.J. Russell, J. Woods, J. Cryst. Growth 101, 211-215 (1990).
- [3] J. Zhang, W. Jie, L. Wang, L. Luan, Cryst. Res. Technol. 45, No. 1, 7-12 (2010).

### PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA TECHNIKI PRECESJI WIĄZKI ELEKTRONOWEJ W BADANIACH MIKROSKOPOWYCH

#### Joanna Wspaniała, Danuta Stróż, Jan Rak

Instytut Nauki o Materiałach, ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów

W miarę rozwoju metod badawczych w wielu dziedzinach nauki istotną rolę odgrywa transmisyjna mikroskopia elektronowa. Technika ta jako jedna z niewielu daje możliwość uzyskania informacji z nanoobszarów badanego materiału, a stosowane metody dyfrakcyjne pozwalają na uzyskanie dokładnych informacji o parametrach strukturalnych. Problemem w rozwiązywaniu struktur krystalicznych za pomocą natężeń refleksów braggowskich jest występowanie efektów dynamicznych.

Jedną z metod pomiarowych stosowanych w transmisyjnej mikroskopii elektronowej, która w ostatnich latach cieszy się coraz większym zainteresowaniem jest dyfrakcja z wykorzystaniem precesji wiązki elektronowej (PED). Technika ta została zaproponowana przez Vincent'ego i Midgley'a w 1994 roku do *ab-initio* rozwiązywania struktur krystalicznych [1]. Pierwotnym założeniem tej metody było uproszczenie rozwiązywania struktur wykorzystując zintegrowane natężenia refleksów dyfrakcyjnych z pewnego wycinka przestrzeni odwrotnej.

Dzięki zastosowaniu odpowiedniego oprzyrządowania (przystawka DigiSTAR) podczas precesji wiązka elektronów jest odchylana pod pewnym kątem (zwanym kątem precesji), a następnie zataczając okrąg wokół osi optycznej mikroskopu tworzy powierzchnię stożkową. Po przejściu przez próbkę, w obszarze descan, wiązki dyfrakcyjne są ponownie odchylane w stronę osi optycznej.



Rys. 1. (a) schemat wiązki elektronów podczas PED [2]; (b) obrót wiązki padającej wokół osi optycznej przy stałym kącie Φ; (c) obrót koła Lauego wokół wiązki padającej [3]; (d) system DigiSTAR [4].

Zastosowanie PED sprawia, że rośnie ilość jednocześnie wzbudzonych refleksów braggowskich, a zatem rośnie kompletność zbieranych danych w stosunku do klasycznej metody Selected Area Electron Diffraction (SAED). Dodatkową korzyścią stosowania tej metody jest zmniejszenie efektów dynamicznych [5], dlatego też podczas udokładniania struktury krystalicznej można stosować przybliżenia kinematyczne.

W miarę rozwoju techniki PED pojawiły się nowe jej zastosowania np. określanie symetrii kryształu (grupy punktowej i przestrzennej), tekstury badanego materiału, a także pomiar gęstości ładunków.

W pracy zaprezentowana zostanie zasada działania PED oraz przegląd wyników badań, w których wykorzystano technikę precesji wiązki elektronowej. Zostaną przedstawione niektóre nowe techniki (zautomatyzowana tomografia dyfrakcji elektronowej [6], mapy orientacji [7], trójwymiarowa rekonstrukcja przestrzeni odwrotnej), w których zastosowanie techniki precesji wiązki elektronowej do rozwiązywania struktur odgrywa bardzo dużą rolę.

- [1] R. Vincent., P. A. Midgley. Ultramicroscopy, 53 (1994) 271.
- [2] D. Zhang, D. Grüner, P. Oleynikov, W. Wan, S. Hovmöller. Ultramicroscopy, 111 (2010) 47.
- [3] A. Kverneland, V. Hansen, R. Vincent, K. Gjønnes, J. Gjønnes. Ultramicroscopy, 106 (2006) 492. [4] www.nanomegas.com
- [5] P. Oleynikov, S. Hovmoller, X. D. Zou. Ultramicroscopy, 107 (2007) 523.
- [6] E. Mugnaioli., T. Gorelik , U. Kolb . Ultramicroscopy, 109 (2009) 758.
- [7] E. F. Rauch, J.Portillo, S. Nicolopoulos, D. Bultreys, S. Rouvimov, P. Moeck. Z. Kristallogr., 225 (2010) 103.

# TEKSTURA WARSTWY TLENKOWEJ POWSTAŁEJ NA STALI 10CrMo9-10 OD STRONY SPALIN DŁUGOTRWALE EKSPLOATOWANEJ

#### Monika Gwoździk

### Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska, Al. Armii Krajowej 19, 42-201 Częstochowa

W pracy przedstawiono wyniki rentgenograficznych pomiarów tekstury warstwy tlenkowej wytworzonej na stali 10CrMo9-10 podczas eksploatacji w czasie 100000 godzin w temperaturze 575°C (od strony spalin – zewnętrzna strona ścianki rurociągu). Grubość powstałej warstwy tlenku wynosiła ~172µm (w najgrubszym miejscu) [1]. Pomiary steksturowania wykonano na powierzchni warstwy tlenku oraz po sukcesywnym usuwaniu warstwy (spolerowywaniu). Warstwy tlenkowe poddano pomiarom rentgenowskim, które obejmowały pomiary figur biegunowych z zastosowaniem promieniowania pochodzącego z lampy o anodzie kobaltowej  $\lambda_{Co}=0,17902$ nm przy użyciu wiązki promieniowania skolimowanej do  $\phi$ 2 mm. Z figur biegunowych wyliczona została funkcja rozkładu orientacji (FRO).

Celem pracy było określenie korelacji pomiędzy steksturowaniem a strukturą na przekroju powstałej warstwy.

Tego typu badania na badanej stali od strony wewnętrznej ścianki rury (strona przepływającego medium) wykazały [2] wyraźne steksturowanie typu {111}<112> oraz {111}<110> dla magnetytu w stanie wyjściowym oraz po spolerowaniu na głębokość 100µm. Natomiast po spolerowaniu na głębokość 50µm wystąpiło znaczne steksturowanie typu {034}<100> oraz {015}<051>.

#### Literatura

[1] M. Gwoździk, Inżynieria Powierzchni, 1 (2013) 36-39

[2] M. Gwoździk, Z. Nitkiewicz, Solid State Phenomena (w druku)

# ANALIZA ZMIAN WIELKOŚCI KRYSTALITÓW WARSTWY TLENKOWEJ POWSTAŁEJ NA STAI P91 EKSPLOATOWANEJ W TEMPERATURZE 595°C

#### Monika Gwoździk

### Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska, Al. Armii Krajowej 19, 42-201 Częstochowa

W pracy przedstawiono wyniki badań wielkości krystalitów warstw tlenkowych powstałych podczas długotrwałej eksploatacji na stali P91. Próbki do badań pobrano z rurociągu eksploatowanego w temperaturze 595°C przez 54144 godzin.

Badania rentgenowskie przeprowadzono na powierzchni wewnętrznej ścianki rury (od strony przepływającego medium), następnie powierzchnię warstwy usuwano (spolerowywano) i ponownie wykonywano pomiary dyfrakcyjne, w celu ujawnienia różnic w powstałej warstwie tlenków.

Rentgenowską analizę fazową przeprowadzono na dyfraktometrze rentgenowskim SEIFFERT 3003 T/T z zastosowaniem lampy kobaltowej o długości fali  $\lambda_{Co} =$  0,17902 nm. Parametry pracy dyfraktometru były następujące: napięcie zasilające 30 kV, natężenie prądu 40 mA.

Wcześniejsze badania na stali P91 eksploatowanej w temperaturze 535°C w czasie 70000 godzin wykazały [1], że krystality pochodzące od Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> są większe od Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, co może znacznie wpływać na strukturę oraz właściwości mechaniczne badanej warstwy.

#### Literatura

 M. Gwoździk, Z. Nitkiewicz, Archives of Metallurgy and Materials, Volume 58, Issue 1 (2013) 31-34

# RENTGENOWSKA ANALIZA FAZOWA WARSTW TLENKOWYCH POWSTAŁYCH NA STALI 16Mo3 DŁUGOTRWALE EKSPLOATOWANEJ W PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE

#### Monika Gwoździk

Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Armii Krajowej 19, 42-201 Częstochowa

W prezentowanej pracy materiał do badań stanowiły próbki ze stali 16Mo3 eksploatowanej w temperaturze 410°C w czasie 216000 godzin.

Analiza składu chemicznego stali została wykonana metodą emisyjnej spektroskopii iskrowej w emisyjnym spektrometrze iskrowym firmy Spectro. Natomiast analizę składu chemicznego poszczególnych warstw tlenkowych przeprowadzono na mikroskopie elektronowym skaningowym (SEM) JSM 5400 firmy JEOL, współpracującym z mikroanalizatorem rentgenowskim typu EDS.

Rentgenowską analizę fazową wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim SEIFFERT 3003T/T przy użyciu lampy kobaltowej o długości fali  $\lambda$ =0,17902 nm. Parametry pracy dyfraktometru były następujące: napięcie zasilające 30 kV, natężenie prądu 40 mA, zakres kątów 20 = 15÷120°, krok kątowy 0,1°. W identyfikacji faz wykorzystano program komputerowy i bazę danych krystalograficznych DHN/PDS. Badania przeprowadzono na powierzchni wewnętrznej rury, następnie powierzchnie warstwy spolerowywano na głębokość kilku mikrometrów i ponownie wykonywano pomiary rentgenowskie w celu określenia rodzaju poszczególnych warstw tlenkowych powstałych na badanej stali.

Wcześniejsze badania prowadzone na stali X10CrMoVNb9-1 (P91) eksploatowanej w temperaturze 535°C przez 70000 godzin wykazały, że warstwa tlenków powstała na tej stali złożona jest z trzech różnych warstw. Warstwa, która powstaje na granicy tlenek-przepływające medium to hematyt (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Pod tą warstwą występuje magnetyt (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), pod którym z kolei znajduje się spinel, tj. mieszanina magnetytu i chromitu (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Natomiast badania przeprowadzone na stali 10CrMo9-10 [2] eksploatowanej w temperaturze 575°C w czasie 100000 godzin wykazały, że od strony przepływającego medium powstaje magnetyt o zróżnicowanej morfologii.

#### Literatura

[1] M. Gwoździk, Inżynieria Materiałowa 2 (180) (2011) 128-131

[2] M. Gwoździk, Hutnik – Wiadomości Hutnicze 9 (78) (2011) 781-783

### KOMPOZYTY NA OSNOWIE TYTANU I STOPU TYTANU Z DODATKIEM FAZY HYDROKSYAPATYTOWEJ

Magdalena Klimas<sup>1</sup>, Agata Dudek<sup>1</sup>, Justyna Klimas<sup>1</sup>, Tomasz Kaczmarzyk<sup>2</sup>

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Procesowej Materiałowej i Fizyki Stosowanej, <sup>1</sup> Instytut Inżynierii Materiałowej, <sup>2</sup> Instytut Fizyki, al. Armii Krajowej 19, 42- 200 Częstochowa magdaklimas@wip.pcz.pl

Korzystne cechy fizyko - chemiczne tytanu przyczyniły się do szerokiego stosowania go w przemyśle, implantologii, chirurgii szczękowej, ortodoncji oraz protetyce stomatologicznej. Materiał ten charakteryzuje się bardzo niskim, bo 15 razy mniejszym niż złoto i 4 razy mniejszym niż nikiel i kobalt współczynnikiem przewodnictwa cieplnego. Jego moduł Younga o wartości 110 GN/m2 jest porównywalny z modułem spreżystości stopów złota grupy IV. Niska gestość tytanu (4,51 g/cm<sup>3</sup>) zapewnia lekkość z zachowaniem sztywności oraz twardości wytwarzanych konstrukcji [1]. Tytan jak również jego stopy charakteryzują się wysoką w porównaniu z innymi metalami odpornością na korozję. Wynika to z dużej reaktywności tego materiału powodującej, że już po kilku milisekundach na wypolerowanej powierzchni stopu wytwarza się niewidoczna dla oka warstwa tlenków. Powstająca powłoka rutylu (TiO<sub>2</sub>) skutecznie zabezpiecza konstrukcje wykonane z tytanu przed wpływami środowiska, w którym dana konstrukcja pracuje [2, 3]. Pomimo, że tytan uznawany jest za materiał biokompatybilny (badania nie wykazały przypadków nadwrażliwości na tytan po wykonaniu testów skórnych) to jednak pojawiają się wzmianki o wystąpieniu zmian zapalnych w tkankach sasiadujących z tytanowymi płytkami służącymi do zespolenia złamanych odłamów kostnych [4, 5]. Dodatek fazy hydroksyapatytowej do tytanu jak również jego stopu może mieć wpływa na wzrost biozgodności wytworzonego materiału w porównaniu do biozgodności czystego tytanu bądź stopu tytanu [6, 7]. Jest to związane z tym, że hydroksyapatyt mając skład chemiczny i fazowy identyczny jak kość ludzka zmienia odpowiedź immunologiczną organizmu na pojawiające się "ciało obce", jakim jest wszczepiony implant [8 - 10].

Do badań wykorzystano próbki kompozytów metaliczno – ceramicznych wykonane metodą metalurgii proszków przy prasowaniu jednostronnym pod ciśnieniem 270 Mpa. Do wytworzenia kompozytów zastosowano proszek hydroksyapatytu Hap  $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$  o średniej średnicy ziarna 15,89 µm, proszek tytanu o średniej cięciwie ziarna 31,50 µm oraz proszek stopu tytanu Ti-6Al-4V o średniej średnicy ziarna 14,57 µm. Wytworzono kompozyty na osnowie tytanu oraz stopu tytanu Ti-6Al-4V z dodatkiem 10% fazy hydroksyapatytowej. Próbki poddano spiekaniu w atmosferze ochronnej argonu w temperaturze 1000 °C przez czas 1 godziny.

W celu określenia wpływu procesu spiekania na zmianę składu fazowego poszczególnych kompozytów metaliczno – ceramicznych próbki poddano rentgenowskiej analizie jakościowej. Badania rentgenowskie przeprowadzone zostały za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Seifert 3003 TT, przy następujących

parametrach: napięcie zasilające – 30kV, natężenie prądu – 40 mA, krok pomiarowy 0,1°, czas zliczania 10 s, długość fali promieniowania charakterystycznego  $\lambda_{Co} = 1,790$  nm. Badania rentgenowskie przeprowadzono w zakresie kątów dyfrakcji od 10 do 130 stopni. Otrzymane dyfraktogramy wraz z pikami pochodzącymi od ujawnionych faz przedstawiono na rysunkach 1 i 2.



Rys. 1. Dyfraktogram próbki 90% Ti + 10% Hap

Rys. 2. Dyfraktogram próbki 90% Ti6Al4V + 10% Hap

Na dyfraktogramach zidentyfikowano refleksy pochodzące od fazy hydroksyapatytu w sieci heksagonalnej o następujących parametrach komórki: a = b = 9,418 Å, c = 6,884 Å o grupie przestrzennej P63/m, piki pochodzące od fazy TiO<sub>2</sub> (rutylu) w sieci tetragonalnej o następujących parametrach komórki: a = b = 4,593Å, c = 2,959 Å o grupie przestrzennej *P*4<sub>2</sub>/*mnm* oraz fazy TiO<sub>2</sub> krystalizującej w sieci jednoskośnej o następujących parametrach komórki: a = 12,163 Å, b = 3,735 Å, c = 6,513 Å. Obecność tlenków tytanu na powierzchni wytworzonych materiałów wpływa korzystnie na podniesienie odporności korozyjnej tych materiałów w środowisku płynów ustrojowych.

- Gierzyńska Dolna M., Lijewski M.: Zastosowanie tytanu i jego stopów w implantologii i inżynierii biomedycznej, Inżynieria Materiałowa, 2012, nr 4
- [2] Makuch K., Koczorowski R.: Biokompatybilność tytanu oraz jego stopów wykorzystywanych w stomatologii, Dental and Medical Problems, 2010, 47, 1, 81 88
- [3] Klimas M., Dudek A.: Method of obtaining metallic-ceramic composites of Ti + HAp and its effect on structural properties, Engineering of Biomaterials, R.15 nr 116-117, 2012, 48-51
- [4] Stejskal V.D.: Human hapten-specific lymphocytes: biomarkers of allergy in man. Drug Information J. 1992, 31, 1379-1382
- [5] J.A. et al: The effect of titanium debris on soft tissue response. J. Mater. Sci. 1994, 5, 381-385
- [6] Wierzchoń T., Czarnowska E., Krupa D.: Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004.
- [7] Surowska B.: Biomateriały metalowe oraz połączenia metal ceramika w zastosowaniach stomatologicznych, Wydawnictwo Uczelniane, Lublin, 2009
- [8] Sobczak A., Kowalski Z.: Materiały hydroksyapatytowe stosowane w implantologii, Czasopismo Techniczne, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 2007
- [9] Ślósarczyk A.: Bioceramika hydroksyapatytowa, Polski Biuletyn Ceramiczny 13, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Kraków, 1997
- [10]Klimas M., Klimas J., Dudek A.: Wpływ dodatku hydroksyapatytu na skład fazowy kompozytów wytwarzanych metodą metalurgii proszków, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław, 2012

# RENTGENOWSKA ANALIZA FAZOWA STALI TRIP PODDANEJ OBRÓBCE CIEPLNEJ

### Magda Dryja, Andrzej K. Lis

#### Instytut Inżynierii Materiałowej, Al. Armii Krajowej 19, 42 - 200 Częstochowa

Jedną z najszybciej rozwijających się gałęzi gospodarki światowej jest przemysł motoryzacyjny. Silna ekspansja materiałów o małej gęstości na bazie Al, Mg, materiałów kompozytowych, zmusiła koncerny stalownicze do dużej aktywności w celu sprostania nowym wyzwaniom na początku XXI stulecia. Nowe spojrzenie na role powszechnie stosowanych pierwiastków w stalach, zastosowanie najnowszych technologii metalurgicznych doprowadziły do powstania różnych grup stali o dużym zakresie własności mechanicznych oraz odkształcalności technologicznej [1].

Duże korzyści płynace z przemiany martenzytycznej austenitu indukowanego odkształceniem plastycznym doprowadziły w ostatnim dziesięcioleciu do opracowania nowej grupy stali o strukturze wielofazowej, składającej się z ferrytu, bainitu oraz austenitu szczatkowego. Przemiana fazy  $\gamma$  o udziale od 10 do 15 % w martenzyt powoduje zwiększenie własności wytrzymałościowych wyrobu gotowego oraz zwiększenie plastyczności stali. Stale te noszą nazwę stali z efektem TRIP (Transformation Induced Plasticity) [2]. Podobnie jak dla materiałów kompozytowych, właściwości tego materiału sa wypadkowa poszczególnych faz, ich udziału oraz morfologii. Bainit jest wytrzymałą fazą natomiast ciągliwy ferryt i austenit ułatwiają obróbkę plastyczną [3]. Stale TRIP to jeden z najnowszych i najbardziej ekscytujących materiałów opracowywanych w przemyśle stalowym. W stosunku do innych nowoczesnych stali o wysokiej wytrzymałości, stale TRIP wykazują większą plastyczność. Ta zwiększona plastyczność pochodzi z przekształcenia austenitu w martenzyt podczas odkształcenia plastycznego. W rzeczywistości, "TRIP" oznacza przemiany wywołane plastycznościa. Z tego względu wzrost plastyczności stali TRIP może być wykorzystywany z powodzeniem do tworzenia bardziej skomplikowanych części niż w pozostałych grupach stali o wysokiej wytrzymałości. Dzięki takim własnością inżynierzy motoryzacyjni mają większą swobodę w projektowaniu części do optymalizacji masy [4]. Produkcja stali jest niekonwencjonalna i polega na zmienianiu parametrów obróbki cieplnej przy tym samym składzie chemicznym, co umożliwia uzyskiwanie różnych własności mechanicznych, różny stosunek wytrzymałości na rozciąganie R<sub>m</sub> do wydłużenia całkowitego po zerwaniu A [5].

Badania przeprowadzono na niskostopowej niskowęglowej stali TRIP o następującym składzie chemicznym zamieszczonym w tabeli 1.

C [% ]	Mn [%]	Si [%]	Al [%]	P [%]	S[ppm]	N[ppm]
0,15	1,55	1,01	1,09	0,013	60	30

Tabela 1. Skład chemiczny badanej stali TRIP (w % wag.)

Rentgenowską analizę fazową wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim SEIFFERT XRD 3003T/T przy użyciu lampy kobaltowej o długości fali  $\lambda$ =0,17902 nm, natężeniu 40 mA, napięciu przyspieszającym 30 kV. W celu wyznaczenia udziału

austenitu szczątkowego po różnych zabiegach obróbki cieplnej przeprowadzono analizę fazową próbek w zakresie kątów  $2\Theta=50\div110^\circ$ . W wyniku przeprowadzonej analizy rentgenowskiej stwierdzono obecność trzech refleksów pochodzących od ferrytu (0,202 nm, płaszczyzna (110), 0,143 nm, płaszczyzna (200) oraz 0,117 nm, płaszczyzna (211)) we wszystkich badanych próbkach. W próbce poddanej wygrzewaniu w temperaturze 850°C z wytrzymaniem izotermicznym w 450°C w czasie 600 s nie stwierdzono obecności refleksu odpowiadającemu austenitowi szczątkowemu. Wynikać to może z obecności perlitu w strukturze, którego występowanie zmniejsza stabilność austenitu szczątkowego w temperaturze otoczenia.

- [1] B Raatz, "Nowoczesne nadwozie", www.lakiernik.com.pl/pics/archiwum/24.pdf
- [2] www.imz.gliwice.pl/Periodyk/2010/10-1-3-Gronostajski.pdf
- [3] A. Grajcar, "Struktura stali C-Mn-Al-Si kształtowana z udziałem przemiany martenzytycznej indukowanej odkształceniem plastycznym", Monografia, Gliwice 2009, s.17
- [4] www.ussteel.com
- [5] J. Pietrzyk, G. Michta, W. Osuch, A. Kruk, "Stale niskowęglowe z efektem TRIP", Inżynieria Materiałowa, XXIII, s.154

# RENTGENOWSKA ANALIZA FAZOWA NANORUREK WĘGLOWYCH MODYFIKOWANYCH OLEUM

### Patrycja Zygoń<sup>1</sup>, Monika Gwoździk<sup>1</sup>, Jerzy Peszke<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Instytut Inżynierii Materiałowej, Al. Armii Krajowej19, 42-201 Częstochowa <sup>2</sup>Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Zakład Fizyki Ciała Stałego, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice

Nanorurki węglowe (CNT) to zwinięte w rulon płaszczyzny utworzone z atomów węgla. Zostały odkryte w 1991 roku przez japońskiego prof. Sumio Iijmia. CNT ze względu na duży moduł Younga rzędu 10<sup>12</sup> N/m<sup>2</sup> posiadają elastyczne i sprężyste deformacje. Są wyjątkowo wytrzymałe i sprężyste, dzięki czemu stały się najbardziej obiecującym materiałem mikroelektroniki - badania wykazywały, że mogą przenosić napięcia tysiąc razy większe niż przewodniki metalowe tej samej wielkości.

W pracy zostały przedstawione wyniki badań rentgenograficznych nanorurek węglowych po procesie oczyszczania, oraz po modyfikacji i dołączeniu grup sulfonowych pochodzących z oleum (SO<sub>3</sub> w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Nanorurki użyte w badaniach to wielościenne nanorurki węglowe, które zostały otrzymane metodą CVD. Surowe nanorurki odznaczają się dość sporym zanieczyszczeniem, które pochodzi od węgla amorficznego oraz od użytego katalizatora. Dlatego przed przeprowadzeniem badań surowe nanorurki zostały poddane procesowi oczyszczania. Oczyszczanie polega na traktowaniu surowego materiału utleniającymi cieczami – mieszaniną stężonych kwasów: siarkowego i azotowego. Następnie nanorurki karboksylowane zostały poddane działaniu oleum w promieniowaniu mikrofalowym. Podczas reakcji do nanorurek karboksylowanych zostały dołączone grupy sulfonowe.

Rentgenowską analizę fazową przeprowadzono na dyfraktometrze rentgenowskim SEIFFERT 3003T/T za pomocą lampy kobaltowej o długości fali  $\lambda$ =0,17902 nm. Wykonano badania rentgenowskie obejmujące pomiary w symetrycznej geometrii Bragga-Brentano (XRD) w zakresie kątów 20 – 120° z krokiem kątowym 0,1° i czasem ekspozycji 3 sekundy. W celu interpretacji wyników (wyznaczenia położenia 20, intensywności całkowitej I<sub>NET</sub> oraz wielkości krystalitów) dyfraktogramy opisano krzywą Pseudo Voighta z użyciem programu Analyze. Na podstawie szerokości połówkowej i położenia refleksów głównych węgla wyznaczono wielkość krystalitów ze wzoru Scherrera:

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

gdzie:

 $D_{hkl}$  – średnia wielkość krystalitów w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki,

K – stała Scherrera,

 $\lambda$  – długość promieniowania, nm

 $\beta$  – szerokość połówkowa refleksu, rad

 $\theta$  – kąt Bragga

W identyfikacji faz wykorzystano program komputerowy i bazę danych krystalograficznych DHN/PDS.

- [1] A. Huczko, Nanorurki węglowe. Czarne diamenty XXI wieku. Warszawa (2004)
- [2] P. Zygoń, J. Peszke, XIII International Scientific Conference. New technologies and achievements in metallurgy and materials engineering. Monografie nr 24, Częstochowa (2012) 740-743
- [3] M. Bystrzejewski, T. Pichler, M. Ruemmeli, Wiadomości Chemiczne. Z. 60 (2006) 9-10, 569-607
- [4] P. Zygoń, M. Gwoździk, J. Peszke, Z. Nitkiewicz. Kompozyty. Nr 4 (2012) s. 262-265
- [5] V. Ivanov, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Lucas, P. Lambin, D. Bernaerts, X. B. Zhang, *Carbon*. Vol. 33 (1995) 1727-1738
- [6] M. Gwoździk, Z. Nitkiewicz. Arch. Metall. Mater. Vol. 58, Issue 1, (2013)

### **RENTGENOWSKIE BADANIA POWŁOK PVD FeCrNi-AISI**

### Mariola Spalik<sup>1</sup>, Barbara Kucharska<sup>1</sup>, Marcin Makówka<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska, ul. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa, e-mail: mspalik@wip.pcz.pl <sup>2</sup>Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Łódzka, ul. Stefanowskiego 1/15, 90-924 Łódź

Technologia PVD jest coraz bardziej rozpowszechnioną metodą wytwarzania powłok cienkowarstwowych. W niniejszej pracy badano powłoki osadzane metodą magnetronowego rozpylania w urządzeniu Hochvakuum Dresden. [1-4]. Rozpylano stal chromowo-niklową oraz aluminium i krzem [5]. Powłoki nanoszono na dwa rodzaje podłoży: monokrystaliczny krzem oraz stal FeCrNi-AISI. Obecnie powłoki ochronne na bazie stopów FeCrNi posiadają szerokie zastosowanie w przemyśle, a ich właściwości fizyko-chemiczne pozwalają na ich aplikację do pracy w najbardziej wymagających warunkach [6, 7].

W pracy dokonano oceny stanu powierzchni i morfologii powłok w oparciu o badania SEM i AFM oraz oceny ich składu fazowego, w oparciu o ich pomiary metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Na podstawie badań stwierdzono, że powłoki, niezależnie od ich składu chemicznego w sposób ciągły pokrywają podłoża mimo ich różnego stopnia rozwinięcia. W badaniach rentgenowskich wykazano, że powłoka PVD o składzie rozpylanej austenitycznej stali FeCrNi-AISI ma po osadzeniu powłoki strukturę ferrytyczną niezależnie od zastosowanego podłoża. Na dyfraktogramach faza ferrytyczna w powłoce wykazuje silną teksturę płaszczyzn {111} i {211}. Wykazano odmienny wpływ dodatków krzemu i aluminium na wielkość krystalitów w powłokach.

- A. Hernas, Uwarunkowania i kierunki rozwoju materiałów żarowytrzymałych; Pr. Zbiór pod red. M. Hetmańczyka: Postępy w nauce o materiałach i inżynierii materiałowej; Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice (2002).
- [2] B. Kucharska, Powłoki PVD ze stali chromowo-niklowej modyfikowane dodatkami Al, Ir, Re i Ru, Monografia Nr 21, Wydane Politechnika Częstochowska, Częstochowa (2011).
- [3] B. Kucharska, B. Wendler, M. Danielewski; Charakterystyka powłok na osnowie stali AISI310S osadzonych metodą rozpylania magnetronowego na podłożu ze stali AISI 304 Inżynieria Materiałowa 3, (2006) 463-466.
- [4] W. M. Posadowski, Nowoczesne techniki rozpylania magnetronowego, Elektronika 4 (2006), 40-43.
- [5] Z. Liu, W. Gao, M. Li, Cyclic Oxidation of Sputter-Deposited Nanocrystalline Fe-Cr-Ni-Al Alloy Coatings, Oxidation of Metals 51 (5-6), June 1 (1999), 403-419.
- [6] Q. Pang, G. H. Wu, Z. Y. Xiu, L. T. Jiang. D. L. Sun, Microstructure, oxidation resistance and hightemperature strength of a new class of 3D open- cell nickel-based foams, Materials Characterization 70, May (2012), 125-136.
- [7] B. Kucharska, Structure of 310S steel-based Fe-Cr-Ni coatings, Material Science-Poland 26, 1 (2008), 181-188.

### BADANIE EFEKTU STATYSTYKI KRYSTALITÓW W DYFRAKCJI PROMIENIOWANIA X

#### Piotr Ramza, Andrzej Zięba

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Jedną z podstawowych metod badania struktury krystalicznych próbek proszkowych jest metoda dyfrakcji promieniowania X. Niestety pomiar intensywności pików braggowskich uzyskanych w wyniku dyfrakcji obarczony jest niepewnością pomiaru. Przyczyną losowej składowej tej niepewności są przede wszystkim dwa efekty, *statystyki zliczeń* oraz *statystyki krystalitów*. Pierwszy z nich to niepewność pochodząca od losowej liczby kwantów zarejestrowanych przez detektor, a drugi wynika ze skończonej liczby krystalitów biorących udział w dyfrakcji. Obydwa efekty składają się na całkowite odchylenie standardowe intensywności refleksu zgodnie z formułą:

$$s = \sqrt{s_{kr} + s_{zl}} , \qquad (1)$$

gdzie  $s_{zl}$  jest odchyleniem standardowym wynikającym ze statystyki zliczeń, a  $s_{kr}$  ze statystyki krystalitów.

Statystyka zliczeń jest zjawiskiem dobrze znanym. Liczba kwantów wiązki ugiętej *N* rejestrowanych przez detektor w danym przedziale czasu jest liczbą losową scharakteryzowaną przez funkcję gęstości prawdopodobieństwa rozkładu Poissona. Stąd wynika, że

$$s_{zl} = \sqrt{N} . \tag{2}$$

W analogii do zjawiska statystyki zliczeń odchylenie standardowe pochodzące od samej statystyki ziaren jest zależne od liczby krystalitów biorących udział w dyfrakcji N<sub>diff</sub> i może być szacowane jako

$$s_{kr} \cong \sqrt{N_{diff}} \ . \tag{3}$$

Wyrażenie (3) jest jedynie przybliżeniem, ponieważ rozmiarść ziaren cechuje znaczny rozrzut, a ponadto, zmierzając w głąb próbki, ziarna są coraz słabiej oświetlone ze względu na absorpcję promieniowania.

Badania efektu statystyki krystalitów zapoczątkowali w połowie XX w. Aleksander *et al.* [1] oraz De Wolff [2], [3]. Opis teoretyczny zakłada identyczny rozmiar ziaren (średnica – *d*) i zaczyna się od obliczenia efektywnej liczby oświetlonych krystalitów  $N_{eff}$ , zależnej od współczynnika absorpcji µ, kąta Bragga $\theta$ , oraz powierzchni oświetlonej próbki *S*. Następnie obliczana jest, efektywna liczba dyfraktujących krystalitów  $N_{diff}$ , będąca liczbą wyraźnie mniejszą od  $N_{eff}$  i zależną ponadto od geometrii szczelin dyfraktometru. Z niej, przy wykorzystaniu wzoru (3), uzyskujemy wzór De Wolffa na względne odchylenie standardowe intensywności ugiętej wiązki  $\sigma_r$ ,

$$\sigma_r = 2R \sqrt{\frac{\pi \,\mu}{3 \,S \,h w_{eff} \,m_{hkl}}} \,d^{\frac{3}{2}},\tag{4}$$

gdzie  $w_{eff}$  – efektywne poszerzenie od szczeliny Sollera, h – średnia arytmetyczna wysokości szczelin detekcyjnej i dywergencyjnej i  $m_{hkl}$  – powtarzalność refleksu.

Pomimo znaczenia zjawiska dla dyfraktometrii polikryształów, po okresie badań w latach 60-tych XX wieku, ilość i jakość następnych prac jest niezadowalająca. W ostatnich latach pojawiły się co prawda nieliczne nowe badania dotyczące statystki krystalitów przeprowadzane głównie na potrzeby zastosowania promieniowania synchrotronowego, jednakże efekt statystyki krystalitów nie został dokładnie zbadany dla przypadku pomiarów prowadzonych na konwencjonalnym dyfraktometrze rentgenowskim i z wykorzystaniem dostępnej dla takiego urządzenia aparatury.

Obecna praca jest kontynuacją pracy prezentowanej na poprzednim Konwersatorium i podobnie jak ona ma charakter metodologiczny. Badane będą różne aspekty zjawiska statystyki krystalitów dla pojedynczej próbki i przy wykorzystaniu jednego dyfraktometru.

W tegorocznej pracy, dla odpowiedniego odniesienia wyników, do pomiarów dyfrakcyjnych wykorzystano standardowe próbki proszkowe dostępne na rynku i często prezentowane w literaturze (krzemową,  $LaB_6$ , oraz  $Al_2O_3$ ).

Zaprezentowane zostanie porówanie wyników pomiarów prowadzonych przy użyciu wąskiej i szerokiej szczeliny przesłaniającej detektor promieniowania (widmo różniczkowe i całkowe jednego piku). Omówiony zostanie również wpływ odchylania próbki proszkowej pod niewielkim kątem w trakcie pomiaru dyfrakcyjnego (skan  $\omega$ ) oraz jej obrotu wokół osi pionowej (skan  $\varphi$ ).

Do analizy danych ponownie zostanie zastosowany formalizm statystyki danych skorelowanych, a w szczególności estymator odchylenia standardowego pojedynczej obserwacji  $s_a(x)$  i średniej  $s_a(\bar{x})$  dla danych samoskorelowanych [4], [5]. Wykorzystanie takiego aparatu matematycznego wynika z występowania korelacji pomiędzy kolejnymi wartościami intensywności piku rejestrowanymi w miarę przeprowadzania skanów zarówno  $\omega$ , jak i  $\varphi$ .

#### Podziękowania

P. Ramza był częściowo wspierany przez Program Operacyjny Unii Europejskiej Kapitał Ludzki, polski numer projektu POKL.04.0101-00-434/08-00.

- [1] L. Alexander, P. K. Harold, and E. Kummer, Statistical factors Affecting the Intensity of X-Rays Diffracted by Crystalline Powders, *J. Appl. Phys.*, **19**, p. 742 (1948).
- [2] P.M. De Wolff, J.M. Tayor, W. Parish, Experimental Study of Effect of Crystallite Size Statistics on X-Ray Diffractometer Intensities, *J. of Appl Phys*, Vol 30, p. 63-69 (1959).
- [3] P.M. De Wolff, Particle Statistics in X-Ray Diffractometry, Appl. Sci. Res., Section B, Vol 7. p. 102-112 (1958).
- [4] A. Zięba, Effective number of observations and unbiased estimators of variance for autocorrelated data an overview, *Metrol. Meas. Syst.*, **17**, p. 3-16 (2010)
- [5] A. Zieba, P. Ramza, Standard deviation of the mean of autocorrelated observations estimated with the use of the autocorrelation function estimated from the data, *Metrol. Meas. Syst.*, **18**, p. 529-542 (2011)

## RENTGENOWSKA ANALIZA BIOCERAMICZNEJ POWŁOKI NANIESIONEJ NA PODŁOŻE STOPU TYTANU

### Karolina Fila, Agata Dudek

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii ProcesowejMateriałowej i Fizyki Stosowanej, Instytut Inżynierii Materiałowej, Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

Wykorzystując proces metalurgii proszków, można efektywnie wytwarzać porowate implanty min. z tytanu i jego stopów o złożonych i dużych kształtach np. endoprotezy stawów, wkręty które będą charakteryzować się mniejszą masą od ich litych odpowiedników. Porowaty tytan może być także warstwą wierzchnią implantów lub może stanowić podłoże do osadzania hydroksyapatytu z zastosowaniem natryskiwania proszku w plazmie. Wytworzona w ten sposób warstwa hydroksyapatytu zwiększa biokompatybilność implantu [1]. Połączenie wytrzymałego tytanu z materiałem kruchym ale o większej biozgodności prowadzi do uzyskania wszczepów lepszych jakościowo skracając tym samym czas rekonwalescencji pacjenta [2]. Najczęściej warstwę hydroksyapatytu na tytanie uzyskuje się, stosując napylanie jonowe, natryskiwanie w plazmie, elektroforezę. Podstawowym problemem towarzyszącym elementom z powłoką HA jest możliwość utraty połączenia implant-tkanka (aseptyczne obluzowanie implantu), dlatego ważna jest odpowiednia chropowatość podłoża mająca wpływ na prawidłową adhezję powłoki [3,4].

Do wykonania próbki porowatego stopu tytanu wykorzystano proszek Ti6Al4V zakupiony komercyjnie. Granulacja proszku wynosiła 45µm a jego kształt był sferyczny. Do wytworzenia porowatego stopu Ti użyto metody metalurgii proszków. Proszek sprasowano przy ciśnieniu 318 MPa, spiekano w temperaturze 1000°C w argonie. Następnie na powierzchnię stopu, metodą natryskiwania plazmowego naniesiono ujednorodnione proszki w proporcji 60% wag. HA + 40% wag. ZrO<sub>2</sub>.

W celu identyfikacji fazowej otrzymanych powłok wykonano badania rentgenowskie na dyfraktometrze Seifert 3003 T-T wykorzystując promieniowanie lampy rentgenowskiej o długości fali  $\lambda_{Co} = 0,17902$  nm. Wykres rentgenowskiej analizy jakościowej próbek przedstawia rysunek 1. Parametry pracy dyfraktometru były następujące: napięcie zasilające 30-40 kV, natężenie prądu 30-40 mA, krok pomiarowy 0,2°, czas zliczania impulsów 10 s.

# **B-83**



Rys. 1. Dyfraktogram próbki Ti6Al4V z powłoką HA+ZrO<sub>2</sub>.

Przeprowadzona rentgenowska analiza jakościowa i fazowa ujawniła, że powłoka 60% HA + 40% ZrO<sub>2</sub> zawiera fazę HA o wzorze  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  hydroksyapatyt, krystalizującą w układzie heksagonalnym o parametrach komórki: a=b=0,9418 nm, c=0,6884 nm oraz fazę ZrO<sub>2</sub> krystalizującą w układzie tetragonalnym o parametrach komórki: a=b=0,3640 nm, c=0,5270 nm. Rentgenowska analiza jakościowa nie wykazała efektów dekompozycji proszku hydroksyapatytu.

- [1] J. Łaskawiec, R. Michalik, Zagadnienia teoretyczne i aplikacyjne w implantach, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002r.
- [2] J. Marciniak, Biomateriały, Gliwice, Wydanie Politechniki Śląskiej, 2002r.
- [3] A. Dudek, Kształtowanie własności użytkowych biomateriałów metalicznych i ceramicznych, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2010r.
- [4] S. Błażewicz, L. Stoch, Biocybernetyka i inżynieria biomedyczna, tom 4 Biomateriały, Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa 2003r.
# ANALIZA RENTGENOWSKA SPIEKÓW METALICZNO -DIAMENTOWYCH STOSOWANYCH DO CIĘCIA BETONU

## <u>Bogusława Włodarczyk</u><sup>1</sup>, Monika Gwoździk<sup>1</sup>, Zygmunt Nitkiewicz<sup>1</sup>, Grzegorz Walczak<sup>2</sup>, Józef Żmudzki<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Instytut Inżynierii Materiałowej, Al. Armii Krajowej 19, 42 – 200 Częstochowa <sup>2</sup>Poldiam Józef Żmudzki, ul. Marianki 27, 41 – 300 Dąbrowa Górnicza

Spieki metaliczno – diamentowej stanowią grupę spiekanych tworzyw narzędziowych przeznaczonych na elementy narzędzi tnących, wiertniczych oraz szlifierskich. Ze względu na dużą twardość i odporność na zużycie oraz stosunkowo dobrą ciągliwość, zapewnioną przez metaliczną osnowę, stosowane są do obróbki materiałów twardych oraz trudno obrabialnych. Osnową spieków w zależności od wymagań dotyczących twardości, odporności na zużycie ścierne i ciągliwości są: stopy żelaza w tym stale nierdzewne, stopy miedzi, stopy metali wysokotopliwych oraz cermetale WC – Co, WC – Ni, WC – TiC – Co.

Wielkość cząstek diamentu stosowanych do wytwarzania spieków metaliczno – diamentowych wynosi: 0,15 - 0,50 mm w narzędziach do obróbki zgrubnej oraz 0,05 - 0,15 w narzędziach do obróbki dokładnej.

Spieki metaliczno – diamentowe wytwarzane są najczęściej w procesie prasowania i spiekania mieszaniny proszku osnowy metalicznej oraz diamentu, nasycania porowatych spieków metaliczno – diamentowych metalem osnowy, prasowania na gorąco mieszaniny proszku osnowy metalicznej i diamentu.

Badanym materiałem były spieki metaliczno - diamentowe, stosowane do cięcia betonu. Analizę składu chemicznego spieków przeprowadzono na mikroskopie elektronowym skaningowym (SEM) JSM 5400 firmy JEOL współpracującym z mikroanalizatorem rentgenowskim typu EDS. Badanie to przeprowadzono na powierzchniach spieków metaliczno- diamentowych.

Rentgenowska analiza fazowa wykonana na dyfraktometrze rentgenowskim SEIFRET 3003T/T przy użyciu lampy kobaltowej o długości fali  $\lambda = 1,79$  Å. Parametry pracy urządzenia były następujące: napięcie zasilające 30 kV, natężenie prądu 40 mA, zakres kątów  $2\theta = 20 \div 120^{\circ}$ , krok kątowy  $0,2^{\circ}$ . W celu uzyskania identyfikacji faz wykorzystano program komputerowy oraz bazę danych krystalograficznych DHN/PDS.

- [1] Nitkiewicz Z., Świerzy M.: Kompozyty, R 2, nr 4, 233 237, 2002.
- [2] Toenschoff H. K., Asche J., Wear of metal bond diamond tools in the machining of stone, Industial Diamond Review 1997,1.
- [3] Włodarczyk B., Nitkiewicz Z.,: XIII International Scientific Conference New technologies and achievements in metallurgy and materials engineering, wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2012, s.724 – 727.

# **CRYSTLAB: SIMPLE CRYSTAL MEASUREMENT DATABASE**

### Marcin Kowiel

Department of Organic Chemistry, Poznan University of Medical Sciences, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland. e-mail: mkowiel@ump.edu.pl

CrystLab is a simple web application that provides a database system, which can be used by small crystallographic laboratories. It is possible to store, update and search sample information (sample names, chemical formulas, owner names, 2d structures), crystallisation data (solvents, crystallisation dates, solvent ratios, notes) and x-ray experiment data (unit cells, temperature, crystal sizes, final R-factors, hkl files, cif files, ins files).

The CrystLab application is written in the Python programming language [1] and uses the Web2py web framework [2]. Python is a popular, dynamic, object oriented scripting language. The 2d structure is stored in SMILE format and is rendered by the RDKit [3] library. Web2py is a modern, portable, Python-based web framework. It provides a standalone web server, but can be used also with popular web server applications like Apache [4]. The framework implements a database abstraction layer (DAL) and can be connected to, for example, SQLite, PostgreSQL, MySQL, Oracle, MSSQL, IBM DB2 databases. Moreover, the database tables' logic can be extended easily without knowledge of the SQL language. By default CrystLab uses a SQLite [5] database.

CrystLab requires user login to protect against unauthorised data modification. The user registration has to be approved by an administrator. The data can backed up to a csv file.

Cı	rystLab	Welcome Marcin	Welcome Marcin -									
View All												
sample internal_name contains benzene Search Clear												
sample.	id					•		Add				
Add Sample												
Internal Name	External Name	Done	Chemical Formula	Receive Date	Owner Name	Laboratory	Responsible Person	Smile	Notes	Id		
Benzene	Benzene		C6 H6	2013-05-30	Local	CrystLab	Crystallographer		toxic	Edit		
										Delete		
										Add Crystallisation		

<0>

Figure. 1. CrystLab user interface.

CrystLab is an open source application and is released under the Python Software Foundation License. The application can be downloaded from the web page: www.cryst.ump.edu.pl.

#### Literature

- [1] Python Programming Language, http://www.python.org/ (2013).
- [2] RDKit: Cheminformatics and Machine Learning Software, http://www.rdkit.org/ (2013).
- [3] Web2py<sup>TM</sup> Web Framework, *http://www.web2py.com/* (2013).
- [4] Apache Http Server Project, http://httpd.apache.org/ (2013).
- [5] SQLite: SQL database engine, http://www.sqlite.org/ (2013).

# CONNECTORS ON THE EXPLOSIVE WELDING PROCESS STEEL – COPPER – ALUMINUM – CHARACTERISTICS OF THE SELECTION OF MATERIALS

#### Kamila Zdrodowska

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

The paper presents an analysis of the connectors on the explosive welding process. Purpose of the work is to characterize some connectors after the explosive welding process, and analysis of selection of material. The choice of material is crucial to the quality and durability of the connection. The study used a steel connector plate - copper – aluminium, made by explosive welding process, the optimization of process parameters.

Explosive welding is a method of combining materials, this method is one of the most efficient and cheapest. The resulting connection is usually permanent but with different physicochemical properties. Explosive welding process is combining the materials with the use of energy which is caused by explosion of explosives. The method is characterized by high efficiency, nonetheless is not popular. It is connected with the danger of the use of explosives. Research on the explosive welding process, using explosives, led to the identification of several requirements, which should be characterized by substances: maintain the stability of the detonation, detonation velocity, maintenance of properties for a long time, safety during transport, storage and use without the need for funding. During numerous experiments identified, welding that is most suitable mixture, but not clear explosives. Frequently used are mixtures of, TNT and ammonium nitrate  $[1\div7]$ .

#### References

- [1] Walczak W., Zgrzewanie wybuchowe metali, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 1989.
- [2] Dyja H. Maranda A., Trębiński R., Technologie wybuchowe w inżynierii materiałowej, Wydawnictwo Wydziału Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2001.
- [3] Zdrodowska K., Zińczuk., Zgrzewanie wybuchowe charakterystyka, XXXVI Międzynarodowa Studencka Konferencja Naukowa, Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Procesowej Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Materiały Konferencyjne 2012, s83-88.
- [4] Dyja H., Maranda A., Nowaczewski J., *Amonalne tanie i bezpieczne materiały wybuchowe w wysokoenergetycznej obróbce metali*, Inżynieria Materiałowa, Nr 5, 2002, s.589 592.
- [5] Walczak W., Zgrzewanie wybuchowe metali stan obecny i perspektywy badań zastosowań krajowych, Biuletyn Instytutu Spawalnictwa, Nr 5, 2001, s. 48 51.
- [6] Maranda A., Metody badań wrażliwości materiałów wybuchowych na bodźce zewnętrzne w aspekcie przepisów ADR oraz norm polskich i europejskich, Górnictwo i Geoinżynieria, R 28, Zeszyt 3/1, 2004
- [7] Waszkiewicz I., Materiały Wybuchowe, Konferencja Międzynarodowa, Przemysł Chemiczny, IPO 2004, T.83, Nr 9, s 454.

# RENTGENOWSKA METODA BADANIA STRUKTURY MATERIAŁÓW AMORFICZNYCH I NANOKRYSTALICZNYCH

### Małgorzata Karolus

### Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów

W prezentowanej pracy zaproponowano wykorzystanie powszechnie stosowanej aparatury rentgenowskiej i znanych procedur obliczeniowych do opracowania procedury, nazywanej dalej "metodą łączoną", pozwalającej na analizę zmian strukturalnych w materiałach o niskim stopniu uporządkowania. Najogólniej, polega ona na połączeniu znanych i dotychczas stosowanych metod analizy dyfuzyjnego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego za pomocą funkcji RDF i PDF z analizą Rietvelda. Przyjęto założenie, iż model budowy hipotetycznej struktury zakłada występowanie skupisk atomów (klastrów) o rozmiarach rzędu kilku (kilkunastu) komórek elementarnych oraz uwzględniono w analizie możliwość istnienia modeli wielofazowych. Dzięki takiemu podejściu można ostatecznie wyznaczać nie tylko hipotetyczne "komórki elementarne", położenia atomów w określonych węzłach (POP), wielkości "krystalitów", ale również objętościowy udział analizowanych modeli w materiale.

Do zaprezentowania możliwości "metody łączonej" przeprowadzano szereg badań na różnego typu materiałach, testy różnych modeli "struktur" i różne ich kombinacje, określano zmiany rozmiarów "komórek elementarnych" i "wielkości krystalitów" *etc.* W niniejszej pracy pokazano część wyników otrzymanych dla materiałów charakteryzujących się dyfuzyjnym rozpraszaniem promieni rentgenowskich otrzymanych: metodą *melt-spinning* (Fe-B-Nb), gradientowych warstw osadzanych magnetronowo (Si-N) i warstw osadzanych elektrolitycznie (Ni-Mo).

Badania magnetycznych stopów typu Fe-B-X, wykazujących dyfuzyjny charakter rozpraszania promieniowania rentgenowskiego, za pomocą "metody łączonej" pozwoliły na opisanie modelu ich struktury i wykazanie istnienia obszarów, w których stopień uporządkowania zmienia się w zależności od temperatury wyżarzania i zmianą właściwości magnetycznych. Przyjęcie dwufazowego modelu budowy pozwoliło na oddzielną analizę zmian modeli hipotetycznych "komórek elementarnych" w zależności od temperatury wyżarzania stopów, tj.: zmian "stałej sieciowej", "wielkości krystalitów"/klastrów, udziału objętościowego obszarów uporządkowania reprezentowanych przez te modele.

Analiza wykazała istnienie korelacji zmian parametrów strukturalnych zachodzących w obszarze relaksacji fazy amorficznej ze zmianą właściwości magnetycznych. Dotychczas praktycznie nie ma bezpośrednich metod eksperymentalnych pozwalających na analizę strukturalną zrelaksowanej fazv amorficznej odpowiedzialnej za poprawę miękkich właściwości magnetycznych stopów. Wyznaczone "metodą łączoną" zmiany zachodzące w stopach w obszarze relaksacji fazy amorficznej, takich wielkości jak rozmiar "krystalitów"/klastrów roztworu stałego typu: Fea(Nb,B) pokazały, że ich wielkości są w obszarze zrelaksowanej fazy amorficznej zbliżone do wielkości ferromagnetycznych ziaren odpowiedzialnych za poprawę właściwości magnetycznych stopów. Tworząca się w materiale zrelaksowana faza amorficzna jest pośrednim etapem pomiędzy wyjściową fazą amorficzną a fazą nanokrystaliczną, którą można zdefiniować jako obszary o lokalnym uporządkowaniu magnetycznym i strukturalnym (różnym od nanostruktury) poprzez określenie wielkości tych "krystalitów"/klastrów. Potwierdzono, że rosnące - w wyniku wyżarzania - uporządkowanie w stopach prowadzi do utworzenia zrelaksowanej fazy amorficznej, co znacząco polepsza miękkie właściwości magnetyczne stopów.

Istotnym aspektem prowadzonych badań jest również możliwość wykorzystania analizy funkcji PDF i "metody łączonej" do opracowania obrazów dyfuzyjnego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego otrzymanych za pomocą techniki pomiarowej SKP. Pozwala to na określenie zmian w budowie materiałów gradientowych, wykazujących zarówno uporządkowanie krystaliczne, jak i amorficzne. Stwierdzono, że wykorzystując "metodę łączoną", można opracować model budowy materiałów w zakresie obszarów charakteryzujących się dyfuzyjnym charakterem rozpraszania promieniowania rentgenowskiego, co w połączeniu z modelem budowy w zakresie istnienia faz krystalicznych daje pełniejszą informację o budowie materiałów gradientowych. W przyszłości otwiera to możliwości analizy budowy materiałów cienkowarstwowych charakteryzujących się dyfuzyjnym obrazem rozpraszania promieniowania rentgenowskiego.

Weryfikację metody przeprowadzono za pomocą porównania wartości stałych sieciowych i wielkości krystalitów nanokrystalicznego nieuporządkowanego roztworu stałego Ni(Mo) otrzymanych "metodą łączoną" i metodami klasycznymi. Analiza pokazała, że różnice wyznaczonych parametrów mieszczą się w zakresie błędów dotychczas stosowanych metod badania materiałów krystalicznych.

#### Literatura

 M. Karolus – Rentgenowska metoda badania struktury materiałów amorficznych i nanokrystalicznych – Prace Uniwersytetu Śląskiego (ISBN 978-83-60743-47-8), Katowice 2011.

# ANALIZA SKŁADU FAZOWEGO OSADÓW POWSTAŁYCH NA STALI KOTŁOWEJ K18 W WYNIKU WSPÓŁSPALANIA BIOMASY Z WĘGLEM

### Michał Opydo, Agata Dudek, Justyna Klimas

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Instytut Inżynierii Materiałowej, Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa,

Wytwarzana w Polsce energia elektryczna w ponad 90% pochodzi ze spalanych w elektrowniach paliw konwencjonalnych takich jak węgiel kamienny oraz węgiel brunatny. Zasoby węgla od dziesięcioleci stanowią o fundamentach polskiej energetyki nie tylko ze względu na ich dostępność, ale także koszt ich wydobycia. Mimo tego, iż ostatnimi czasy obserwujemy szybki rozwój inwestycji związanych z tzw. czystymi technologiami, to podstawowym źródłem energii w Polsce w dalszym ciągu pozostanie węgiel [1].

Zmiany w sektorze energetycznym wpisują się w ogólne tendencje zachodzące w Unii Europejskiej, która w trosce o środowisko naturalne podjęła stanowcze kroki i doprowadziła do uchwalenia szeregu dokumentów prawnych. Najważniejszym celem polityki energetyczno-klimatycznej jest ograniczenie emisji CO<sub>2</sub>, czego można dokonać poprzez:

- wzrost sprawności wytwarzania energii;
- usuwanie/magazynowanie dwutlenku węgla z procesu technologicznego;
- optymalny dobór paliwa.

Priorytetem w perspektywie 2020 roku jest obniżenie emisji dwutlenku węgla o 20% w stosunku do 1990 roku [1÷4].

W związku z powyższym coraz popularniejsze stają się technologie bazujące na odnawialnych źródłach energii (OZE). Technologie te opierają się na wykorzystaniu m. in.: energii wiatru, energii odpadów, ogniw paliwowych, systemów fotowoltaicznych, a także źródeł geotermalnych czy biomasy [5]. Niemniej jednak stosowanie tej ostatniej niesie za sobą także pewne problemy sygnalizowane przez branżę. Biomasa różni się od paliw konwencjonalnych m. in. składem chemicznym czy zawartością wilgoci, co prowadzi do przyspieszonej degradacji metalicznych elementów konstrukcyjnych kotła energetycznego.

Przedmiotem badań była analiza składu fazowego osadów powstałych na powierzchni stali kotłowej K18, którą poddano ekspozycji w spalinach, powstałych w wyniku współspalania węgla i biomasy. Proporcje mieszanki paliwa kształtowały się następująco: węgiel – 80%, zrębki leśne – 10%, pelet słonecznika – 10%. Czas ekspozycji wynosił 12 godzin, temperatura na 850°C.

Celem określenia składu fazowego powstałych osadów, próbki zostały poddane rentgenowskiej analizie jakościowej. Badanie przeprowadzono przy pomocy dyfraktometru Seifert 3003 T-T, wykorzystującego lampę kobaltową o długości fali promieniowania równej 1,7902 Å, prąd żarzenia 40 mA, napięcie 30 kV. Badanie przeprowadzono w zakresie kątów dyfrakcji od 20 do 80 stopni. Uzyskany skład fazowy zaprezentowano na rys. 1.

# **B-88**



Rys. 1. Dyfraktogram osadów powstałych na powierzchni stali K18

Przeprowadzona analiza jakościowa pozwoliła na ujawnienie w osadach następujących związków: tlenki żelaza (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), związki wapnia (CaO<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) tlenek krzemu SiO<sub>2</sub>, siarczek żelaza FeS, tlenek tytanu Ti<sub>6</sub>O<sub>11</sub> oraz związków złożonych – KNaCO<sub>3</sub> i Mg(OH)Cl. Badania wykazały tym samym, iż współspalaniu biomasy towarzyszą agresywne spaliny, które prowadzą do powstania na elementach metalicznych osadów, zawierających składniki agresywne (takie jak chlor i siarka), które szczególnie niekorzystnie wpływają na czas bezawaryjnej eksploatacji kotłów energetycznych.

Autor (Michał Opydo) jest Stypendystą projektu "DoktoRIS – Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska" współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

- [1] A. Hernas, T. Wala, M. Staszewski, *Charakterystyka i dobór stali na przegrzewacze o nadkrytycznych parametrach pary*, Inżynieria Materiałowa, 3 (2009) 143.
- [2] P. Olszowiec, Ograniczenie emisji dwutlenku węgla w elektrowniach, Energetyka, 1 (2006), 60.
- [3] T. Chmielniak, H. Łukowicz, A. Kochaniewicz, M. Mrocz, *Nadkrytyczne bloki węglowe. Kierunki poprawy sprawności ograniczenia emisji CO*<sub>2</sub>, Energetyka, 2-3 (2011) 84.
- [4] J. Malko, Energetyka europejska 2020 i dalej, Energetyka, 5 (2010) 263.
- [5] R. Kozłowski, *Materiałoznawstwo w energetyce XXI wieku*, Hutnik Wiadomości Hutnicze, 7-8 (2004) 297.

### WARUNKI TRANSFORMACJI FAZOWEJ ANATAZ→RUTYL

### Witold Mielcarek, Krystyna Prociów, Joanna Warycha

Instytut Elektrotechniki, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 50-369 Wrocław, Polska

Tytan w związkach z tlenem tworzy wiązania jonowe i chociaż może tworzyć związki jonowe na niższych stopniach utlenienia to najczęściej występuje w postaci TiO<sub>2</sub> o koordynacji ośmiościennej. Jest to najwyższy stopień utlenienia Ti, który pod ciśnieniem atmosferycznym tworzy trzy trwałe odmiany polimorficzne: rutyl, anataz i brukit – wszystkie występujące w postaci minerałów. Transformacja anatazu do rutylu uwarunkowana jest wieloma czynnikami takimi jak temperatura, czystość komponentów, tekstura czy wielkość ziaren. W zależności od wielkości ziaren TiO<sub>2</sub> transformacja anatazu następuje w kierunku rutylu bądź brukitu. Biorąc pod uwagę, że na kierunek przemiany polimorficznej tlenku tytanu znaczący wpływ ma morfologia ziaren, w pracy, do wytworzenia dwutlenku tytanu wykorzystano metodę Spray Pirolizy (SP). Jako prekursoremTiO<sub>2</sub> zastosowano wodny mleczan tytanu.

Metoda SP wymaga stosowania prekursorów związków w postaci roztworów. Jednak w trakcie spray pirolizy nie podlegają one procesom strącania ale rozpyleniu (atomizacji) na drobne lotne cząsteczki o mikronowych rozmiarach. Cząstki te podlegają suszeniu oraz wygrzewaniu w przelotowym piecu, w wyniku czego następuje odparowanie rozpuszczalnika i rozkład prekursora oraz synteza nowego związku. Ponieważ przemiany te zachodzą w obrębie pojedynczych kropli, powstałe ziarna substancji stałej są odpowiednio małe i przy tym odporne na działanie wysokiej temperatury (nie topią się ani nie ulęgają innym deformacjom) i aglomerację. Zasadniczym problemem było uzyskanie odpowiednio stężonych roztworów mleczanu umożliwiających, z jednej strony wydajne prowadzenie procesu, z drugiej zaś uzyskanie materiału o możliwie małym uziarnieniu. Do syntezy tlenku tytanu metodą SP zaprojektowano i wytworzono eksperymentalną aparaturę przedstawioną na rys. 1



Rys. 1. Schemat wykonanej instalacji SP.

Podstawowymi elementami tej instalacji są: dezitergrator B, piec C i elektrofiltr D. W komorze pieca wykonanej z rury kwarcowej zachodzi proces suszenia, pirolizy oraz spiekania ziaren proszku. Powstałe ziarna wyłapywane są przez elektrofiltr D. Elektrofiltr jest zasilany regulowanym źródłem wysokiego napięcia stałego -G. Elektroda napięciowa ma potencjał ujemny.

Elementem grzejnym jest jednoczłonowy piec rurowy. Piec zasilany jest przez mikroprocesorowy regulator temperatury F. Z kompresora A do nebulizatora B podawane jest sprężone powietrze. Wytworzony w nebulizatorze aerozol podawany jest do wlotu kwarcowej rury pieca Uzupełnieniem instalacji jest filtr wodny E, służący do wyłapywania ziaren przelatujących poprzez elektrofiltr oraz par związków powstałych

w procesie pirolizy. Zastosowany nebulizator M90 pozwala uzyskać krople rzędu 10 µm przy wydajności 0,3 ml/min.

Stosując przedstawioną powyżej instalację SP wykonano prekursor  $TiO_2$  ktory stanowiło częściowo rozłożony (w 600°C) mleczan tytanu posiadający jednak ustaloną mikrostrukturę złożoną z około 100 µm wielkości aglomeratów sferycznych, pustych wewnątrz ziaren.

### WYNIKI

Celem ustalenia warunków transformacji fazy anatazu do rutylu, otrzymany w wyniku procesu S P dwutlenek tytanu był wygrzewany kolejno w temperaturach 633°C, 699 °C, 766°C, 799 °C i 833°C. Otrzymany w ten sposób TiO<sub>2</sub> poddano badaniom mikrostruktury na mikroskopie SEM oraz badaniom składu fazowego na dyfraktometrze proszkowym XRD. Wyniki przedstawiono na rysunkach poniżej.



Rys. 2. Zdjęcie SEM mikrostruktury TiO<sub>2</sub> wygrzewanego w 799°C.



Rys. 3.a/ Dyfraktogam próbki TiO2 wygrzewanej w 833 °C b/ Relacje ilościowe odmian polimorficznych TiO<sub>2</sub> w funkcji temperatury.

Badania rentgenowskie otrzymanych próbek wykonane na dyfraktometrze proszkowym XRD wykazują, że przemiana anatazu w rutyl następuje temperaturze około 800°C.

#### **WNIOSKI**

Metodą SP można otrzymać zaglomerowane ziarna TiO<sub>2</sub> o rozmiarach rzędu 100 µm składające się z mniejszych kilkunastomikronometrowych ziaren zawierających również ziarna o formie kulistych baniek. Formą niskotemperaturową jest anataz, który w wyniku podgrzewania w 800°C przechodzi w rutyl praktycznie bez zmiany morfologii.

# UPORZĄDKOWANIE DALEKIEGO ZASIĘGU W TLENKACH CYRKONOWO-GADOLINOWYCH

# <u>Ryszard Diduszko</u><sup>1,2</sup>, Urszula Brykała<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa <sup>2</sup>Instytut Tele- i Radiotechniczny, ul. Ratuszowa 11, 01-001 Warszawa

W ostatnich latach można zaobserwować wzrost zainteresowania tlenkami metali i lantanowców o ogólnej formule  $A_2B_2O_7$ . Struktura krystaliczna tego związku o uporządkowanych pozycjach A i B jest izostrukturalna z minerałem; pirochlorem (Na,Ca)(Nb,Ta)O<sub>6</sub>F/(OH) [1,2], natomiast przy mieszanych pozycjach A i B jest strukturalnie podobny do fluorytu. W zależności od typu pierwiastków A i B materiały te wykazują dużą rozpiętość właściwości fizycznych i chemicznych. Istnieje potencjalne zastosowanie w wielu dziedzinach techniki, np. jako katalizatory i stałe elektrolity, wysokotemperaturowe powłoki barierowe, sensory, a także jako składnik mieszanin z odpadami jądrowymi, ograniczające ich ruchliwość [3, 4].

Do ostatniego zastosowania, niezwykle ważnego dla ochrony środowiska, szczególnie nadaje się związek  $Zr_2Gd_2O_7$  o strukturze pirochloru, a więc wykazujący dalekie uporządkowanie. Pirochlor ten ma sieć regularną o grupie przestrzennej Fd3m (No. 227) i stałej sieci ok. a = 10.46 Å, natomiast struktura typu fluorytu ma dwukrotnie zredukowaną stałą sieci. Syntezy związku przeprowadzano w ITME, wychodząc z czystych tlenków ZrO<sub>2</sub> i Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w postaci nano- i mikroproszków. Stosowano wysokie temperaturzy i ciśnienia.

Uzyskano związek polikrystaliczny, jednofazowy, o różnym porządku obsadzeń pozycji A i B przez Zr i Gd. Aby ocenić stopień uporządkowania przeprowadzono symulacje dyfraktogramów proszkowych o różnych stosunkach obsadzeń pozycji A i B przez jony Zr/Gd; od 100%/0% (pełny porządek – pirochlor), do 50%/50% (pełny nieporządek – fluoryt). Stwierdzono, że dobrym parametrem do bezpośredniej oceny stopnia uporządkowania z dyfraktogramów proszkowych będzie stosunek linii: najsilniejszej nadstruktury *331* do najsilniejszej dyfraktogramu *222*.



- [1] S. Surble', S. Heathman, P.E. Raison, D. Bouexiere, K. Popa, R. Caciuffo, Phys. Chem. Miner., 37, 761 (2010)
- [2] B. P. Mandal, A.K. Tyag, I, Barc, Newsletter Issue 313 (2010)
- [3] Z.-G. Liu, J.-H. Ouyang, K.-N. Sun, Fuel Cells 11, 2, 153 (2011)
- [4] J. Wang, F. Zhang, J. Lian, R.C. Ewing, U. Becker, Acta Materialia 59, 1607 (2011)

# SKŁAD PIERWIASTKOWY I SKŁAD MINERALNY NOWEGO METEORYTU ZNALEZIONEGO W PÓŁNOCNEJ AFRYCE

## Marian Szurgot\*, Krzysztof Polański\*\* i Marcin Krystek\*\*\*

\*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, kpolansk@uni.lodz.pl \*\*\*Muzeum Geologiczne Wydziału Nauk Geograficznych Uniwersytetu Łódzkiego, Kopcińskiego 31, 90 142 Łódź, muzgeol@geo.uni.lodz.pl

Meteoryty to skały z kosmosu, cenny materiał naukowy. Materia meteorytów została utworzona w poczatkach formowania się Układu Słonecznego. Materia skał pozaziemskich zawiera zapis ewolucji naszego układu planetarnego. Analiza minerałów pozaziemskich: krystalicznych i amorficznych dostarcza wiedzy o historii, ewolucji oraz o przeobrażeniach materii Wszechświata. Meteoryty stanowią także wartościowy materiał kolekcjonerski. Wiele światowych muzeów szczyci się okazałymi "przybyszów z kosmosu". W kolekcji meteorytowej Muzeum kolekcjami Geologicznego Uniwersytetu Łódzkiego znajduje się zbiór nowych, pięknych i ciekawych okazów materii pozaziemskiej, także meteorytów polskich. Jednym z niedawno zakupionych meteorytów jest okaz znaleziony w ostatnich latach w północnej Afryce, dotąd nie sklasyfikowany i nie posiadający jeszcze oficjalnej nazwy. Masa główna meteorytu jest w posiadaniu Muzeum Geologicznego UŁ. Prawdopodobnie jest to jedyny okaz tego meteorytu na Ziemi. Celem niniejszej pracy jest prezentacja wstępnych wyników badań składu pierwiastkowego i składu mineralnego tego nowego Badania przeprowadzono wykorzystując analityczną meteorytu. mikroskopie elektronowa. Meteoryt został przez nas roboczo oznaczony jako M2.

Do określenia składu pierwiastkowego i mineralnego meteorytu zastosowano mikroanalizator rentgenowski EDX Link ISIS produkcji Oxford Instruments, a do badań mikrostruktury skaningowy mikroskop elektronowy Tescan VEGA 5135. Badania prowadzono na okazie meteorytu w postaci wypolerowanej płytki.

Badany meteoryt M2 pokazano na Rys. 1. Rysunek 2(a) prezentuje obraz mikrostruktury skały widzianej pod skaningowym mikroskopem elektronowym pod małym powiększeniem, a Rys. 2(b) pokazuje fragment skały widziany pod większym powiększeniem. Obrazy BSE pokazują rozkład przestrzenny minerałów. Ujawniają dominację minerałów krzemianowych: oliwinów i piroksenów (minerały szare) oraz obecność faz metalicznych: kamacytu (Fe,Ni; minerały jasne) i troilitu (FeS; minerały szare, jaśniejsze).

Analiza średniego składu pierwiastkowego M2 ujawniła, że głównymi pierwiastkami tworzącymi materię tego meteorytu są: O (51,63 % wag.), Fe (16,83 %), Si (13,08 %) oraz Mg (10,71 %), które obejmują 92,25 % całego składu mineralnego M2. Istotnymi składnikami meteorytu o wkładzie łącznym 7,75 % są: Ca (4,30 %), Al (1,14 % wag.), S (0,66 %), Na (0,43 %), Cr (0,26%), Ni (0,87%) i Mn (0,08 %). Stosunki atomowe wybranych pierwiastków wynoszą: Mg/Si = 0,95, Fe/Si = 0,65, Al/Si = 0,09, Ni/Si = 0,03, Ca/Si = 0,23, Ca/Al = 2,54. Ten skład i proporcje

pierwiastków Mg/Si, Fe/Si, Al/Si i Ni/Si są zbliżone do składu wcześniej badanych chondrytów, tj. meteorytów zawierających chondry. W meteorycie M2 stwierdzono wyraźnie wyższą zawartość wapnia, co zawyża stosunki atomowe Ca/Si oraz Ca/Al.



Rys. 1. Obraz optyczny meteorytu M2. Fazy metaliczne widać jako jasne plamki. Skala milimetrowa.



Rys. 2. Obrazy BSE meteorytu M2 uzyskane pod skaningowym mikroskopem elektronowym. Powiększenie: (a) 60x, (b) 200x.

W M2 stwierdzono powszechne występowanie globul i żyłek troilitowych oraz troilitowo-kamacytowych, tworzących najczęściej sieć oplatającą globule kamacytowe (Rys. 2). Obecność takich żyłek to informacja o szoku ciśnieniowym, tworzeniu wielu pęknięć i ich wypełnianiu niskotopliwymi minerałami: troilitem i kamacytem.

Oprócz krzemianów (oliwinów i piroksenów) oraz glinokrzemianów (plagioklazu), zidentyfikowano także trzy fazy metaliczne: i) kamacyt (Fe 93,8 % i Ni 6,2 % wag.) zajmujący około 10 % objętości okazu, ii) taenit oraz iii) troilit (1.8 % wag.)). Stwierdzono, że oliwiny w meteorycie M2 wykazują skład: Fo73Fa27, gdzie Fo oznacza forsteryt Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, a Fa to fajalit Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Średni skład plagioklazu to: Ab62An38, gdzie Ab to albit NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, a An to anortyt CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Ten skład skalenia jest bliski średniemu składowi skalenia Ab68An32 w chondrycie zwyczajnym Gold Basin [1].

Na obecnym etapie badań sądzimy, że M2 należy do chondrytów zwyczajnych, tj. do jednej z trzech klas chondrytów zwyczajnych: klasy H, L lub LL. Średni rozmiar kryształów kamacytu wynoszący około 0,20 mm świadczy o klasie H lub L meteorytu M2, a wysoka zawartość faz metalicznych świadczy o klasie H.

Meteoryt M2 to nowy ciekawy materiał pozaziemski. Jego badania są kontynuowane.

#### Literatura

[1] M. Szurgot, Abstract #5001. 76th Annual Meeting of the Meteoritical Society, Edmonton 2013.

# BADANIE SKŁADU PIERWIASTKOWEGO I MINERALNEGO NOWEGO METEORYTU NWA XXX ZA POMOCĄ ANALITYCZNEJ MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ

Marian Szurgot\*, Krzysztof Polański\*\* i Marcin Krystek\*\*\*

\*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, kpolansk@uni.lodz.pl
\*\*\*Muzeum Geologiczne Wydziału Nauk Geograficznych Uniwersytetu Łódzkiego, Kopcińskiego 31, 90 142 Łódź, muzgeol@geo.uni.lodz.pl

Zainteresowanie skałami pozaziemskimi ma oprócz naukowych, również ważne cele praktyczne. Ciała macierzyste meteorytów: planetoidy i planety to ważna baza surowcowa dla przyszłych pokoleń. Poznanie składu mineralnego meteorytów jest pierwszym krokiem do planowania misji kosmicznych dla pozyskania wielu ważnych i rzadkich surowców. W kolekcji meteorytowej Muzeum Geologicznego Uniwersytetu Łódzkiego znajduje się kilka nowych, nie sklasyfikowanych okazów materii pozaziemskiej. Jednym z nich jest nieduży fragment skały pozaziemskiej znaleziony ostatnio w północnej Afryce. To mały okaz, który należy do tzw. grochu pustynnego. Tak drobne fragmenty nie zawsze są poddawane szczegółowym badaniom mineralogicznym, chyba że należą do bardzo rzadkich, mało poznanych grup skał. Meteoryt ten ze względu na rejon jego znalezienia został przez nas oznaczony jako NWA XXX. Nadanie oficjalnej nazwy meteorytowi jest zastrzeżone dla Komitetu Nomenklaturowego przy Meteoritical Society, do którego przesyła się szczegółowe informacje o składzie mineralnym meteorytu, jego stopniu zszokowania i zwietrzenia oraz o czasie i lokalizacji spadku lub lokalizacji znaleziska. Dlatego badania nowo odkrytego meteorytu zaczynają się od analizy jego składu chemicznego. Celem niniejszej pracy jest prezentacja wstępnych wyników badań składu pierwiastkowego i składu mineralnego nowego meteorytu NWA XXX. Badania przeprowadzono wykorzystując analityczną mikroskopię elektronową.

Do określenia składu pierwiastkowego i mineralnego meteorytu zastosowano mikroanalizator rentgenowski EDX Link ISIS produkcji Oxford Instruments, a do badań mikrostruktury skaningowy mikroskop elektronowy Tescan VEGA 5135. Badania prowadzono na okazie meteorytu w postaci wypolerowanej płytki grubej. Rysunek 1(a) prezentuje obraz mikrostruktury całego okazu skały widzianej pod skaningowym mikroskopem elektronowym, a Rys. 1(b) pokazuje fragment skały widziany pod większym powiększeniem. Obrazy BSE pokazują rozkład przestrzenny minerałów. Ujawniają dominację minerałów krzemianowych, głównie piroksenów (minerały szare), obecność faz metalicznych: kamacytu (Fe,Ni; minerały jasne) i troilitu (FeS; minerały szare, jaśniejsze) oraz obecność jednej z faz węgla (minerały czarne).



Rys. 1. Obrazy BSE meteorytu NWAXXX uzyskane pod skaningowym mikroskopem elektronowym.

Analiza średniego składu pierwiastkowego NWA XXX ujawniła, że głównymi pierwiastkami tworzącymi materię tego meteorytu są: O (50,43 % wag.), Fe (17,13 %), Si (14,67 %) oraz Mg (11,19 %), które obejmują 93,42 % całego składu mineralnego NWA XXX. Istotnymi składnikami meteorytu o wkładzie łącznym 6,58 % są: Ca (1,65 %), Al (1,34 % wag.), S (1,66 %), Na (0,49 %), Cr (0,36%), Ni (0,96%) i Mn (0,12 %). Stosunki atomowe wybranych pierwiastków wynoszą: Mg/Si = 0,88, Fe/Si = 0,59, Al/Si = 0,095, Ni/Si = 0,031, Ca/Si = 0,079, Ca/Al = 0,83. Ten skład i proporcje pierwiastków są zbliżone do składu wcześniej badanych chondrytów, ale chondry w tym meteorycie, jeśli były kiedykolwiek obecne, teraz są już niewidoczne. NWA XXX może należeć do chondrytów węglistych lub do chondrytów zwyczajnych, ale jego chondry uległy zatarciu wskutek silnego metamorfizmu termicznego lub długotrwałego wietrzenia. W średnim składzie meteorytu NWA XXX stwierdzono wyższą zawartość tlenu, który jest związany chemicznie, m.in. w tlenkach żelazo-niklu powstałych po utlenieniu kamacytu.

W NWA XXX stwierdzono powszechne występowanie globul i żyłek troilitowych oraz troilitowo-kamacytowych (Rys. 1). Obecność takich żyłek to informacja o szoku ciśnieniowym, topnieniu niektórych minerałów i tworzeniu sieci pęknięć podczas przejścia fali uderzeniowej, następnie wypełnianiu powstałych szczelin troilitem i kamacytem. Taka sieć żyłek może wskazywać na znaczne przeobrażenia materii meteorytu podczas jego długiego przebywania i wietrzenia na Ziemi. Zaobserwowano, że sieć żyłek wykazuje preferowaną, jednokierunkową orientację przestrzenną.

Ustaliliśmy, że średni skład plagioklazu meteorytu NWA XXX to: Ab62An38, gdzie Ab to albit NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, a An to anortyt CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Taki skład skalenia jest bliski średniemu składowi skalenia w chondrytach węglistych: Ab64An33Or3 [1], gdzie Or to ortoklaz KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Spośród chondrytów zwyczajnych bliski skład skalenia wykazują chondryty klasy LL o średnim składzie Ab63An23Or14 [1], a także niektóre chondryty klasy L: Gold Basin (Ab68An32) [1] oraz Baszkówka (Ab66An30Or4) [1].

Prezentowane dane ujawniają obecność krzemianów magnezu, żelaza i wapnia, tj. piroksenów (Mg,Fe<sup>2+</sup>,Ca)<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]. Pirokseny wykazują skład: En68Fs29Wo3, gdzie En to enstatyt (Mg<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]), Fs to ferrosilit (Fe<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]), a Wo to wollastonit (Ca<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]). Ten skład dowodzi, że jest to piroksen rombowy, ortopiroksen. Nasze dane wskazują, że charakterystyczny dla skał pozaziemskich minerał troilit (FeS) stanowi 4,6 % wagi meteorytu, podobnie jak troilit w chondrytach CO, CV, H, L, LL oraz EL i EH.

#### Literatura

[1] M. Szurgot, Meteoritics & Planetary Science 48 (2013) Suppl., 5001.pdf.

# BADANIE MIKROSTRUKTURY METEORYTU NWA 4967 W PŁYTKACH CIENKICH

### **Marian Szurgot**

### Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej, Al. Politechniki 11, 90-924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl

NWA 4967 to nowy materiał pozaziemski, znaleziony w 2007 roku w północnozachodniej Afryce, w Algierii. Meteoryt ten w roku 2010 został przez Buncha i Wittkego sklasyfikowany jako średnio zszokowany chondryt węglisty CO3.2, o stosunkowo niskim stopniu zwietrzenia [1]. Badania składu pierwiastkowego, składu mineralnego i tekstury tego chondrytu za pomocą analitycznej mikroskopii elektronowej, także identyfikacja minerałów z wykorzystaniem spektroskopii Ramana potwierdziły jego przynależność do grupy CO3.2 [2,3].Celem niniejszej pracy jest prezentacja wyników badań mikrostruktury tego chondrytu, głównie jego chondr. Badania prowadzono wykorzystując mikroskopię optyczną i technikę płytek cienkich.

Technika płytek cienkich jest ważną metodą analizy petrograficznomineralogicznej skał i minerałów ziemskich i pozaziemskich. Przy stosowanych grubościach szlifów 0.03 mm wiele minerałów jest przezroczystych dla światła widzialnego, a ich fizyczne charakterystyki, takie jak barwa interferencyjna, dwójłomność, typ wygaszenia optycznego, morfologia kryształów, zbliźniaczenia i płaszczyzny łupliwości umożliwiają identyfikację składników skał pod mikroskopem polaryzacyjnym w świetle spolaryzowanym, przechodzącym i odbitym.



Rys. 1. Chondryt węglisty NWA 4967. (a) Widok płytki cienkiej meteorytu w świetle widzialnym, przechodzącym, (b) obraz mikrostruktury meteorytu uzyskany w świetle odbitym. Obrazy pokazują chondry i matriks. (a) Wymiary płytki meteorytu: 13 mm x 14 mm, (b) znacznik skali: 250 μm.

Rysunek 1(a) prezentuje obraz mikrostruktury całego okazu skały widzianej pod mikroskopem optycznym, w świetle przechodzącym, niespolaryzowanym, a Rys. 1(b) pokazuje fragment skały widziany w świetle odbitym pod większym powiększeniem. Obrazy pokazują chondry i otaczający je drobnokrystaliczny matriks, w którym wyróżnić można fazy metaliczne i inkluzje wysokotemperaturowe. Obrazy ujawniają dominację minerałów krzemianowych: oliwinów i piroksenów, obecność faz metalicznych: kamacytu (Fe,Ni) i troilitu (FeS) oraz inkluzje CAI. Obserwacje w świetle spolaryzowanym pod dużym powiększeniem ujawniły w meteorycie NWA 4967 występowanie różnych teksturalnych typów chondr: chondr oliwinowych belkowych (BO, Rys. 2a), oliwinowych porfirowych (PO, Rys. 2b), porfirowych piroksenowych (PP, Rys. 3a), piroksenowych radialnych (RP, Rys. 3b) oraz porfirowych oliwinowo-piroksenowych (POP, Rys. 3c). Zidentyfikowano kryształy oliwinu, kryształy ortopiroksenu o dużej zawartości enstatytu oraz kryształy piroksenu jednoskośnego (klinoenstatytu). Minerały te są głównymi składnikami chondrytów. Fazy metaliczne: kamacyt i troilit są czarne podczas obserwacji w świetle przechodzącym, ponieważ są nieprzezroczyste dla tego promieniowania, ale łatwo je można zidentyfikować w świetle odbitym.



Rys. 2. a) Chondra oliwinowa belkowa (BO), b) chondra porfirowa oliwinowa (PO) z otaczającym matriksem. Mikroskop polaryzacyjny, polaroidy skrzyżowane.



a)

Rys. 3. a) Chondra porfirowa piroksenowa (PP). b) Chondra piroksenowa radialna (RP), c) Chondra porfirowa oliwinowo-piroksenowa (POP) z globulami kamacytowymi. Mikroskop polaryzacyjny:
a) polaroidy skrzyżowane, b) i c) polaroidy równoległe. Dla ujawnienia faz metalicznych oprócz światła przechodzącego zastosowano także światło odbite.

Prezentowane obrazy ujawniają obecność i rozkład przestrzenny głównych minerałów tego chondrytu: oliwinów, piroksenów rombowych, piroksenów jednoskośnych, kamacytu, troilitu oraz minerałów tworzących inkluzje wysokotemperaturowe. Metoda płytek cienkich to ważne narzędzie badawcze, istotne uzupełnienie dla poprzednio stosowanych technik: analitycznej mikroskopii elektronowej i spektroskopii Ramana.

- [1] M. K. Weisberg et al., Meteoritical Bulletin 97 (2010); MAPS 45(3)(2010)449.
- [2] M. Szurgot, K. Polański, J.W. Kosiński, Acta Soc. Metheor. Polonorum 2 (2011) 147.
- [3] M. Szurgot, I. Tszydel, Acta Soc. Metheor. Polonorum 2 (2011) 158.

# SKŁAD PIERWIASTKOWY METEORYTU SOŁTMANY

### 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, kpolansk@uni.lodz.pl

Spadek meteorytu Sołtmany nastąpił 30 kwietnia 2011roku, we wsi Sołtmany nad Jeziorem Wydmińskim niedaleko Giżycka [1,2]. Meteoryt o masie około 1 kg uderzył w drewniany dach kryty eternitem i przebił go. Upadek i uderzenie w dach i beton spowodowały rozbicie meteorytu na kilka fragmentów. Meteoryt został poddany wszechstronnym badaniom, które pozwoliły na jego klasyfikację jako chondrytu zwyczajnego L6 o średnim stopniu zszokowania S2 [1]. Intensywne badania z wykorzystaniem najnowszych technik analitycznych tego ciekawego obiektu pozaziemskiego trwają nadal, obejmują także jego właściwości termofizyczne [3,4].

Celem niniejszej pracy jest prezentacja wyników badań składu pierwiastkowego wnętrza i skorupy obtopieniowej meteorytu Sołtmany, które uzyskano wykorzystując analityczną mikroskopię elektronową.

Do określenia składu pierwiastkowego i mineralnego meteorytu zastosowano mikroanalizator rentgenowski EDX Link ISIS produkcji Oxford Instruments, a do badań mikrostruktury skaningowy mikroskop elektronowy Tescan VEGA 5135. Badania prowadzono na okazie meteorytu w postaci płytki grubej ze skorupą obtopieniową.

Rysunek 1(a) prezentuje okaz skały, a rysunek 1 (b) obraz BSE skały widzianej pod skaningowym mikroskopem elektronowym. Obrazy pokazują rozkład przestrzenny minerałów. Ujawniają dominację minerałów krzemianowych: oliwinów i piroksenów (szare na obrazie BSE, jasne na obrazie optycznym), obecność faz metalicznych: kamacytu (FeNi, minerały jasne) i troilitu (FeS, minerały jasnoszare na obrazie BSE, złociste na obrazie optycznym) oraz chromitu (minerały czarne).



Rys. 1. Obraz optyczny i obraz BSE meteorytu Sołtmany. Skala milimetrowa.

Analiza średniego składu pierwiastkowego wnętrza Sołtmanów ujawniła, że głównymi pierwiastkami tworzącymi materię tego meteorytu są: O (47,36 % wag.), Fe (15,93 %), Si (16,85 %) oraz Mg (12,04 %), które obejmują 92,18 % całego składu mineralnego. Istotnymi składnikami meteorytu o wkładzie łącznym 7,82 % są: Ca (1,0 %), Al (2,28 % wag.), S (1,51 %), Na (1,19 %), Cr (0,61%), Ni (0,95%) i K (0,28 %). Stosunki atomowe wybranych pierwiastków wnętrza meteorytu wynoszą: Mg/Si = 0,82,

Fe/Si = 0,48, Al/Si = 0,14, Ni/Si = 0,03, Ca/Si = 0,04, Ca/Al = 0,29, Fe/Mg = 0,58. Ten skład i proporcje pierwiastków są zbliżone do składu wcześniej badanych chondrytów zwyczajnych grupy L, zgodnie z oficjalną klasyfikacją. Dla porównania chondryty L wykazują stosunki Mg/Si = 0,93, Fe/Si = 0,57 oraz Ca/Si = 0,046. Jak pokazuje Rys. 1 chondry w tym meteorycie są praktycznie niewidoczne, ponieważ zostały zatarte w procesie intensywnego metamorfizmu termicznego, co oznaczono cyfra 6.



Rys. 2. Obrazy: a) optyczny, b) SE prezentujące skorupę obtopieniową i wnętrze meteorytu. a) Widok od strony skorupy obtopieniowej, b) przekrój meteorytu ukazujący ciemną skorupę.

Rys. 2 prezentuje obrazy skorupy obtopieniowej meteorytu Sotmany. Analiza średniego składu pierwiastkowego skorupy obtopieniowej Sołtmanów ujawniła następujący skład pierwiastkowy: O (41,22 % wag.), Fe (16,05 %), Si (11,02 %) oraz Mg (7,39 %), Ca (1,79 %), Al (0,76 % wag.), S (0 %), Na (2,89 %), Cr (0,64 %), Ni (1,77%) i K (0,39 %), P (0,83 %), C (15,09 %), Mn (0,15 %). Stosunki atomowe wybranych pierwiastków skorupy meteorytu wynoszą: Mg/Si = 0,78, Fe/Si = 0,73, Al/Si = 0,07, Ni/Si = 0,08, Ca/Si = 0,11, Ca/Al = 1,6, Fe/Mg = 0,94. Dane te wskazują na silne zmiany składu meteorytu spowodowane procesami ablacyjnymi zachodzącymi w części zewnętrznej meteorytu podczas przelotu meteoroidu przez atmosferę ziemską. Ustaliliśmy, że średni skład plagioklazu wnętrza meteorytu Sołtmany to: Ab72An18Or10, gdzie Ab to albit NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, An to anortyt CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, a Or to ortoklaz KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Taki skład skalenia jest bliski średniemu składowi skalenia w chondrytach L: Ab75An15Or10 [5]. Nasze wyniki wskazują, że zeszklony lub krystaliczny skaleń skorupy obtopieniowej ma skład albitu.

Autorzy serdecznie dziękują Prof. Tadeuszowi Przylibskiemu za przekazanie okazu meteorytu Sołtmany do badań.

- [1] Ł. Karwowski, A.S. Pilski, T.A. Przylibski, J. Gattacceca, P. Rochette, K. Łuszczek, R. Kryza,
- B. Woźniak, M. Woźniak, Meteoritics & Planetary Sci. Suppl. 46 (2012) A5336
- [2] B. Woźniak, M. Woźniak, Acta Soc. Metheor. Polonorum 3 (2012) 140.
- [3] M. Szurgot, R, Wach, T.A. Przylibski, Meteorites, submitted.
- [4] R.A. Wach, A. Adamus, M. Szurgot, Abstract #5017. 76th Annual Meeting of the Meteoritical Society, Edmonton 2013.
- [5] M. Szurgot, Abstract #5001. 76th Annual Meeting of the Meteoritical Society, Edmonton 2013.

## CHEMICAL ELEMENTAL AND PHASE ANALYSIS OF SHALE BY EDS/SEM AND XRD METHODS

Jan Krason<sup>1</sup>, Witold Mielcarek<sup>2</sup>, <u>Andrzej Miecznikowski<sup>3</sup></u>, Włodzimierz Miśta<sup>4</sup>, Joanna Warycha<sup>2</sup>

 <sup>1</sup>Geoexplores, International Inc, 5777 East Evans Suite4 Denver Colorado 80333,USA
 <sup>2</sup>Electrotechnical Institute of Electrotechnology and Materials Science M. Sklodowska-Curie 55/61, 50-369 Wrocław, Poland
 <sup>3</sup>Wrocław University of Technology, Faculty of Chemistry, Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław, Poland, 67miecznjk@pwr.wroc.pl
 <sup>4</sup>Institute of Low Temperature and Structural Research, Polish Academy of Science, Okolna 2, 50-422 Wrocław, Poland

Shale is a rock of fine grained substances mainly composed clay minerals and other like quartz, calcite, marl, dolomite and organic matter. Clay minerals are bound with water. The pores in shale are from less than 2nm (micropores) to 50nm (macropores). The organic matter creategas methane and oil [1].



Fig.1. SEM image of shale at magnification of 500 times from shale well's depth 3535 m.

**B-95** 



Fig. 2. Chemical composition of sample surface from EDS emitted X-ray characteristic radiation, calculated with standards, a) surface, b) point 1, c) point 2.

Table. Results of elemental analysis.

Element	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%	Standard
	S	Surface	I	Point 1	I	Point 2	
C K	7.70	12.73	48.36	63.61	50.74	66.68	CCaCO <sub>3</sub>
O K	46.80	58.07					OSiO <sub>2</sub>
Na K	0.58	0.50	0.48	0.44	0.54	0.49	NaAlbite MgMgO AlAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiSiO <sub>2</sub> SFeS <sub>2</sub> KMAD-10 CaWollastonite TiTi FeFe PhPh F
Mg K	1.16	0.94	0.81	0.70	1.16	1.00	
Al K	6.29	4.62	7.52	5.86	8.19	6.38	
Si K	23.51	16.61	31.97	23.95	24.69	18.48	
S K	0.48	0.30			1.14	0.75	
ΚK	3.13	1.59	4.17	2.24	4.70	2.53	
Ca K	6.60	3.27	4.36	2.29	3.90	2.05	
Ti K	0.51	0.21	0.47	0.21	0.51	0.22	
Fe K	3.25	1.16	1.86	0.70	3.53	1.33	POPOF <sub>2</sub>
Pb M					0.91	0.09	
Totals	100.00		100.00		100.00		

#### **Experimentak and results**

The shales from Clorado USA with well's depths: 3215, 3535, 3612 meters and from surface Progowiec valley, Poland, were measured. The Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Scanning Electron Microscope EDS - SEM of VGA\SBH TESCAN, X-Ray Diffraction XRD with DRON2 samples were measured. Difractograms indicated such minerals as: quartz (ca. 50%), illite, kaolinite, montmorillonite, calcite, muscovite, smectite.

#### References

- [1] Surface Area and Pore-size Distribution in Clays and Shales, Utpalendu Kuila, Monika Prasad, Colorado School of Maines
- [2] Energy dispersive X-ray spectroscopy-Wikipedia
- [3] Introduction of Energy Dispersive X-Ray Fluorescence XRF An Analitical Perspective, Pete Palmer, Dept. of Chemistry, San Francisco State University

# WYZNACZANIE PROFILU NAPRĘŻEŃ W STALI METODĄ RENTGENOWSKĄ I ELEKTROPOLEROWANIEM

#### Michał Krzywiecki, Barbara Kucharska

#### Politechnika Częstochowska, ul. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

Naprężenia szczątkowe powstają w materiale podczas jego produkcji, w wykonanych z niego elementach poddanych obróbce cieplnej bądź mechanicznej oraz podczas eksploatacji tych elementów. Wielkość i rozłożenie naprężeń szczątkowych wpływa na czas eksploatacji danego detalu. Szczególne znaczenie mają naprężenia szczątkowe w warstwach przypowierzchniowych detali, które mogą być powodem powstawania pęknięć [1,2]. Istnieje wiele metod pomiaru naprężeń szczątkowych m. in. metoda nawiercania otworów, metoda rentgenowska, synchrotronowa, dyfrakcji neutronów, pomiaru krzywizny, magnetyczna, ultradźwiękowa oraz spektroskopia Ramana [3]. Rentgenowskie pomiary naprężeń szczątkowych polegające na wykorzystaniu sprężystych odkształceń materiału polikrystalicznego można wykonać posługując się metodą metoda sin2  $\Psi$  [4,5].

Materiałem użytym do badań była odporna na korozję stal chromowo-niklowa oznakowana w nomenklaturze AISI jako 310S, zawierająca 0,2% C, ok. 25% Cr i ok. 20% Ni. Do wyznaczenia profilu naprężeń pomiar rentgenowski skojarzono z metodą elektrolitycznego zdejmowania warstw w urządzeniu PoliMat 2 w roztworze na bazie kwasu nadchlorowego przy napięciu 32 V. Polerowanie takie w przeciwieństwie do szlifowania nie wprowadza dodatkowych naprężeń do materiału.

Rentgenowskie pomiary naprężeń zostały wykonane za pomocą dyfraktometru Seifert 3003TT ( $\lambda = 0,17902$  nm) na refleksie 311. Pomiar wykonano w kierunkach:  $\varphi = 0^{\circ}$ , 45° i 90° dla kątów  $\Psi$  w zakresie od  $-35^{\circ}$  do 35°. Wyznaczony profil naprężeń zilustrowano graficznie na rysunku 1 na

przykładzie pomiaru przy kącie  $\varphi = 90^{\circ}$ . Otrzymany profil naprężeń jest typowy dla stali austenitycznej. Do głębokości 15 µm występowały naprężenia ściskające, na głębokości 15÷37 µm naprężenia rozciągające, a po przekroczeniu 37 µm występowały ponownie naprężenia ściskające.

**Rys. 1.** Profil naprężeń w blasze walcowanej ze stali 310S w kierunku prostopadłym do kierunku walcowania.



- M. Jachimowicz, Metody pomiaru naprężeń szczątkowych, Metody i Urządzenia Pomiarowe, LXIII 7-8 (2004), 56-60
- [2] E. Drescher-Krasicka, Residual stress measurements in welded steel beam column connections by scanning acoustic microscopy, Journal OF Materials Science 34 (1999), 4173 4179

- [3] M. Farajian, Welding residual stress behavior under mechanical loading, Weld World (2013), 57:157-169
- [4] J. Samolczyk, H. Woźniak, Wyznaczenie naprężeń własnych metodą sin2Ψ w stemplach do wyciskania przeciwbieżnego wyrobów z cynku, Obróbka Plastyczna Metali t. XX nr 2 (2009), 37-48
- [5] B. Kucharska, The analysis of stress distribution based on measurements using two methods of X-RAY application, JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2007 ISSN 1097-0002, 182-187

SESJA NAUKOWA POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO PCS SCIENTIFIC SESSION

# ZNACZENIE MONOKRYSZTAŁÓW W RENTGENOWSKICH BADANIACH STRUKTURALNYCH

### **Joachim Kusz**

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

Każdy sobie zapewne uświadamia, jak ważna jest rola monokryształów we współczesnej technice, a szczególnie elektronice. Monokryształy są również bardzo pomocne w badaniach strukturalnych. Powszechnie wiadomo, że rentgenowskie badania strukturalne można prowadzić zarówno na monokryształach, jak i na polikryształach. W niektórych nawet przypadkach badania na polikryształach są wygodniejsze i szybsze. Ma to szczególnie znaczenie w przypadku, gdy trudno jest otrzymać monokryształy lub gdy podczas przejścia fazowego monokryształy silnie bliźniaczeją lub się rozpadają.

Trudno jednak sobie wyobrazić odkrycie kwasikryształów oraz faz niewspółmiernie modulowanych bez dysponowania odpowiednimi monokryształami. Wystarczy wspomnieć na jak duże trudności napotykali pionierzy tych odkryć pomimo, że badania prowadzili na monokryształach.

Inna dziedzina krystalografii, gdzie istotną rolę odgrywają dobrej jakości monokryształy, to badania realnej struktury krystalicznej na podstawie rozpraszania dyfuzyjnego. Podczas wystąpienia zostaną omówione przykłady badania rozpraszania dyfuzyjnego m. in. w związkach kompleksowych żelaza (II), w których występują przejścia spinowe (SCO) [1, 2].

Najnowsze monochromatory, które coraz częściej są używane do monochromatyzacji i ogniskowania promieniowania rentgenowskiego są przykładem tego, że krystalografia nie tylko chętnie korzysta z monokryształów jako obiektu swoich badań, ale również wymaga nowych, nie występujących w przyrodzie "monokryształów" ze zmieniającymi się odległościami międzypłaszczyznowymi. W wystąpieniu zostaną omówione badania laboratoryjne na tego typu monochomatorach [3].

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji nr DEC-2011/01/B/ST5/06311.

- [1] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, Angew. Chem. Int. Ed. 33 (1994) 2024
- [2] J. Kusz, M. Zubko, R. B. Neder, P. Gütlich, Acta Cryst. B68 (2012) 40
- [3] J. Kusz, H. Böhm, J. Apll. Cryst. 35 (2002) 8

# MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF (AlGaIn)N LASER STRUCTURES

# <u>Ewa Grzanka<sup>1,2</sup></u>, Robert Czernecki<sup>1,2</sup>, Szymon Grzanka<sup>1,2</sup>, Marcin Krysko<sup>1</sup>, Piotr Perlin<sup>1,2</sup>, Tadeusz Suski<sup>1</sup>, Michał Leszczyński<sup>1,2</sup>, Michał Boćkowski<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of High Pressure Physics, Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa <sup>2</sup>TopGaN, Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa

The nitride semiconductors AlN, GaN and InN are materials of great importance for use in light emitting devices and electronic devices [1-3]. They crystallize in the wurtzite structure with direct band gaps of 6.25 eV [1,4], 3.5 eV [1,4], and 0.7 eV [5], respectively. By forming ternary and quaternary alloys, e.g. of the form Al<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>1-x-y</sub>N, band gaps and hence the characteristic frequencies of the emitted light can be continuously varied from the deep ultraviolet to the far infrared [1,2]. In most of the optoelectronic devices such as light emitting diodes (LEDs) and laser diodes (LDs) operating in visible region, an active region consist of multiple quantum wells (MQWs) formed by InGaN alloy embedded between quantum barriers of GaN. Usually, the OWs and barriers with thicknesses of 2-5 nm and of 7-10 nm, respectively, are used. The precise control of the quantum well (QW) chemical composition is the key factor in the fabrication of most photonic devices. For the case of III-nitrides, this requires precise composition control of the ternary compounds, In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N and Al<sub>y</sub>Ga<sub>1-v</sub>N, by epitaxial growth techniques such as Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE) or Molecular Beam Epitaxy (MBE) [1] with the usual objective to achieve planar growth uniformity across the substrate. Moreover, quality of interfaces between QW and a barrier, determined by their sharpness is an additional factor determining usefulness of such quantum structures. Therefore, all epitaxial growth procedures try to avoid effects of inter-diffusion of cations between deposited nitride layers. The GaN doped with Mg (ptype material) or AlGaN growth on top of InGaN QWs are particularly difficult to grow. The MOW requires much lower growth temperatures with respect to efficient epitaxial deposition of GaN:Mg and/or AlGaN layers. It is also worth to mention about a possible influence of strain originating from lattice mismatch between adjacent layers on incorporation and homogeneity of indium into InGaN wells. InGaN with lattice constant larger than those of GaN and AlGaN remains under compressive strain during the growth of relatively thin InGaN layers. After overcoming the so called critical thickness the epi-layer relaxes incorporated strain by e.g., creation of misfit dislocation. It is likely that the local strain present in the InGaN layers is affected by In incorporation during a layer growth.

Therefore, it is of crucial importance to have sufficiently precise tools that can be used for determination of the QW chemical composition including its fluctuation in a particular QW and in the QWs sequence. Thus kind of mapping along the growth direction is highly desirable. Moreover an information concerning the structural quality of interfaces between QWs and barriers is also very important for optimization of nitride light emitting devices. Transmission Electron Microscopy with atomic resolution represents the best choice. However, preparation of samples for TEM measurements is a highly time consuming process and requires special care. X-ray diffraction can supply partial information since information about chemical composition and width of QW(s) and barriers is not independent.

In this work we demonstrate a successful combination of TEM, XRD and XPS method (equipped with in-depth analysis facility) to obtain in-depth information about structural parameters and chemical composition as well as their reproducibility in case of InGaN MQWs grown by MOVPE method. Selected samples were also analyzed using the AES (Auger Electron Spectroscopy) depth profile technique, with the purpose of the confirmation of the depth distribution of the QWs. Application of both XPS and AES methods for chemical characterization of the InGaN compounds were reported in Ref. [6].

#### References

- [1] S. Nakamura and SF.Chichibu, Intoduction to Nitride Semiconductor Blue Lasers and Light Emitting Diodes (2000).
- [2] H. Morkoc, Handbook of Nitride Semiconductors and Devices: Electronic and optical processes in nitride, Wiley-VCH (2008).
- [3] S.DenBaars, D.Feezell, R.Kelchner, S.Pimputkar, C-C.Pan, C-C.Yen, S.Tanaka, Y.Zhao, N. Pfaff, R.Farrell, M.Iza, S.Keller, U.Mishra, J.Speck, S.Nakamura, *Acta Meterialia* (2013) 61.
- [4] I.Vurgaftman, J. Meyer, J Appl Phys (2003) 3675.
- [5] J.Wu, W.Walukiewicz, K.Yu, J.Ager, E.Haller, H. Lu, W.Shaff, Y.Saito, Y.Nanishi, Appl Phys Lett (2002) 3967.
- [6] C.Magee, R.Honig, Surf Interface Anal, (1982) 4.

# OTRZYMYWANIE MONOKRYSZTAŁÓW ZWIĄZKÓW MIĘDZYMETALICZNYCH METODĄ KRYSTALIZACJI Z TOPNIKÓW METALICZNYCH

### Zbigniew Bukowski

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

Krystalizacja z wysokotemperaturowych roztworów metalicznych (topników) jest jedną z najbardziej efektywnych i najczęściej stosowanych metod otrzymywania monokryształów związków międzymetalicznych [1]. Metoda ta jest stosunkowo prosta, nie wymaga skomplikowanej i kosztownej aparatury, ale daje zadowalającej jakości monokryształy do wykorzystania w badaniach podstawowych.

Omówię fizykochemiczne podstawy krystalizacji faz topiących się zarówno kongruentnie jak i niekongruentnie oraz wykorzystanie znajomości diagramów fazowych do wyboru topnika i zaplanowania procesu wzrostu monokryształów.

Przedstawię praktyczne aspekty otrzymywania monokryształów z topników i sposoby ich separacji.

Zaprezentuję przegląd własnych prac nad otrzymywaniem monokryształów potrójnych międzymetalicznych związków uranu i lantanowców (La, Ce, Yb) z metalami przejściowymi (Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Ir, Pt, Ag, Au) i metaloidami (Ga, Ge, In, Sb) oraz nadprzewodzących pniktydków żelaza typu AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (A=Ca, Ba, Eu).



Fot. 1. Kryształy UIrGa<sub>5</sub> otrzymane z galu.



Fot. 2. Kryształy  $EuFe_2As_2$  wyhodowane z cyny.

### Literatura

[1] P. C. Canfield, Z. Fisk, Philos. Mag. B., 65 (1992) 1117.

# ŚWIAT ZA DIAMENTOWYMI OKNAMI: KRYSTALIZACJA W KOMORZE CIŚNIENIOWEJ

### Kamil F. Dziubek, Michał Kaźmierczak, Kinga Ostrowska i Andrzej Katrusiak

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań

Hodowla monokryształów ma olbrzymie znaczenie w przemyśle, krystalografii i chemii strukturalnej [1], [2]. To w ten sposób powstają między innymi wafle krzemowe używane do wytwarzania układów scalonych; metoda ta służy również do pozyskiwania kryształów substancji, w tym makrocząsteczek o znaczeniu biologicznym [3], będących obiektem rentgenowskiej analizy strukturalnej. Proces krystalizacji nie jest jednak rutynowo śledzony na bieżąco, zazwyczaj obserwuje się jego końcowy efekt.

Podczas otrzymywania monokryształów w warunkach wysokiego ciśnienia w komorze z kowadłami diamentowymi monitorowanie procesu krystalizacji jest niezbędne dla uzyskania monokryształu z tworzącej się początkowo polikrystalicznej masy. Obserwacja zjawisk zachodzących w niewielkiej objętości komory jest źródłem ważnych informacji na temat morfologii, struktury oraz mechanizmu wzrostu kryształów [4]. Ma też walory estetyczne, poznawcze oraz edukacyjne – niezaprzeczalne piękno i fascynacja zachodzącym zjawiskiem może zachęcić do głębszego zainteresowania się naukami przyrodniczymi (pokazy krystalizacji wysokociśnieniowej są wykonywane w japońskich szkołach średnich [5]).

W ramach prezentacji zademonstrujemy filmy ukazujące przebieg krystalizacji pod wysokim ciśnieniem (Rys. 1) oraz omówimy technikę realizacji tego procesu. Filmy zostały zarejestrowane podczas prowadzonych w naszej grupie badań wysokociśnieniowych struktur związków chemicznych.



Rys. 1. Otrzymywanie monokryształu wody w komorze ciśnieniowej (T = 298 K, p = 1 GPa).



- [1] J. Żmija, Otrzymywanie monokryształów. PWN, Warszawa, 1988.
- [2] H.-H. Tung, E. L. Paul, M. Midler, J. A. McCauley, *Crystallization of Organic Compounds. An Industrial Perspective*. Wiley, Hoboken NJ, 2009.
- [3] A. McPherson, *Crystallization of Biological Macromolecules*. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor NY, 1999.
- [4] T. Yagi, Nippon Kessho Seicho Gakkaishi (J. Jpn. Assoc. Cryst. Growth) 8 (1982) 166.
- [5] T. Tanaka, Koatsuryoku No Kagaku To Gijutsu (Rev. High Press. Sci. Technol.) 17 (2007) 245.

# ŁZY NATURALNE I SZTUCZNE – WYKORZYSTANIE TESTU KRYSTALIZACJI (FERNING TEST)

### <u>Anna E. Kozioł</u>, Barbara Mirosław, Anna Lubecka, Anna Woźniak<sup>a</sup>, Robert Rejdak<sup>a</sup>

Zakład Krystalografii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, 20–031 Lublin <sup>a</sup>Klinika Okulistyki Ogólnej, Uniwersytet Medyczny, 20-059 Lublin

Test krystalizacji (*ang. ferning test*) jest wykorzystywany w medycynie do diagnozy nieprawidłowości m.in. w wydzielaniu filmu łzowego, płodności, chorób układu moczowego i wielu innych [1-2]. Jego angielska nazwa pochodzi od kształtu kryształów chlorku sodu tworzących się podczas swobodnej krystalizacji płynów ustrojowych – takich jak łzy, ślina, czy mocz – na płaskiej powierzchni w formie dendrytów przypominających kwiat paproci. Są one wynikiem wzrostu kryształów NaCl na włóknach mucyn obecnych w tych płynach.

W krajach rozwiniętych coraz częstszym problemem są schorzenia oczu wywołane niedostatecznym wydzielaniem łez lub nadmiernym parowaniem filmu łzowego, tzw. zespół suchego oka. Wiele koncernów farmaceutycznych ma w swojej ofercie roztwory "sztucznych łez" o różnych składach chemiczych, mające na celu poprawienie nawilżenia gałki ocznej. Istnieje kilka generacji takich produktów. Celem przeprowadzonych badań było sprawdzenie jak zachowują się one w teście krystalizacji oraz porównanie ich cech morfologicznych.



Rys. 1. Wyniki testu krystalizacji dla próbek a) łez naturalnych; b) wybranych preparatów sztucznych łez.

- [1] K. F. Tabbara, M. Okumoto, *Ophthalmology* 89 (1982) 712.
- [2] M. Rolando, Chibret Int. J. Ophthalmol 2 (1984) 32.

# RENTGENOWSKA TOPOGRAFIA DYFRAKCYJNA – BADANIA MONOKRYSZTAŁÓW OTRZYMYWANYCH METODĄ CZOCHRALSKIEGO

### Maria Lefeld-Sosnowska

Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Warszawski, Hoża 69, 00-681 Warszawa

Monokryształy otrzymywane metodą Czochralskiego stosowane w elektronice powinny odznaczać się bardzo dobrą strukturą bez defektów sieci krystalicznej. Ten fakt stymulował rozwój metod diagnostycznych, m. in. dyfrakcyjnych metod rentgenowskich, pozwalających na wykrywanie i charakteryzację defektów sieci krystalicznej.

W pracy omówione zostaną podstawy metod rentgenowskiej dyfrakcyjnej topografii Langa – przekrojowej i projekcyjnej - oraz ich zastosowanie do badania defektów sieci krystalicznej. Ze względu na bardzo małą szerokość kątową (rzędu sekund) Braggowskiego maksimum dyfrakcyjnego (dla idealnego monokryształu i dla wiązki równoległej), natężenie wiązki ugiętej ulega zmianie w obszarze zdeformowanej sieci kryształu w miejscu występowania defektu. Rejestrując natężenie wiązki ugiętej w funkcji położenia w krysztale, otrzymujemy topogram dyfrakcyjny.

W topografii projekcyjnej stosuje się mechanizm translacji kryształu (razem z kliszą) w stosunku do wiązki ograniczonej szczeliną. Otrzymuje się w ten sposób odwzorowanie całej objętości kryształu (topografia transmisyjna) lub jego warstwy przypowierzchniowej (topografia odbiciowa). Ta technika pozwala na ujawnianie defektów, określenie ich typu, rozkładu i gęstości. W przypadku topografii przekrojowej (stacjonarnej) rejestruje się obraz dyfrakcyjny wykazujący interferencyjną strukturę subtelną. Pozwala to na interpretację szczegółów kontrastu dyfrakcyjnego i uzyskanie informacji o oddziaływaniu rentgenowskich pól falowych z polem odkształceń danego defektu sieci.

W pracy przedstawione zostaną przykłady wyników badań prowadzonych metodami dyfrakcyjnej topografii Langa w Zakładzie Badań Strukturalnych Instytutu Fizyki Doświadczalnej na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Badania te były wykonane w ramach współpracy z Instytutem Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie.

Badania defektów wzrostowych w monokryształach Si dotyczyły głównie dyslokacji. Obrazy otrzymywane metodą topografii przekrojowej pozwoliły na przebadanie zależności struktury interferencyjnej od warunków dyfrakcyjnych doświadczenia, takich jak realizowane odbicie hkl, geometria dyfrakcji, długość fali promieniowania oraz usytuowanie dyslokacji w stosunku do płaszczyzny odbijającej lub głębokości w krysztale. W monokryształach krzemu z domieszką germanu (Si:Ge) obserwowano "prążki segregacyjne" powstające na skutek niejednorodnego rozłożenia Ge w krysztale.

Ze względu na możliwość powstawania defektów w procesach technologicznych przeprowadzone zostały również badania topograficzne dla bezdyslokacyjnego Si poddawanego wysokotemperaturowemu wygrzewaniu. Obserwowano tworzenie się pętli dyslokacyjnych w procesie pokrywania próbki Si warstwą SiO<sub>2</sub>. W procesach dwustopniowego wygrzewania rejestrowano powstawanie defektów sferycznych,

będących wydzieleniami SiO<sub>2</sub>. Natomiast w kryształach poddawanych wygrzewaniu w wysokiej temperaturze i wysokim ciśnieniu hydrostatycznym obserwowano wydzielenia sferyczne oraz układy dyslokacji generowanych w polu odkształceń wydzieleń.

#### Podziękowania

Autorka pragnie wyrazić serdeczne podziękowania Pani prof. dr hab. Annie Pajączkowskiej za długoletnią współpracę i cenne dyskusje. Pani mgr Barbarze Surma za owocną współpracę oraz dyskusje.

Szczególnie serdeczne podziękowania pragnę przekazać Panu Jerzemu Bondziulowi za wieloletnią współpracę przy realizowaniu doświadczeń i wielce profesjonalne opracowywanie fotograficzne uzyskanych topogramów.

- [1] M. Lefeld-Sosnowska, phys. stat. sol. (a), 48 (1978) 565.
- [2] M. Lefeld-Sosnowska, in: Synchrotron radiation studies of materials (1999) 109.
- [3] A. Authier et al., J. Appl. Crystallogr, 18 (1985) 93.
- [4] M. Lefeld-Sosnowska, Z. Grygoruk, K. Wokulska, J. Błażewicz, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001) A144.
- [5] J. Gronkowski, M. Lefeld-Sosnowska, E. Zielińska-Rohozińska, phys.stat.sol.(a), 29 (1975) 535.
- [6] J. Jung and M. Lefeld-Sosnowska, *Phil.Mag.*, A50 (1984) 233.
  [7] J. Jung and M. Lefeld-Sosnowska, Proc. 5<sup>th</sup> RISØ Intern. Symp. Metallurgy and Materials Science; in: Microstructural Characterisation of Materials by Non -Microscopical Techniques, Ed. N.H.Andersen et al., RISØ National Laboratory, Roskilde, Denmark, (1984) 341.
- [8] M. Lefeld-Sosnowska, J. Gronkowski and G. Kowalski, J.Phys.D: Appl. Phys., 28 (1995) A42.
- [9] G. Kowalski, M. Lefeld-Sosnowska, J. Gronkowski and J. Borowski, Phil. Tran. R. Soc. Lond., A 357 (1999) 2707.

# RENTGENOWSKA TOPOGRAFIA DYFRAKCYJNA WYBRANYCH MATERIAŁÓW TLENKOWYCH

# <u>Agnieszka Malinowska</u><sup>1</sup>, Maria Lefeld-Sosnowska<sup>2</sup>, Edyta Wierzbicka<sup>1</sup>, Anna Pajączkowska<sup>1</sup>, Marek Świrkowicz<sup>1</sup>, Tadeusz Łukasiewicz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Wólczyńska 133, 00-919 Warszawa <sup>2</sup>Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Warszawski, Hoża 69, 00-681 Warszawa

Zastosowanie metody Czochralskiego otworzyło nowe możliwości otrzymywania i jednocześnie szerszego zastosowania objętościowych kryształów tlenkowych, wykorzystywanych dziś powszechnie jako elementy optycznych i elektronicznych urządzeń oraz jako odpowiednie podłoża do wzrostu warstw epitaksjalnych. Różnorodność otrzymywanych materiałów, potrzeba uzyskiwania nowych typów materiałów przy równoczesnej mnogości wzajemnie zależnych od siebie zjawisk zachodzących podczas krystalizacji sprawiają, że procesy otrzymywania dobrej jakości monokryształów wciąż są związane z koniecznością szukania najbardziej optymalnych warunków i monitorowania uzyskiwanych wyników. Pojawiające się w monokryształach defekty wzrostowe, takie jak prażki segregacyjne, dyslokacje, wydzielenia, wtrącenia czy struktura mozaikowa mogą znacznie wpływać na jakość i trwałość wykonywanych na ich bazie urządzeń. Możliwość ujawnienia ewentualnych defektów oraz próba zrozumienia mechanizmów ich powstawania wydaje się być koniecznym elementem towarzyszącym procesom technologicznym. Jedną z metod ujawniania i charakteryzacji defektów sieci krystalicznej jest rentgenowska dyfrakcyjna topografia Langa, która charakteryzuje się dużą czułością na deformację sieci krystalicznej.

W pracy przedstawione zostaną wybrane wyniki badań topograficznych dla otrzymywanych metodą Czochralskiego materiałów z grupy  $ABCO_4$  (gdzie A = Sr lub Ca, B = La lub Nd, C = Ga lub Al) oraz ortovanadianów metali ziem rzadkich (REVO<sub>4</sub> gdzie RE = Y lub Gd). Badania przeprowadzone zostały w Zakładzie Badań Strukturalnych Instytutu Fizyki Doświadczalnej na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego w ramach współpracy z Instytutem Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie.

Różnorodność struktury defektowej w materiałach tlenkowych zostanie przedstawiona na przykładzie defektów wzrostowych związanych z różnego rodzaju zaburzeniami procesu krystalizacji: struktury komórkowej obrzeża rdzenia oraz układów owalnych defektów występujących w rdzeniu kryształów SrLaGaO<sub>4</sub>, efektów segregacyjnych w roztworach stałych  $Ca_xSr_{1-x}NdAlO_4$  oraz mozaikowej struktury blokowej w domieszkowanych i niedomieszkowanych kryształach GdVO<sub>4</sub> i YVO<sub>4</sub>. Szczególna uwaga zwrócona zostanie na różnice struktury defektów sieci w zależności nie tylko od składu chemicznego, ale także zmiany warunków krystalizacji oraz poszczególnych etapów krystalizacji.

#### Podziękowania

Autorzy pragną wyrazić serdecznie podziękowania Panu Jerzemu Bondziulowi za współpracę przy realizowaniu doświadczeń oraz opracowanie fotograficzne topogramów.

Praca była częściowo wykonana w ramach projektu badawczego Narodowego Centrum Nauki, projekt nr NN 515 500 440.

- [1] C.D. Brandle, J. Crystal Growth, 264 (2004) 593.
- [1] A. Pajaczkowska, A. Gloubokov, Prog. Cryst. Growth Charact., 36 (1998) 123.
- [2] A. Malinowska, M. Lefeld-Sosnowska, A. Pajączkowska, A. Kłos, J. Crystal Growth, 290 (2006) 149.
- [3] A. Malinowska, M. Lefeld-Sosnowska, K. Wieteska, W. Wierzchowski, A. Pajączkowska, W. Graeff, Acta Physica Polonica A, 114/2 (2008) 433.
- [4] A. Malinowska, M. Lefeld-Sosnowska, K. Wieteska, W. Wierzchowski, J. Härtwig, W. Graeff, *Phys. Status Solidi A*, 206/8 (2009) 1816.
- [5] A. Malinowska, M. Lefeld-Sosnowska, J. Härtwig, J. Appl. Cryst., 46 (2013) 48.
- [6] A. Malinowska, M. Lefeld-Sosnowska, K. Wieteska, W. Wierzchowski, W. Graeff, A. Pajączkowska, J. Crystal Growth, 310/14 (2008) 3398;
- [7] A. Malinowska, E. Wierzbicka, M. Lefeld-Sosnowska, K. Wieteska, W. Wierzchowski, T. Łukasiewicz, M. Świrkowicz, W. Graeff, *Acta Physica Polonica A*, **117/2** (2010) 328.
- [8] E. Wierzbicka, A. Malinowska, K. Wieteska, W. Wierzchowski, M. Lefeld-Sosnowska, M. Świrkowicz, T. Łukasiewicz, C. Paulmann, *Acta Physica Polonica A*, **121**/4 (2012) 906.
- [9] K. Wieteska, W. Wierzchowski, E. Wierzbicka, A. Malinowska, M. Lefeld-Sosnowska, T. Łukasiewicz, W. Graeff, Acta Physica Polonica A, 114/2 (2008) 455.
### SYNCHROTRONOWA TOPOGRAFIA DYFRAKCYJNA W BADANIACH STRUKTURY DEFEKTOWEJ MONOKRYSZTAŁÓW OTRZYMYWANYCH METODĄ CZOCHRALSKIEGO

#### <u>W. Wierzchowski</u><sup>a\*</sup>, K. Wieteska<sup>b</sup>, A. Malinowska<sup>a</sup>, E. Wierzbicka<sup>a</sup>, M. Lefeld-Sosnowska<sup>c</sup>, M. Świrkowicz<sup>a</sup>, T. Łukasiewicz<sup>a</sup>, A. Pajączkowska<sup>a</sup> and C. Paulmann<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Wólczyńska 133, PL 01-919 Warszawa <sup>b</sup>Narodowe Centrum Badań Jądrowych, A. Sołtana 7, 05-400 Otwock-Świerk, Warszawa <sup>c</sup>Instytut Fizyki Doświadczalnej UW, ul. Hoża 69, PL 00-681 Warszawa <sup>d</sup>HASYLAB w DESY, D-22607Hamburg, Notkestrasse 85, Hamburg <sup>\*)</sup>Wojciech.Wierzchowski@itme.edu.pl

Synchrotronowa topografia dyfrakcyjna jest szeroko stosowana w badaniach defektów strukturalnych kryształów otrzymywanych metodą Czochralskiego. Podobnie jak konwencjonalna rentgenowska topografia dyfrakcyjna, topografia synchrotronowa opiera się na rejestracji z dużą zdolnością rozdzielczą wiązki uformowanej przez dyfrakcję na badanym krysztale. Przewaga źródła synchrotronowego wynika m.in. z możliwości wybrania promieniowania o odpowiedniej długości fal z szerokiego zakresu widmowego – zwykle od 5 keV do 40 keV, zwiększonej przestrzennej zdolności rozdzielczej, możliwości lepszej kolimacji i drastycznego skrócenia czasu ekspozycji.

Dyfrakcyjna topografia synchrotronowa obejmuje dwie grupy metod eksperymentalnych, prostszą w realizacji topografię w wiązce białej oraz topografię w wiązce monochromatycznej nazywaną również topografią wielokrystaliczną. W drugim przypadku wiązka formowana jest przez odbicie od jednego lub większej liczby kryształów monochromatyzujących. W przypadku topografii w wiązce białej topogramy są w rzeczywistości zarejestrowanymi z dużą zdolnością rozdzielczą plamkami Lauego. Oprócz topogramów projekcyjnych otrzymywanych przy zastosowaniu szerokiej wiązki można realizować topografię przekrojową wykorzystującą wiązkę białą ograniczoną szczeliną o szerokości 5-20 µm lub topografię z wiązką punktową. Wykonywanie topogramów w wiązce monochromatycznej bywa zwykle połączone z rejestracją wysokorozdzielczych krzywych odbicia.

W przypadku kryształów otrzymywanych metodą Czochralskiego dyfrakcyjna topografia synchrotronowa może być wykorzystana do badania indywidualnych dyslokacji i ich konglomeratów, takich jak pasma poślizgu czy granice ziaren, struktury blokowej, efektów segregacyjnych, zbliźniaczeń oraz struktury domenowej. Wszystkie z wymienionych rodzajów struktury defektowej mogą negatywnie wpływać na właściwości kryształów istotne dla ich zastosowań. Dodatkowo analiza topogramów pozwala na wyciąganie użytecznych dla doskonalenia procesów technologicznych wniosków dotyczących mechanizmów generacji defektów.

W niniejszej prezentacji pragniemy przedstawić możliwości synchrotronowej topografii dyfrakcyjnej w oparciu o badania monokryształów tlenkowych i półprze-

wodnikowych, otrzymanych metodą Czochralskiego, które były przez nas prowadzone w Laboratorium Synchrotronowym HASYLAB w Hamburgu [1-9].

Istotna część badań synchrotronywych była współfinansowana przez projekty HASYLAB-u II 20100001 EC i I 20110423 EC.

#### Literatura

- [1] E. Wierzbicka, A. Malinowska, K. Wieteska, W. Wierzchowski, M. Lefeld-Sosnowska, M. Świrkowicz, T. Łukasiewicz, C. Paulamann, *Acta Physica Polonica A* **121**, 906 (2012).
- [2] K. Wieteska, W. Wierzchowski, W. Graeff, M. Lefeld-Sosnowska, A. Pajączkowska, E. Wierzbicka, A. Malinowska, *Journal of Alloys and Compounds* 401, 75 (2005).
- [3] A. Malinowska, M. Lefeld-Sosnowska, K. Wieteska, W. Wierzchowski, W. Graeff, A. Pajaczkowska, J. Cystal Growth, **310** (14), 3398 (2008).
- [4] M. Lefeld-Sosnowska E. Olszyńska, W. Wierzchowski, K. Wieteska, W. Graeff, A. Pajączkowska, A. Kłos, *Journal Alloys. Comp.* 382, 153 (2004).
- [5] K. Wieteska, W. Wierzchowski, A. Malinowska, S. Turczyński, M. Lefeld-Sosnowska, D.A. Pawlak, T. Łukasiewicz and W. Graeff, *Acta Phys. Pol. A* 117, 268 (2010).
- [6] K. Wieteska, W. Wierzchowski, W. Graeff, M. Lefeld-Sosnowska, M. Regulska, *Journal of Physics D* 36, A133 (2003).
- [7] K. Wieteska, , W. Wierzchowski, A. Malinowska, M. Lefeld-Sosnowska, M. Świrkowicz, T. Łukasiewicz, C. Paulmann, *Radiation Physics and Chemistry* in press (2013).
- [8] K. Kołodziejak, W. Wierzchowski, K. Wieteska, M. Malinowski, W. Graff, T. Łukasiewicz, *Cryst. Res. Technol.* **43**, 368(2008).
- [9] W. Wierzchowski, K. Wieteska, W. Graeff, H. Sakowska, T. Łukasiewicz, M. Pawłowska, *Crystal Research and Technology* **40**, 517 (2005).

WARSZTATY POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO PCS WORKSHOP

#### KRYSTALIZACJA BIAŁEK – SZTUKA CZY RZEMIOSŁO?

#### Grzegorz Bujacz<sup>1,2</sup>, Anna Bujacz<sup>1</sup>, Agnieszka Pietrzyk<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>Instytut Biochemii Technicznej, Politechnika Łódzka, ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź <sup>2</sup>Centrum Badań Biokrystalograficznych, Instytut Chemii Bioorganicznej, Polska Akademia Nauk, ul. Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań

Warsztaty skierowane są do początkujących krystalografów białek oraz do chemików i krystalografów molekularnych, którzy zamierzają rozpocząć prace nad krystalizacją makromolekuł. Ze względu na brak odpowiedniego zaplecza laboratoryjnego, warsztaty będą miały w większości formę wykładu z elementami pokazu, a dla chętnych, niemających absolutnie doświadczenia w krystalizacji makromolekuł, stworzymy możliwość przeprowadzenia eksperymentu krystalizacji lizozymu metodą dyfuzji par techniką wiszącej kropli. W celu zapewnienia czynnego udziału wszystkim uczestnikom warsztatów planujemy podzielić zajęcia na bloki tematyczne i po każdym z nich przeznaczyć czas na interaktywną dyskusję. Liczymy na aktywne uczestnictwo, w tym pytania i komentarze ze strony słuchaczy.

Pierwszy blok poświęcony będzie obiektowi poddawanemu krystalizacji, czyli białkom. Nie będzie to wykład kursowy z biochemii na temat budowy makromolekuł, lecz zespół praktycznych porad dotyczących określania podstawowych cech wpływających na wybór sposobu krystalizacji. Do kluczowych parametrów należą: rozpuszczalność, czystość, punkt izoelektryczny, wrażliwość na zamrażanie i rozmrażanie. Istnieje szereg substancji, takich jak: sole, detergenty, glicerol, niedetergentowe sulfobetainy, które modyfikują właściwości białek. Substancje te mogą podwyższyć stabilność białek lub zmienić tempo agregacji.

Drugi blok dotyczyć będzie teorii krystalizacji. Procesy fizykochemiczne mające miejsce w trakcie krystalizacji są bardzo specyficzne i zależą od wielu czynników. Postaramy się je pogrupować i pokazać, jak wpływają na wzrost kryształów. Szczególną uwagę poświęcimy substancjom strącającym, sposobie ich działania i współdziałania.

W trzecim bloku omówimy techniki krystalizacji, które historycznie podlegały rozwojowi i ewolucji. Głównymi kierunkami zmian były: poprawa efektywności, minimalizacja zużycia białka i możliwość automatyzacji. Przy omawianiu współcześnie dominujących technik postaramy się zawrzeć szereg porad praktycznych, w tym jak efektywnie wykorzystać zalety poszczególnych technik w małym i średnim laboratorium. Pokażemy możliwości wykorzystania robotów w krystalizacji białek i postaramy się ocenić, kiedy wprowadzenie robotów jest efektywne i opłacalne.

Czwarty blok będzie dotyczył strategii krystalizacji, która zależna jest od wiedzy na temat białka, posiadanej jego ilości, wyposażenia laboratorium itp. Proces krystalizacji możemy podzielić na dwa różniące się etapy; szeroki "screening" warunków krystalizacyjnych mający na celu wytypowanie wstępnych warunków wzrostu kryształów oraz drugi etap, mający na celu optymalizację krystalizacji i otrzymanie kryształów odpowiednich do pomiarów dyfrakcyjnych. Motywem przewodnim pierwszego etapu jest uzyskanie jak największej ilości informacji przy jak najmniejszym zużyciu białka. Na tym etapie ważna jest również umiejętność prowadzenia obserwacji i dostrzegania pewnych zależności, np. jak odróżnić mikrokrystaliczny osad wskazujący potencjalny kierunek optymalizacji od bezpostaciowego osadu. Na tym etapie powszechnie wykorzystuje się komercyjnie dostępne zestawy do krystalizacji, które ewaluowały od przypadkowego układu odczynników, który sprawdził się dla kilkudziesięciu białek, do dedykowanych zestawów sprawdzających w sposób uporządkowany konkretne czynniki strącające i zestawy przeznaczone do konkretnych grup makromolekuł. W drugim etapie ważna jest umiejętność tworzenia własnych warunków optymalizacyjnych.

W piątym bloku omówimy właściwości kryształów białkowych. Chcielibyśmy zaakcentować specyficzne cechy tych kryształów i to, w jaki sposób należy się z nimi obchodzić. Kruchość i nietrwałość kryształów makromolekuł sprawiają często kłopoty, ale czasami te cechy bywają zaletą, gdyż umożliwiają tworzenie kompleksów białek przez wprowadzanie do kryształów małych molekuł - ligandów: inhibitorów, substratów, produktów, leków, bądź pochodnych zawierających atomy ciężkie.

Posiadanie dużego, dobrze wyglądającego kryształu białka nie oznacza pełnego sukcesu. Pomiary dyfrakcyjne kryształów białkowych wymagają specyficznej wiedzy, np. jak je montować i jak z nimi postępować. W obecnych czasach, gdy w krystalografii białek dominują pomiary synchrotronowe w niskich temperaturach, problemami do rozwiązania są sposób transportu kryształów oraz ich krioprotekcja podczas pomiaru. Tym zagadnieniom poświecony będzie ostatni, szósty, blok warsztatów.

Mamy nadzieję, że tak przeprowadzone warsztaty dadzą minimum wiedzy początkującym, a doświadczonym krystalografom białek pozwolą wymienić obserwacje i podzielić się swymi doświadczeniami.

## Indeks autorów prac List of authors

Czcionką pochyłą oznaczono współautorów nieobecnych na konferencji.

Michał	Andrzejewski	Poznań	B-35, B-36
Agata	Arendt	Wrocław	B-21
Azusa	Asakura	Japonia	<i>B-43</i>
Wojciech	Bal	Warszawa	A-6
Katarzyna	Banaszak	Poznań	R-5
Barbara	Bankiewicz	Białystok	A-43, A-44
<i>S</i> .	Baran	Kraków	R-11
Katarzyna	Baranowska	Wrocław	A-61, A-74
Jakub	Barciszewski	Poznań	B-10
Adam	Barcz	Warszawa	A-71
Austin J.	Barnes	UK	<i>B-15</i>
Jadwiga	Bąk-Misiuk	Warszawa	A-71, A-90
Julia	Bąkowicz	Wrocław	B-24, B-27, B-33
Barbara	Becker	Gdańsk	<i>B-20</i>
Ilona	Bednarczyk	Łódź	B-26
Wioletta	Bendzińska-	Poznań	A-37
	Berus		
Wladyka	Benedykt	Kraków	<i>B-6</i>
Francoise	Benoit-Vical	Francja	B-39
Marek	Berkowski	Warszawa	A-86, A-87
Michał	Białek	Wrocław	A-25, B-38
Agata	Białońska	Wrocław	A-15, B-17, B-48, B-50
Elżbieta	Bielańska	Kraków	R-16
Anna	Bielenica	Warszawa	<i>B-42</i>
Marcin	Biesiada	Poznań	A-95
Agnieszka	Błaszczak	Toruń	A-57
Michal	Boćkowski	Warszawa	S-2
Włodzimierz	Bogdanowicz	Katowice	A-84
Joanna	Bojarska	Łódź	B-28, B-29, B-30, B-31
Joerg	Bolze	Holandia	<i>R-15</i>
Piotr	Bonarek	Kraków	A-2
Piotr	Borowski	Lublin	B-8
Małgorzata	Brodacka	Siedlce	A-29
Robert	Bronisz	Wrocław	B-17, B-48, B-49, B-50
Marta	Brożyńska	Wrocław	B-48

Urszula	Ruskala	Warszawa	R 00
Jyong	Drynaia Dwyndol	Wroolow	D-90 D 15
Iwona V	Drynuai Dygogia glyi	Diabratal	B-13
Krzysztol	Brzeziński D	Dialystok Wrastow	A-42 D 14
Anna	Brzuszkiewicz	w fociaw	B-14
Elzbieta	Buazisz	Łoaz	A-22
Ireneusz	Bugański	Krakow	$A-/\delta$
Anna	Bujacz	Łódź	R-2, A-8, A-10, A-11, B-9, W-1
Grzegorz	Bujacz	Łódź	A-3, A-7, A-9, W-1
Zbigniew	Bukowski	Wrocław	S-3
Hans-Beat	Burgi	Szwajcaria	A-45
Aleksandra	Bykowska	Wrocław	<i>B-14</i>
Weizhao	Cai	Poznań	<i>B-35</i>
Wolfgang	Caliebe	Niemcy	A-90
Benoît	Champagne	Francja	<i>R-21</i>
Lilianna	Chęcińska	Łódź	R-7, A-12, A-19
Sylwia	Chmielewska	Poznań	B-61
Michał	Chodkiewicz	Warszawa	A-45
Maciej	Chodyń	Kraków	A-79
Jarosław	Choinacki	Gdańsk	A-54, A-55, A-88, B-20
Jakub	Chrustowicz	Łódź	A-7
Arkadiusz	Chruściel	Kedzierzvn-	R-17, A-76, A-77
		Koźle	· ) · · ) · ·
<b>Przemysław</b>	Cichon	Kraków	<i>B-6</i>
Zhigniew	Ciunik	Wrocław	A-15 A-30
Paolo La	Colla	Włochy	<i>B-8</i>
I uoto La Anna	Conu Cvranka	Wrocław	<i>B</i> -37
Krystyna	Cyrunnu Czaia	Onole	B-17
Marcin	Czach Czach	Warszawa	A-86 A-87
Robert	Czernacki	Warszawa	S_2
Matausz	Czernecki	Walszawa Kraków	D 10 1 1
Maleusz, Uanna	Dahkowska	Kanada	R-19, A-1 4 86
Паппа Moroly	Daukowska	Wroolow	A - 60
Narek Dataio C	Daszkiewicz	WIOCIAW Verselation	A-40, A-47
Patric S.	Daugnerty	LIC A	
Zbigniew	Dauter	USA C da á da	R-1, R-4
Agnieszka	Dąbrowska	Guansk	A-34
Joost	De Groot	Niemcy	A-80
Jan	Dec	Chorzow	A-83
Iraida	Demchenko	Warszawa	R-1/, A-/6, A-//
Grzegorz	Dercz	Katowice	B-71
Ryszard	Diduszko	Warszawa	B-90
Izabela	Dobrosz-Gómez	Kolumbia	<i>B-30, B-31</i>
Rafał	Dolot	Łódź	A-3
Anna	Dołęga	Gdańsk	A-61
Małgorzata	Domagała	Łódź	R-8, A-38, A-39
Paulina	Dominiak	Warszawa	R-3
Justyna	Dominikowska	Łódź	R-20, A-38, B-63
Henryk	Drozdowski	Poznań	R-9
Paweł	Drożdżal	Poznań	A-5

Magda	Dryja	Częstochowa	B-79
Aleksandra	Drzewiecka	Warszawa	B-8
Adam	Dubin	Kraków	<i>B-6</i>
Grzegorz	Dubin	Kraków	B-6
<i>Н</i> .	Duda	Katowice	A-89
Agata	Dudek	Czestochowa	A-75, B-78, B-83, B-88
Krzysztof	Durka	Warszawa	A-32 A-33
Agnieszka	Dylong	Wrocław	A-64
Elżhieta	Dynowska	Warszawa	R-17 A-76 A-77 A-90
Marzona	Dynowska Dzida	Katowice	<i>R</i> -46
Mawta	Dziuu Dziadzieka	Kraków	A 2
1 <b>/1</b> <i>u</i> /1 <i>u</i>	Wasylayska	IN UNOW	A-2
Kamil	W usylewsku Dziukoly	Doznań	S A
Kallill V	DZIUDEK Elam and	Pozitali	5-4
Krzysztoj	Ejsmont	Opole	A-10, A-17
Olga	Ermakova	warszawa	A-86, A-8/
Karolina	Fila	Częstochowa	B-83
Zygmunt	Flisak	Opole	<i>R-17</i>
Severine	Freisz	Niemcy	<i>R-14</i>
Andrzej	Fruziński	Łódź	<i>B-29</i>
Paulina	Gacka	Łódź	A-40
Tomasz	Galica	Wrocław	B-33
Paulina	Gańczorz	Kraków	A-79
Józef	Garbarczyk	Poznań	B-61, B-62
Piotr	Garczarek	Wrocław	B-16
Anna	Gagor	Wrocław	R-10, A-70, A-89, B-69
Maria	Gdaniec	Poznań	B-13
Agnieszka	Gielara-	Poznań	<i>A-27</i>
8	Korzańska		
Stanisław	Gierlotka	Warszawa	A-86. A-87
E.	Gil Pavas	Kolumbia	B-31
Mirosław	Gilski	Poznań	A-4 A-5
Fahian	Giska	Warszawa	<i>R</i> -5
Marek L	Główka	ł ódź	R-6 A-40 B-26
Sylwia	Godlawska	Gdańsk	A_61
Waldamar	Goldoman	Wrocław	A-61 A-64
Anna	Goueman	Warszawa	P 3
Annu Miguol	Goral Cómas Canaa	Waliszawa Kolumbia	$\begin{array}{c} R - J \\ R - 3 \\$
T und and a	Córski	Otwool	л 70 Л 77
Luuwik	GOLSKI	Ólwock-	A-72
V (	C 1 1	Swierk	4 9 9
Katarzyna	Grabska	Gaansk	<i>A-88</i>
<i>T</i> .	Gron	Katowice	A-89
Marlena	Gryl	Krakow	A-03
Ewa	Grzanka	Warszawa	<b>S-2</b>
Szymon	Grzanka	Warszawa	S-2
Krystyna	Grzelak	Warszawa	A-6
Marta	Grzesiak-Nowak	Kraków	A-56, A-58, B-57
Jerzy	Grzybowski	Poznań	B-72
Lubomir	Gulay	Ukraina	A-47

Nurbey	Gulia	Wrocław	A-36, B-52
Wojciech	Gurdziel	Chorzów	B-71
, А.	Guzik	Katowice	A-89
Monika	Gwoździk	Częstochowa	B-75, B-76, B-77, B-80, B-84
Andrzei	Gzella	Poznań	B-40, B-41
Barbara	Hachuła	Katowice	B-46, B-47
Jerzv	Hanuza	Wrocław	A-72
Jurg	Hauser	Szwaicaria	A-45
Dmvtro	Havrvlvuk	Ukraina	B-41
Barbara	Hawro	Kraków	A-2
Jacek	Henning	Warszawa	B-5
A.	Hoser	Niemcv	R-11
Eric	Hovestrevdt	Poznań	R-14
Daniel	Hybiak	Poznań	B-62
Maria	llczyszyn	Wrocław	A-20 A-35
Emilia	Howska	Gdańsk	<i>B-10</i> , <i>B-37</i>
Józef	Iwaszko	Czestochowa	A-73
Abber	Jabaiah	USA	B-6
Krystyna	Jabłońska	Warszawa	R-17 A-77
Rafał	Jakieła	Warszawa	A-71
Zofia	Janas	Wrocław	B-51
Jan	Janczak	Wrocław	A-24, A-25, A-66, A-67, A-68,
			A-69, B-16, B-38, B-44, B-45
Jarosław	Janik	Kedzierzvn-	<i>R-17. A-76. A-77</i>
		Koźle	
Katarzyna	Jarzembska	Warszawa	R-3, A-33
Mariusz	Jaskólski	Poznań	R-1, R-4, R-24, A-4, A-5, A-6,
			B-10
Lucjan	Jerzykiewicz	Wrocław	A-50
Dominik	Jesariew	Wrocław	A-35
Izabela	Jędrzejewska	Katowice	A-70
Andrzej	Jóźwiak	Łódź	A-21
Tomasz	Kaczmarzyk	Częstochowa	<i>B</i> -78
Joerg	Kaercher	USA	<i>R-14</i>
Ewelina	Kajszczak	Łódź	A-7
Marlena	Kalemba	Wrocław	B-69
Przemysław	Kalicki	Warszawa	A-29, B-19, B-43
Justyna	Kalinowska-	Kraków	A-97
	Tłuścik		
Magdalena	Kalinska	Kraków	<i>B-6</i>
Ya.	Kalychak	Ukraina	R-11
Zbigniew	Karczmarzyk	Siedlce	A-29, B-19
Małgorzata	Karolus	Katowice	B-87
Andrzej	Katrusiak	Poznań	A-59, A-60, B-32, B-35, B-36,
_			B-59, S-4
Michał	Kaźmierczak	Poznań	B-32, S-4
Ryszard	Kierzek	Poznań	A-5, B-1
Agnieszka	Kiliszek	Poznań	B-1

Kinzhybalo	Wrocław	B-60
Klimas	Częstochowa	B-78, B-88
Klimas	Częstochowa	B-78
Kober	Wrocław	B-51
Kochanowska	Warszawa	B-73
Kochel	Wrocław	A-63
Kociecka	Wrocław	B-53
Kołaczkowski	Kraków	A-97
Komasa	Poznań	B-32
Komornicka	Wrocław	A-45
Kopera	Warszawa	A-6
Korabik	Wrocław	B-54
Korzański	Poznań	A-27
Kosmowska	Poznań	A-14
Kowalczyk	Łódź	<i>A</i> -7
Kowiel	Poznań	B-28, B-40, B-41, B-72, B-85
Kozak	Poznań	B-5
Kozakowski	Kraków	A-80
Kozanecki	Łódź	B-30 B-31
Kozieł	Kraków	A-65
Kozioł	Lublin	B-8 B-25 B-42 S-5
Krasoń	USA	<i>B</i> -95
Krawczuk	Kraków	B-23
Krawczyk	Katowice	A-81 B-71
Krawczyk	Wrocław	A-51
Krawczyk	Wrocław	A-49 A-51
Kruszvński	Łódź	<i>B-64 B-65</i>
Krvsko	Warszawa	S-2
Krystek	Łódź	$a = -\frac{1}{B-91}$ , B-92
Krzeczvński	Warszawa	B-7
Krzvmowska	Warszawa	B-5
Krzywda	Poznań	A-4. A-6
Krzywiecki	Czestochowa	B-96
Krzvżosiak	Poznań	B-1
Kubiak	Wrocław	A-67, A-69
Kubicki	Poznań	A-13, A-14, A-27, A-95
Kubiszewski	Warszawa	B-7
Kucharska	Czestochowa	B-81, B-96
Kuczera	Kraków	A-78, A-79, A-80
<i>Kukasiewicz</i>	Warszawa	A-91
<i>Kupcewicz</i>	Bydgoszcz	A-22
Kupczak	Kraków	A-82
Kur	Gdańsk	<i>B-2</i>
Kurc	Wrocław	A-24, B-11
Kusz	Katowice	B-17, B-46, B-47, B-49, S-1
Kutner	Warszawa	<i>R-3</i>
Kwiecień	Wrocław	A-30
Lasocha	Kraków	B-56
	Kinzhybalo Klimas Klimas Kober Kochen Kochel Kocięcka <i>Kołaczkowski</i> <i>Komasa</i> Komornicka <i>Kopera</i> <i>Korabik</i> Korzański <i>Korzański</i> <i>Kosmowska</i> <i>Kowalczyk</i> Kowiel <i>Kozak</i> <i>Kozakowski</i> <i>Kozakowski</i> <i>Kozanecki</i> Kozieł Kozieł Kozioł <i>Krasoń</i> Krawczyk Krawczyk <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i> <i>Krawczyk</i>	KinzhybaloWrocławKlimasCzęstochowaKlimasCzęstochowaKoberWrocławKochanowskaWarszawaKochelWrocławKocięckaWrocławKolaczkowskiKrakówKomasaPoznańKomornickaWrocławKorzańskiPoznańKosmowskaPoznańKowalczykŁódźKowielPoznańKozakowskiKrakówKozaneckiŁódźKoziełKrakówKoziełKrakówKoziełKrakówKoziłLublinKrawczykKatowiceKrawczykWrocławKrawczykWrocławKrzeczyńskiŁódźKryskoWarszawaKrystekŁódźKrzymowskaWarszawaKrzywieckiCzęstochowaKrzyżosiakPoznańKubiakWrocławKubiakWrocławKubiszewskiWarszawaKruczeraKrakówKuczeraKrakówKuczeraKrakówKuczeraKrakówKuczeraKrakówKuczeraKrakówKuszKatowiceKuncWrocławKuczeraKrakówKuczeraKrakówKuczeraKrakówKuczeraKrakówKuczeraKrakówKurcWrocławKuszKatowiceKuncWrocławKuszKatowiceKutnerWarsz

~		3.7.	1.04
Christian	Lathe	Niemcy	A-86
Ryszard	Lazny	Białystok	A-42
J.	Leciejewicz	Warszawa	B-58
Isabelle	Ledoux-Rak	Francja	<i>B-15</i>
Maria	Lefeld-	Warszawa	A-91, S-6, S-7, S-8
	Sosnowska		
Józef	Lelatko	Katowice	A-84
Roman	Lesvk	Ukraina	<i>B-40</i> B-41
Michał	Leszczvński	Warszawa	S-2
Malgorzata	Lewandowska	Warszawa	B-73
Krzysztof	Lewiński	Kraków	A-1 A-2 R-19
Andrzei K	Lis	Czestochowa	R-79
Tadeusz		Wrocław	$\Delta_{-41}$ $\Delta_{-48}$ $\Delta_{-49}$ $\Delta_{-51}$ $\Delta_{-53}$
1 aucusz		vv rociaw	B-21 B-42 B-51 B-54
Laura	Lisowski	Wrocław	Δ-21, Δ-42, Δ-31, Δ-34 Λ 66 Λ 60
Jerzy Wojejach	Lisowski Lisowski	Ways=awa	A-00, A-09
wojciech	LISOWSKI	Warszawa V roltów	A = 77
Joanna	Locn	Krakow	A-1, A-2, K-19
Sanara	Lopez Zamora	Loaz	B-30, B-31
Anna	Lubecka	Lublin	S-3
Katarzyna	Luberda-Durnas	Kraków	R-16
Mira	Ludwikowska	Kraków	R-19, A-1
Tamara	Lukianova	Wrocław	B-60
Sergiusz	Luliński	Warszawa	A-32
Wiesław	Łasocha	Kraków	<i>R-16, A-56, A-58, A-65, B-57,</i>
			B-68
Marta	Łaszcz	Warszawa	<i>B</i> -7
Krystyna	Ławniczak-	Warszawa	A-76
	Jabłońska		
Ilona	Łęgowik	Częstochowa	A-73
Lechosław	Łomozik	Poznań	A-5
Tadeusz	Łukasiewicz	Warszawa	<i>S</i> -7
Marlena	Łukomska	Łódź	A-16, A-17, A-18
Wojciech	Łuniewski	Warszawa	<i>B</i> -7
Piero	Macchi	Szwajcaria	<i>B-23</i>
Rav	Macdonald	Warszawa	A-34
Barbara	Machura	Katowice	A-62
Ewa	Maciażek	Katowice	A-70
Natalia	Macieiewska	Gdańsk	B-10 B-37
Izabela D.	Madura	Warszawa	R-20
Marcin	Makówka	Łódź	<i>B-81</i>
Ewa	Malicka	Katowice	A-89
Agnieszka	Malinowska	Warszawa	A-91 S-7 S-8
манка	Malińska	Warszawa	R-3
Madalana	Malacka	V arszawa Łódź	$A_{-12} A_{-21} A_{-22}$
uaguaitila Uanna	Mahuszwieka	Doznań	R 25 R 42
Hunnu Waldow	manin hiawia-	1 02nun Lódz	$B^{-2J}, B^{-4Z}$ $B^{-2S}, B^{-4Z}$
walaemar Manina V	Manoh muka	1002 Wuqalaw	$D^{-20}, D^{-29}$
mariusz K.	warchewka Marchert	vv rociuw I II-maine -	A-20 A 47
Uleg	Marcnuk	Okraina	A-4/

Jędrzej	Marciniak	Poznań	B-35, B-36
Marta	Marszałkowska	Gdańsk	B-3, B-4
Piotr	Matczak	Łódź	<i>R-8</i>
Ewa	Matczak-Jon	Wrocław	A-23, A-26, A-64
Dariusz	Matosiuk	Lublin	<i>B-19</i>
Mirosław	Mączka	Wrocław	A-72
Airlie	McCoy	UK	<i>R-1</i>
Stefan	Mebs	Niemcy	A-19, A-21
Adrian	Mermer	Wrocław	B-66
Mathias	Meyer	Wrocław	R-12
Andrzej	Miecznikowski	Wrocław	B-95
Witold	Mielcarek	Wrocław	B-89, B-95
Anna	Mietlarek-	Gdańsk	A-88
	Kropidłowska		
Alicja	Mikołajczyk	Wrocław	A-48
Natalia	Miniajluk	Wrocław	A-92
Roman	Minikayev	Warszawa	A-86
Barbara	Mirosław	Lublin	<i>S-5</i>
Andrzej	Misiuk	Warszawa	A-71, A-90
Włodzimierz	Miszta	Wrocław	<i>B-95</i>
Dariusz	Mucha	Kraków	<i>R-16</i>
Andrzej	Mycielski	Warszawa	<i>B</i> -73
Bartosz	Naskręcki	Poznań	<i>B</i> -72
Barbara	Nawrot	Łódź	A-3
Wojciech	Nitek	Kraków	A-58, B-34
Zygmunt	Nitkiewicz	Częstochowa	<i>B-84</i>
Aneta	Nodzelewska	Białystok	A-42
Anna Maria	Nowak	Wrocław	B-44, B-45
Maria	Nowak	Katowice	B-46, B-47, B-49
Marta	Nowak	Gdańsk	<i>B-2</i>
Karolina	Nowakowska-	Łódź	A-11
	Sapota		
Magdalena	Nowosielska	Łódź	<i>B-30</i>
Janina	Okal	Wrocław	A-74
Andrzej	Okuniewski	Gdańsk	A-88, B-20
Andrzej	Olczak	Łódź	R-6, A-40, B-26, B-67
Magdalena	Olejniczak	Łódź	B-31
Barbara	Oleksyn	Kraków	B-39
Dariusz	Oleszak	Warszawa	A-86
Marcin	Olszewski	Gdańsk	B-2, B-3, B-4, B-37
Michał	Opydo	Częstochowa	B-88
Marta	Orłowska	Poznań	<i>B-41</i>
Kinga	Ostrowska	Poznań	S-4
Marcin	Oszajca	Kraków	B-68
Marta	Otręba	Wrocław	A-41
Holger	Ott	Niemcy	<i>R-14</i>
Anita	Owczarzak	Poznań	A-14, A-95
Anna	Pajączkowska	Warszawa	<i>S</i> -7, S-8

Joanna	Palion-Gazda	Katowice	A-62
Damian	Paliwoda	Poznań	A-59, A-60, B-59
Marcin	Palusiak	Łódź	R-8, R-20, A-16, A-17, A-18,
			A-38, A-39, A-43, B-63
Yuliya	Pashynska	Ukraina	A-47
Wojciech	Paszkowicz	Warszawa	A-86, A-87
Robert	Paszkowski	Chorzów	A-83
Marek	Paściak	Czechy	R-23
Carsten	Paulmann	Niemcy	<i>A-12</i> , A-91, S-8
Katarzyna	Pawlus	Wrocław	A-28
<i>B</i> .	Penc	Kraków	R-11
Piotr	Perlin	Warszawa	S-2
Jerzy	Peszke	Katowice	B-80
Rafał	Petrus	Wrocław	B-55
Agata	Piaskowska	Kraków	A-97, B-34
Iva	Pichova	Czechy	A-4
Adam	Pietraszko	Wrocław	A-28, A-35, B-60, B-70
Agnieszka	Pietrzyk	Poznań	R-18, A-10, W-1
Bartłomiej	Pigulski	Wrocław	A-36, B-52
Monika	Pitucha	Lublin	A-29
Agnieszka	Pladzyk	Gdańsk	A-96
Dorota	Pogoda	Wrocław	B-11
Katarzyna	Pogorzelec-	Poznań	B-70
	Glaser		
Krzysztof	Polański	Łódź	<i>B-91</i> , B-92, B-94
Anna	Polasz	Katowice	B-46, B-47
Marta	Poleska	Gdańsk	<i>B</i> -4
Agnieszka	Polit	Kraków	A-2
Maryla	Połomska	Poznań	<i>B-70</i>
Łukasz	Ponikiewski	Gdańsk	A-96
Jan	Potempa	Kraków	<i>B-6</i>
Agnieszka	Poulain	Poznań	A-13
Krystyna	Prociów	Wrocław	B-89
Bartosz	Przybył	Wrocław	A-68
Maciej	Ptak	Wrocław	A-72
Lucjan	Pytlik	Kraków	A-82
Alicja	Rafalska-	Kraków	A-58, B-57
	Łasocha		
Kacper	Rajewski	Poznań	B-36
Jan	Rak	Katowice	A-84, B-74
Piotr	Ramza	Kraków	B-82
Marcin	Rasiński	Warszawa	<i>B</i> -73
Halina M	Ratajczak	Wrocław	<i>B-15</i>
Randy J.	Read	UK	<i>R-1</i>
Robert	Rejdak	Lublin	S-5
Anna	Roszka	Warszawa	R-17
	псыли	man szama	<b>I</b> (1)
Wit	Rogala-Rogalski	Kraków	B-34

Przemysław	Romanowski	Warszawa	A-71, A-90
Luca	Russo	Niemcy	R-13
Maria	Rutkiewicz	Łódź	A-11
Agnieszka	<b>Rybarczyk-Pirek</b>	Łódź	R-7, A-12, A-13, A-16, A-17,
			A-18
Urszula	Rychlewska	Poznań	A-37, B-22
Jacek	Rynkowski	Łódź	<i>B-30</i> , <i>B-31</i>
Wojciech	Rypniewski	Poznań	R-5,B-1
Marzena	Rządkowska	Lublin	B-19
В.	Sacher-Majewska	Opole	<i>R-17, A-76</i>
Janusz	Sadowski	Warszawa	A-90
Leonardo H.r.	Dos Santos	Szwajcaria	<i>B-23</i>
Dominika	Sarkowicz	<i>B-57</i>	<i>B-57</i>
Bożena	Sartowska	Warszawa	A-72
Aleksandra	Sawczenko	Lublin	B-25
Tomasz	Seidler	Kraków	R-21
Bartosz	Sekuła	Łódź	A-8, B-9
Miłosz	Siczek	Wrocław	A-41, A-51, A-52
Katarzyna	Sidorowicz	Białystok	A-42
Wiesława	Sikora	Kraków	A-82
Małgorzata	Sikorska	Gdańsk	A-55
<i>R</i> .	Sitko	Katowice	A-89
Tadeusz	Skarzyński	Wrocław	<i>R-12</i>
Stanisław	Skrzypek	Kraków	R-22
Jaromir	Smętek	Warszawa	A-32
Janusz W.	Sobczak	Warszawa	A-77
Kamil	Sobczak	Warszawa	A-71
Szymon	Sobczak	Poznań	A-59
Marta	Sobierajska	Wrocław	B-54
Maria	Sobocińska	Wrocław	A-53
Piotr	Sobota	Wrocław	B-55
Michał	Sowa	Wrocław	A-23, A-26, A-64
М.	Sozańska	Katowice	A-70
Mariola	Spalik	Częstochowa	B-81
Marcin	Stachowicz	Warszawa	A-34
Katarzyna	Stadnicka	Kraków	R-21, A-65, A-85, B-23
Radosław	Starosta	Wrocław	B-14
Wojciech	Starosta	Warszawa	B-58
Przemysław	Starynowicz	Wrocław	B-66
Justyna	Stec-Niemczyk	Kraków	B-6
Henning R.	Stennicke	Dania	B-6
Leo	Stephen	USA	R-14
Walter	Steurer	Szwajcaria	A-78
Szymon	Stolarek	Warszawa	R-15
Danuta	Stróż	Katowice	<i>B</i> -74
Marta	Struga	Warszawa	<i>B</i> -8, <i>B</i> -25, <i>B</i> -42
Radosław	Strzałka	Kraków	A-80
Paweł	Strzelczyk	Łódź	A-9

Monika	Strzelecka	Częstochowa	A-73
Ivanna	Subtelna	Ukraina	B-40
Marzena	Suder	Kraków	A-85
Aneta	Suseł	Poznań	<i>B-40</i> , <i>B-41</i>
Taduesz	Suski	Warszawa	S-2
М.	Swirowicz	Warszawa	A-91
Elżbieta	Szacoń	Lublin	B-19
Sławomir	Szafert	Wrocław	A-36, B-21, B-52
Mirosław	Szafran	Poznań	B-32
Małgorzata	Szczesio	Łódź	R-6, A-40, B-26
Grzegorz.	Szklarz.	Katowice	<i>B-49</i>
Daniel	Szulczyk	Warszawa	<i>B-25</i>
Marian	Szurgot	Łódź	B-91, B-92, B-93, B-94
Aneta	Szvmańska	Gdańsk	<i>B-10, B-37</i>
Anna	Szymańska	Kraków	A-56
Teresa	Szymańska-	Wrocław	<i>B</i> -53
1 cr csu	Buzar	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	2
Joanna	Szymkowiak	Poznań	B-22
Andrzei	Szytuła	Kraków	R-11
Katarzyna	Ślenokura	Wrocław	A-23 A-26 A-64
Joanna	Śliwiak	Poznań	R-1. R-4
Marta	Śnibida	Gdańsk	B-2 B-3 B-4
Svlwia	Światek	Kraków	R-19. A-1
Marcin	Światkowski	Łódź	B-64 B-65
Marek	Świrkowicz	Warszawa	S-7. S-8
Julita	Tałai	Łódź	A-10
Hasan	Tanak	Turcia	A-28
Koichi	Tanaka	Japonia	B-43
Michał	Taube	Poznań	B-5
Daniel	Tobbens	Niemcv	R-10
Paweł E.	Tomaszewski	Wrocław	A-92, A-93, A-94
Lluis Garcia	Torras	Łódź	<i>A</i> -7
J.	Trawczyński	Białvstok	A-92
Aleksandra	Trawka	Wrocław	B-27
Adam	Truchlewski	Łódź	R-6, A-40, B-26
Kinga	Trzcińska	Warszawa	B-7
Bartosz,	Trzewik	Kraków	B-34
Agata	Trzesowska-	Łódź	<i>B-64</i> , <i>B-65</i>
0	Kruszvńska		
Ilona	Turowska-Tyrk	Wrocław	B-11, B-12, B-27, B-33
Magdalena	Tworzydło	Kraków	A-2
Magda	Tvczvńska	Łódź	A-39
Ŭu.	Tyvanchuk	Ukraina	R-11
Zofia	Úrbańczyk-	Warszawa	A-29, B-19, B-43
5	Lipkowska		
Ryszard	Urbański	Poznań	<i>B-72</i>
Józef	Utko	Wrocław	A-48, A-49, A-53
Veneta	Videnova-	Wrocław	A-24, B-11, B-12, B-44, B-45

	Adrabińska		
Greg	Wachter	USA	R-14
Katarzyna	Wajda-	Wrocław	A-31
·	Hermanowicz		
Grzegorz.	Walczak	Częstochowa	B-84
Łukasz	Wardega	Wrocław	A-26
Joanna	Warvcha	Wrocław	B-89, B-95
Beata	Waržaitis	Poznań	<i>B-22</i>
Paulina	Wawrzyniak	Poznań	A-60. B-59
Thomas	Weber	Szwaicaria	A-45
Magdalena	Welke	Toruń	A-57. B-18
Grzegorz	Wesela-Bauman	Warszawa	A-33
Marek	Weselski	Wrocław	B-17, B-48, B-49, B-50
Barbara	Wicher	Poznań	B-13
Beata	Wieraszka	Łódź	B-26
Edvta	Wierzbicka	Warszawa	A-91, S-7, S-8
Marcin	Wierzchowski	Poznań	A-27
Woiciech	Wierzchowski	Warszawa	A-91 S-8
K.	Wieteska	Otwock-	A-91 S-8
	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	Świerk	,
Magdalena	Wilk	Wrocław	B-11. B-12
Marcus J.	Winter	Wrocław	R-12
Anna	Witkowska	Warszawa	<b>B-</b> 7
Marta	Witkowska-	Warszawa	B-73
	Baran		
Artur	Włodarczyk	Łódź	A-3
Bogusława	Włodarczyk	Czestochowa	B-84
Agnieszka	Wojciechowska	Wrocław	B-69
Jakub	Wojciechowski	Łódź	<i>B-28</i>
Andrzej	Wojtczak	Toruń	A-57, B-18
Sławomir	Wojtulewski	Białystok	A-44
Magdalena	Wojtyra	Ukraina	B-40
Krystyna	Wokulska	Chorzów	A-83
Zygmunt	Wokulski	Katowice	B-71
Janusz	Wolny	Kraków	A-78, A-79, A-80
Łukasz	Wołoszyn	Wrocław	A-20
Stanisław	Wosicki	Poznań	A-4
Anna	Woźniak	Lublin	S-5
Krzysztof	Woźniak	Warszawa	R-3, A-32, A-34
Agata	Wrońska	Częstochowa	A-75
Mirosław	Wrzecion	Wrocław	A-66
Joanna	Wspaniała	Katowice	A-84, B-74
Waldemar	Wysocki	Siedlce	A-29, B-19
Helena	Zabranska	Czechy	A-4
Paweł	Zajdel	Katowice	R-10
Jan	Zaręba	Wrocław	A-25, B-38
Aleksandra	Zatajska	Wrocław	A-31
Anna	Zawada	Częstochowa	A-73

М.	Zawadzki	Wrocław	A-92
Kamila	Zdrodowska	Częstochowa	B-86
Michał	Zdzalik	Kraków	B-6
Piotr	Zerzucha	Katowice	<i>B-46</i> , <i>B-47</i>
Igor	Zhukov	Warszawa	A-6
Marta	Zielak	Łódź	B-64, B-65
Kamil	Zieliński	Łódź	A-8, B-9
Andrzej	Zięba	Kraków	<i>B-82</i>
Jerzy	Zoń	Wrocław	A-25, B-16, B-38
Maciej	Zubko	Katowice	A-83, B-17
Patrycja	Zygoń	Częstochowa	B-80
Ewa	Żesławska	Kraków	B-39
Jóżef	Żmudzki	Częstochowa	<i>B-84</i>

# EXPERIENCE SUPERIOR X-RAY DATA QUALITY

Agilent provides user-friendly single-crystal X-ray diffraction systems for structure determination and high-throughput crystal diffraction screening. Whether you specialize in small molecules or macromolecules, Agilent's portfolio of X-ray instrumentation can help you extract the highest quality data from your samples.

You can try out Agilent's SuperNova and PX Scanner systems, both equipped with our brightest ever 2nd-generation Nova Cu source, by visiting one of our state-of-the-art X-ray Centers of Excellence.

Visit www.agilent.com/chem/xraydemo to take a virtual tour of our Center of Excellence in California and register your interest in collecting data on your own samples.

The Measure of Confidence



Meet the powerful new features of Agilent's CrysAlisPro software. Register for our 2013 webinar series: X-ray Crystallography Software and Applications at www.agilent.com/chem/xray\_eSeminars

© Agilent Technologies, Inc. 2013



**Agilent Technologies** 

## notatki \_\_\_\_\_

## notatki \_\_\_\_\_

## notatki \_\_\_\_\_

ISBN 978-83-906218-7-6