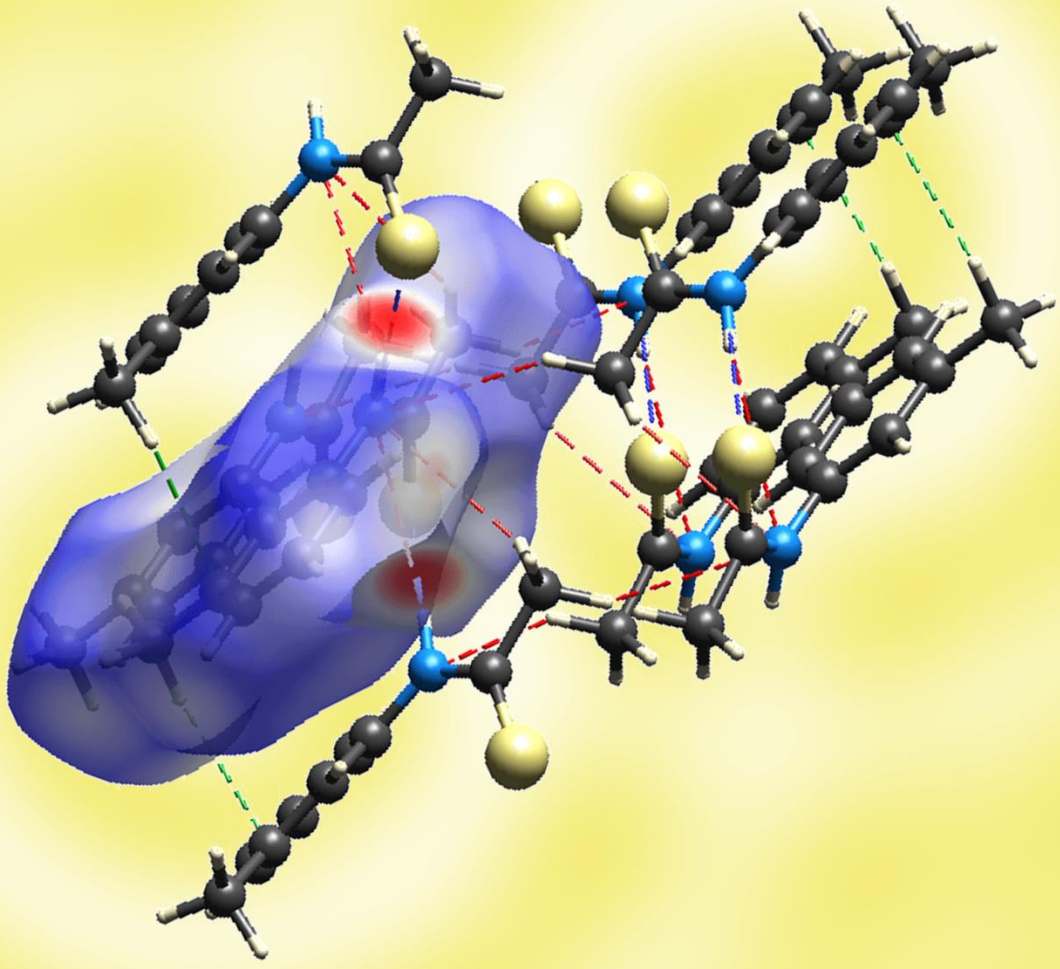
Komitet Krystalografii PAN
Polskie Towarzystwo Krystalograficzne
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN

57 Konwersatorium Krystalograficzne

Polish Crystallographic Meeting

Warsztaty Rigaku Oxford Diffraction
i Polskiego Towarzystwa Krystalograficznego

Wrocław, 24 - 26 VI 2015



57 Konwersatorium Krystalograficzne

Walne Zebranie i Warsztaty PTK

Wrocław, 24 – 26 VI 2015 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:
Rigaku Oxford Diffraction

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

Komitet Organizacyjny Konwersatorium:
Marek Wołcyrz - przewodniczący, Kazimierz Łukaszewicz - honorowy przewodniczący, Ewa Bukowska, Marek Daszkiewicz, Anna Gągor, Wasyl Kindżybało, Dorota Komornicka, Katarzyna Kowalska, Małgorzata Kucharska, Tamara Lukianova, Adam Pietraszko, Bartosz Przybył

Komitet Organizacyjny Warsztatów Rigaku Oxford Diffraction i PTK:
Mathias Meyer, Janusz Lipkowski, Zbigniew Kaszkur

Redakcja:
Marek Wołcyrz

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

ISBN 978-83-939559-4-7

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 57 Konwersatorium Krystalograficznego oraz Warsztatów Rigaku Oxford Diffraction i PTK dziękują wszystkim uczestnikom za udział w konferencji. Życzymy owocnych obrad i miłego pobytu w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

PROGRAM KONWERSATORIUM I WARSZTATÓW PTK

Środa, 24 czerwca 2015 r.

10:00 – 18:30	**WARSZTATY RIGAKU OXFORD DIFFRACTION I POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO „CRYSALIS^{PRO} WORKSHOP"** **Prowadzą dr Mathias Meyer i Przemysław Stec (Rigaku Oxford Diffraction, Wrocław) przy współudziale Grzegorza Próchniaka, Marcina Grzeszczyka i Tadeusza Skarżyńskiego**	**W**

Czwartek, 25 czerwca 2015 r.

9:00 – 9:10	**OTWARCIE KONWERSATORIUM**	
9:10 – 9:40	Mariusz Jaskólski, Wojciech Rypniewski Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry PAN, Poznań; Department of Crystallography, Faculty of Chemistry UAM, Poznań, **„Center for Biocrystallographic Research (CBB) – recent research highlights"**	**R-1**
9:40 – 10:10	Zbigniew Kaszkur Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa **„Nanokrystalografia *in situ*"**	**R-2**
10:10 – 10:30	Julia Bąkowicz, Krzysztof Konieczny i Ilona Turowska-Tyrk Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska **„Transformacje strukturalne w kryształach wywołane reakcjami fotochemicznymi w warunkach atmosferycznego oraz wysokiego ciśnienia"**	**R-3**
10:30 – 10:50	Dorota Komornicka, Marek Wołcyrz, Adam Pietraszko, Wiesława Sikora, Andrzej Majchrowski Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław; Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, Kraków; Instytut Fizyki Technicznej, WAT, Warszawa **„Nieporządek modowy. Przypadek $RbNbWO_6$"**	**R-4**
10:50 – 11:10	Andrzej Olczak Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka **„Czy struktura absolutna jest na pewno absolutna?"**	**R-5**
11:10 – 11:40	**PRZERWA**	

11:40 – 11:55	Agnieszka Kiliszek, Katarzyna Banaszak, Zbigniew Dauter, Wojciech Rypniewski Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań; Center for Cancer Research, National Cancer Institute, Argonne, USA **„Badania strukturalne kompleksów powtórzeń CUG I CAG z anty-sensowymi oligomerami PNA"**	**R-6**
11:55 – 12:15	Maria Rutkiewicz-Krotewicz, Anna Bujacz Institute of Technical Biochemistry, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Łódź University of Technology „**Crystal structure of cold adapted β-D-galactosidase from *Paracoccus* sp. 32d"**	**R-7**
12:15 – 12:30	Agnieszka Rybarczyk-Pirek, Marlena Łukomska, Marcin Palusiak, Sławomir Wojtulewski Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki; Zakład Chemii Teoretycznej, Uniwersytet w Białymstoku **„Grupa N-tlenkowa jako akceptor wiązania wodorowego w kokryształach N-tlenku p-nitropirydyny"**	**R-8**
12:30 – 12:45	Marlena Łukomska, Agnieszka Rybarczyk-Pirek, Mirosław Jabłoński, Marcin Palusiak Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki; Zakład Chemii Kwantowej, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń **„Struktura i oddziaływania niekowalencyjne ugrupowania N-tlenkowego"**	**R-9**
12:45 – 13:00	Justyna Dominikowska, Marcin Palusiak, Célia Fonseca Guerra, F. Matthias Bickelhaupt Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki; Department of Theoretical Chemistry and Amsterdam Center for Multiscale Modeling (ACMM), VU University Amsterdam; Institute for Molecules and Materials (IMM), Radboud University, Nijmegen **„Kooperatywność wiązań halogenowych"**	**R-10**
13:00 – 13:20	Radosław Strzałka, Janusz Wolny Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie **„Modelowanie kwazikryształów ikozaedrycznych - opis statystyczny"**	**R-11**
13:30 – 15:00	**OBIAD**	
15:00 – 15:30	Mathias Meyer, Marcus J. Winter Rigaku Oxford Diffraction, Wrocław and Culham, Oxfordshire. **„Advances in X-ray crystallography"**	**R-12**
15:30 – 15:45	Tadeusz Glenc Testchem, Pszów **„Dyfraktometr proszkowy firmy Rigaku. Nowe informacje"**	**R-13**
15:45 – 16:00	Uwe Preckwinkel Rigaku Europe SE, Ettlingen **„New Rigaku high resolution 3D X-ray microscopy"**	**R-14**

16:00 – 16:30	Thomas Hartmann STOE & Cie GmbH, Darmstadt **„X-ray diffraction systems – technical advantages and application-related benefits"**	**R-15**
16:30 – 16:50	Aleksandra Rosolska, Paweł Misiak, Grzegorz Banach Wrocław University of Technology, Wrocław Centre for Networking and Supercomputing **„E-SCIENCE.PL: specialized Web-based IT platform for Polish scientific laboratories. Services for crystallography labs"**	**R-16**
16:50 – 17:10	Kumar Preshant, Paulina M. Dominiak Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski **„Experimental charge density of nucleic acid bases in crystalline state: an intermolecular interaction perspective"**	**R-17**
17:10 – 17:30	Bartosz Przybył, Jan Janczak Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław **„Monoaksjalne krystaliczne kompleksy ftalocyjaniny cynku"**	**R-18**
17:30 – 19:00	**SESJA PLAKATOWA – A**	
19:00 – 21:00	**SPOTKANIE TOWARZYSKIE – ZAPRASZA RIGAKU OXFORD DIFFRACTION**	

Piątek, 26 czerwca 2015 r.

9:00 – 9:30	Fabiola Sanjuan-Szklarz, Magdalena Woińska, Slawomir Domagała, Paulina Dominiak, Krzysztof Woźniak Chemistry Department, Warsaw University **„How to get better quality structures from routine X-ray data collections"**	**R-19**
9:30 – 9:50	Piotr A. Guńka, Kamil F. Dziubek, Andrzej Gładysiak, Maciej Dranka, Jacek Piechota, Michael Hanfland, Andrzej Katrusiak, Janusz Zachara Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej; LENS, European Laboratory for Non-Linear Spectroscopy, Sesto Fiorentino; Instytut Chemii Materiałów, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań; ESRF, Grenoble **„Klatrat helowy i struktura arsenolitu pod zwiększonym ciśnieniem"**	**R-20**
9:50 – 10:10	Tadeusz M. Muzioł, Grzegorz Wrzeszcz, Natalia Tereba, Izabela Król Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu **„Badania strukturalne oraz właściwości magnetycznych i fluores-cencyjnych w układach [Cu/Fe(bpy/phen)$_3$]-[Cr/Fe(C_2O_4)$_3$]"**	**R-21**
10:10 – 10:25	Wojciech Nitek Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków **„Struktury krystaliczne organicznych soli (e)-cyjano(hydroksyimino) octanu etylu"**	**R-22**

10:25 – 10:40 Aneta Sieradzka, Małgorzata Domagała, Marcin Palusiak **R-23**
Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego
„**Oddziaływania halogenowe w pochodnych chinuklidyny"**

10:40 – 11:00 Kazimierz Stróż **R-24**
Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, Katowice
„Kombinatoryczne aspekty symetrii sieci"

11:00 – 11:30 PRZERWA

11:30 – 13:30 SESJA PLAKATOWA – B

13:30 – 15:00 OBIAD

15:00 – 16:00 WALNE ZEBRANIE POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO

16:00 – 16:20 Magdalena Woińska, Simon Grabowsky, Paulina M. Dominiak, Krzysztof Woźniak, Dylan Jayatilaka **R-25**
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski; Fachbereich 2 – Biologie/Chemie, Universität Bremen; School of Chemistry and Biochemistry, University of Western Australia, Crawley
„Precyzyjne i dokładne wyznaczanie pozycji atomów wodoru na podstawie danych rentgenowskich - czy udokładnienie Hirshfelda (HAR) stanie się alternatywą dla pomiarów neutronowych?"

16:20 – 16:40 Izabela Jendrzejewska, Paweł Zajdel **R-26**
Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice
„Synteza i właściwości fizykochemiczne spinelu $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanego cyną i dysprozem"

17:40 – 17:00 Stanisław J. Skrzypek **R-27**
AGH-University of Science and Technology, Kraków
„X-ray Diffraction Residual Stress (RS) and Quantitative Phase Analysis (QPA) as a non-destructive tool for quality control"

17:00 ZAKOŃCZENIE KONWERSATORIUM

17:10 – 18:15 PROJEKCJA FILMU „POWRÓT CHEMIKA"
pełnometrażowego filmu dokumentalnego o prof. Janie Czochralskim
reżyseria - Anna Laszczka, zdjęcia - Weronika Bilska, muzyka - Michał Lorenc, produkcja - Sylwester Banaszkiewicz i Marcin Kurek,
Media Brigade, Wrocław, 2014.
Film kilkakrotnie emitowany był w Telewizji Polskiej, a także został pokazany na międzynarodowym Festiwalu Camerimage w Bydgoszczy w 2014 r.

REFERATY PLENARNE
ORAL SESSIONS

R-1

CBB - RECENT RESEARCH HIGHLIGHTS

Mariusz Jaskolski[1,2], Wojciech Rypniewski[1]

[1]Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry PAN, Poznań,
[2]Department of Crystallography, Faculty of Chemistry UAM, Poznań,
mariuszj@amu.edu.pl

The following recent achievements and highlights of "headline" stories from the Center for Biocrystallographic Research in Poznań will be presented:

1. Determination of the crystal structure of retroviral protease in monomeric form in a crowdsourcing experiment with the participation of internet game-players [1].
2. Determination of the crystal structure of the left-handed Z-DNA duplex at record-setting resolution of 0.55Å [2].
3. Discovery of multipotent phytohormone binding by "Cytokinin-Specific" Binding Proteins [3].
4. Elucidation of the mechanism of potassium dependence of plant L-asparaginase [4].
5. Discovery and structure determination of modulated protein crystal structure with 28 copies in the asymmetric unit [5].
6. Determination of the crystal structure of a huge enzyme, PFK from yeast, with nearly 50000 atoms in the asymmetric unit [6].
7. Structural dissection of chitinases form extremophilic organisms [7].
8. Elucidation of structural determinants of trinucleotide repeats, linked to genetic diseases [8].

References

[1] F.Khatib, F.DiMaio, Foldit Contenders Group, Foldit Void Crushers Group, S.Cooper, M.Kazmierczyk, M.Gilski, Sz.Krzywda, H.Zabranska, I.Pichova, J.Thompson, Z.Popovic, M.Jaskolski, D.Baker (2011). Crystal structure of monomeric retroviral protease solved by protein folding game players. *Nature Struct. Mol. Biol.* **18**, 1175-1177.

[2] K.Brzezinski, A.Brzuszkiewicz, M.Dauter, M.Kubicki, M.Jaskolski, Z.Dauter (2011). High regularity of Z-DNA revealed by ultra high-resolution crystal structure at 0.55 Å. *Nucleic Acids Res.* **39**, 6238-6248.

[3] M.Ruszkowski, J.Sliwiak, A.Ciesielska, J.Barciszewski, M.Sikorski, M.Jaskolski (2014). Specific binding of gibberellic acid by Cytokinin-Specific Binding Proteins: a new aspect of plant hormone-binding proteins with PR-10 fold. *Acta Cryst.* D**70**, 2032-2041.

[4] M.Bejger, B.Imiolczyk, D.Clavel, M.Gilski, A.Pajak, F.Marsolais, M.Jaskolski (2014). Na^+/K^+ exchange switches the catalytic apparatus of K-dependent plant L-asparaginase. *Acta Cryst.* D**70**, 1854-1872.

[5] J.Sliwiak, Z.Dauter, M.Kowiel, A.McCoy, R.J.Read, M.Jaskolski (2015). ANS complex of St John's wort PR-10 protein with 28 copies in the asymmetric unit: a fiendish combination of pseudosymmetry with tetartohedral twinning. *Acta Cryst.* D**71**, 829-843.

[6] K.Banaszak, I.Mechin, G.Obmolova, M.Oldham, S.H.Chang, T.Ruiz, M.Radermacher, G.Kopperschlaeger, W.Rypniewski (2011). The crystal structures of eukaryotic phosphofructokinases from baker's yeast and rabbit skeletal muscle. *J. Mol. Biol.* **407**, 284-297.

[7] P.H.Malecki, C.E.Vorgias, M.V.Petoukhov, D.I.Svergun, W.Rypniewski (2014). Crystal structures of substrate-bound chitinase from the psychrophilic bacterium *Moritella marina* and its structure in solution. *Acta Cryst.* D**70**, 676-684.

[8] A.Kiliszek, W.Rypniewski (2014). Structural studies of CNG repeats. *Nucleic Acids Res.* **42**, 8189-8199.

R-2

NANOKRYSTALOGRAFIA *IN SITU*

Zbigniew Kaszkur

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

Dyfrakcja proszkowa rozwija sie od stulecia jako nauka fenomenologiczna oparta na teorii krystalografii ale uzupełniona o szereg przybliżonych formuł opisujących efekty temperaturowe, mikronaprężeń, rozmiaru krystalitów itp. Jej podstawy teoretyczne można oprzeć na fundamentalnej dla dyfrakcji proszkowej formule sumacyjnej Debye'a. Obecne możliwości obliczeniowe komputerów umożliwiają sprawdzenie części stosowanych przybliżonych formuł przez obliczenie dyfraktogramu wprost ze złożonego modelu atomowego, w którym można symulować naprężenia i defekty sieci. Takie testy [1,2,3] prowadzą do wniosku, że podstawowe prawa dyfrakcji (np.prawo Bragga, opis efektu Debye'a-Wallera D-W) są coraz mniej dokładnie spełniane przy zmniejszaniu rozmiarów krystalitów i np. metoda Rietvelda, choć często zbieżna, nie nadaje się do wiarygodnego opisu struktury małych nanokryształów. Dla nanokryształów o małych rozmiarach (D<10-20 nm) obserwowana stała sieci zależy zwykle od rozmiaru, położenie refleksu nie wyznacza rzeczywistej odległości międzypłaszczyznowej a różne refleksy wskazują na inne stałe sieci. Mikronaprężenia mają inny charakter niż w fazie litej i związane są głównie z powierzchnią krystalitów, występuje indukowany rozmiarem polimorfizm a drgania termiczne na powierzchni mogą zmieniać postać efektu D-W. Obserwowane są efekty rekonstrukcji powierzchni, gradientów koncentracji pierwiastków np. w segregacji powierzchniowej, częściowej amorfizacji itp.

Dlatego też dyfrakcja proszkowa małych nanokryształów wymaga opracowania nowych różnych od klasycznych podejść metodycznych a symulacje atomistyczne wraz z formułą Debye'a stanowią ich fundamentalny test.

Testy takie sugerują, że badane efekty są wielowymiarowe i ich efektywne badanie możliwe jest w trakcie ewolucji szeregu parametrów doświadczalnych jak temperatura czy skład gazowej atmosfery. Jest to tym bardziej istotne, że nanokryształy, mając znacznie większy stosunek powierzchni do objętości mają strukturę silnie zależną od składu atmosfery i sugerowanymi metodami badawczymi są metody in situ. O ile analiza pojedynczych dyfraktogramów musi uwzględniać czasem znaczące błędy dyfraktometryczne i ma małą dokładność o tyle badanie ewolucji dyfraktogramów może się oprzeć na analizie różnic, które mierzone są z wysoką precyzją (zależną głównie od statystyki pomiarowej) gdyż błędy dyfraktometryczne odejmują się.

Proponowana przez mój zespół metoda badawcza umożliwia interpretację w/w zjawisk i umożliwiła np. analizę rekonstrukcji powierzchni nanokryształów Pt przy desorpcji wodoru [4] oraz chemisorpcji NO [5] wyjaśniając nowoodkryte zjawisko niskotemperaturowej koalescencji Pt. Zaproponowaliśmy ogólną metodę detekcji rekonstrukcji powierzchni nanokryształów [6]. W badaniach nanokrystalicznych stopów udało się uzyskać kontrolę nad stopniem segregacji składników (stop PdAg) umożliwiającą powtarzalną i odwracalną segregację oraz jej interpretację modelową. Umożliwiły one wgląd w elementarne zjawiska dyfuzji biegnące w nanokrysztale stopu i w ich mechanizm- różniący się od mechanizmu wakancyjnego [7].

R-2

Proponowane, nowe narzędzia nanokrystalografii *in situ* można stosować w obszarze tzw. przerwy ciśnieniowej i materiałowej - rzadko dostępnej do badań innymi technikami.

Literatura

[1] Kaszkur Z., J. Appl. Crystall., **33** (2000) 87.
[2] Kaszkur Z., Mierzwa B., Pielaszek J., J. Appl. Crystall., **38** (2005) 266 .
[3] Kaszkur Z., Zeitschrift für Kristallographie, **23** (2006) 147.
[4] Rzeszotarski P., Kaszkur Z., Phys. Chem. Chem. Phys., **11** (2009) 5416.
[5] Kaszkur Z., Rzeszotarski P., Juszczyk W., J. Appl .Crystallogr., **47** (2014) 2069.
[6] Kaszkur Z., Mierzwa B., Juszczyk W., Rzeszotarski P., Łomot D., RSC Adv., **4** (2014) 14758.
[7] Kaszkur Z., Juszczyk W., Łomot D., Phys. Chem. Chem. Phys., (2015), DOI: 10.1039/C5CP00312A

R-3

TRANSFORMACJE STRUKTURALNE W KRYSZTAŁACH WYWOŁANE REAKCJAMI FOTOCHEMICZNYMI W WARUNKACH ATMOSFERYCZNEGO ORAZ WYSOKIEGO CIŚNIENIA

Julia Bąkowicz, Krzysztof Konieczny i Ilona Turowska-Tyrk

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

Celem naszych badań jest monitorowanie zmian, jakie zachodzą w strukturze kryształów w wyniku reakcji fotochemicznych przebiegających w warunkach różnego ciśnienia za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej.

Monitorowane zmiany dotyczą:

- odległości i kątów pomiędzy fragmentami cząsteczki, biorącymi bezpośredni udział w reakcji fotochemicznej,
- orientacji całych cząsteczek i ich fragmentów w komórce elementarnej,
- objętości wolnej przestrzeni w krysztale, głównie wokół centrum reakcji,
- geometrii oddziaływań międzycząsteczkowych, głównie wiązań wodorowych,
- parametrów komórki elementarnej,
- zawartości cząsteczek produktu w krysztale.

Prowadzone przez nas badania są pierwszymi tego typu na świecie. Wymagają one wyznaczenia wysokociśnieniowych struktur kryształów czystego substratu i produktu oraz wielu struktur kryształów częściowo przereagowanych, tzn. zawierających oba składniki w różnych proporcjach i charakteryzujących się nieporządkiem substrat-produkt. Niewątpliwie proces ten stanowi ogromne wyzwanie dla badaczy.

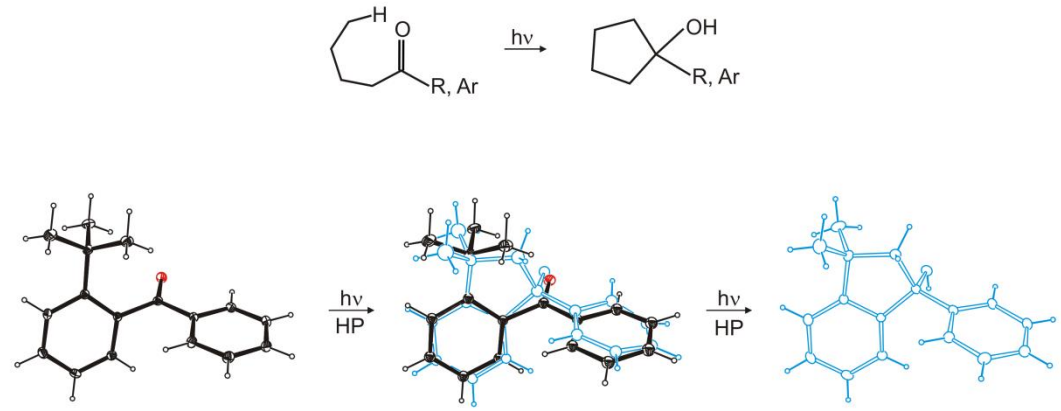
Znajomość w/w struktur pozwala poznać zachowanie się fotoreaktywnych cząsteczek w kryształach i zrozumieć przebieg zachodzących reakcji fotochemicznych oraz poznać wpływ ciśnienia na drogę reakcji.

W ramach prezentacji przedstawione zostaną wyniki badań monitorujących zmiany strukturalne w kryształach 2-*tert*-butylofenylofenylometanonu (I) [1] oraz 4-(2,4,6-triizopropylobenzoilo)benzoesanu benzyloamoniowego (II) [2] (Rys.1).

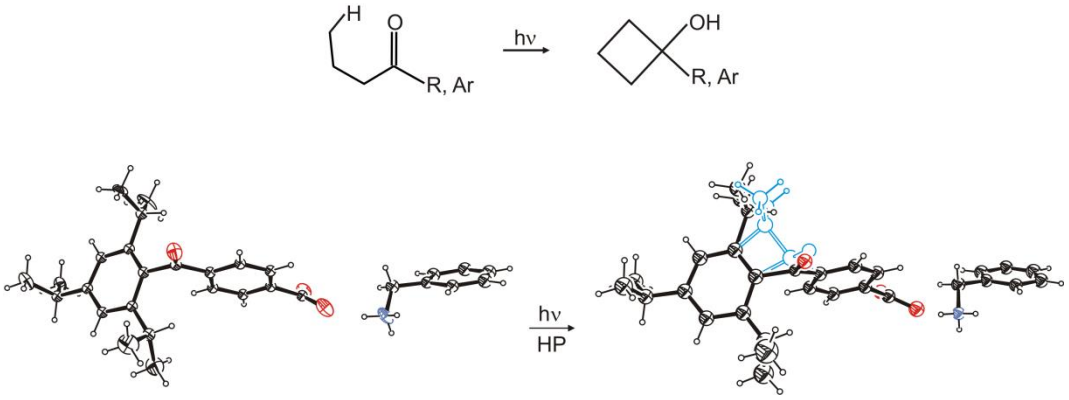
Przeprowadzone badania ujawniły m.in., że wpływ ciśnienia na zmiany strukturalne w kryształach, będące skutkiem reakcji fotochemicznej, oraz na kinetykę reakcji jest znacznie większy w przypadku związku (II) niż związku (I).

R-3

Związek (I):



Związek (II):



Rys. 1. Schemat badanych reakcji fotochemicznych oraz struktury cząsteczek w krysztale czystego substratu, w krysztale częściowo przereagowanym i w krysztale czystego produktu.

Literatura

[1] J. Bąkowicz, I. Turowska-Tyrk, *CrystEngComm,* 2014, 16, 6039-6048.

[2] K. Konieczny, J. Bąkowicz, I. Turowska-Tyrk, 8th Frolic Goats Workshop on High Pressure Diffraction, Poznań, 26.04 – 28.04.2015r. *Materiały konferencyjne*, 24.

R-4

MODAL DISORDER. CASE OF $RbNbWO_6$

Dorota Komornicka[1], Marek Wołcyrz[1], Adam Pietraszko[1], Wiesława Sikora[2] and Andrzej Majchrowski[3]

[1] Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław 2, Poland;
[2] Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland;
[3] Institute of Applied Physics, Military University of Technology, 2 Kaliskiego St., 00-908 Warszawa, Poland.

The typical approach for solving a problem that involves explaining the origin of structured diffuse scattering (DS) is to find a proper model of short-range order, or in other words, to propose an appropriate model for correlations occurring in the crystal. Several examples of this approach were described by Withers [1]. In the case of $RbNbWO_6$ (Fig. 1), however, it was not possible to find a simple 'model of disorder' that consists of uniform displacements or substitutions of atoms forming the structure. Although the diffuse scattering pattern itself (Fig. 2) appeared to be simple (relatively sharp and uniform streaks), diffuse scattering extinction rules that are complex and difficult to explain hinder the construction of a model. Therefore, we decided to focus our attention on a group theory approach, so-called 'mode crystallography' (see, e.g., [2, 3]), which could suggest the possible directions of atomic displacements leading to the cubic → tetragonal phase transition and producing the required diffraction effects.

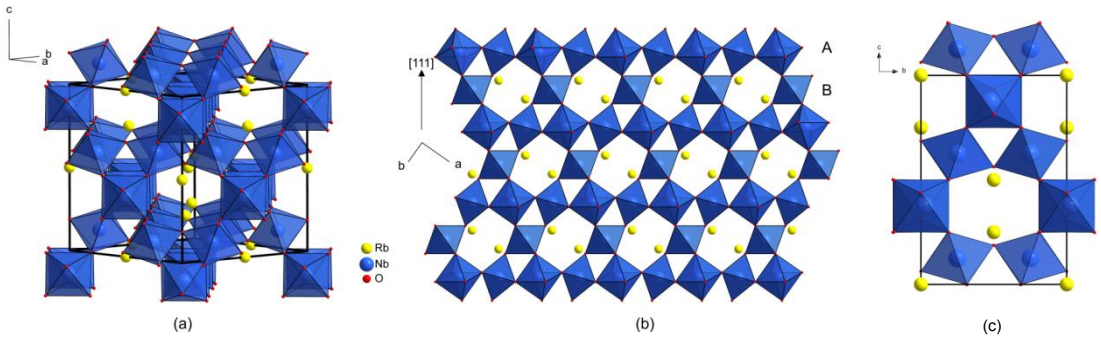


Fig. 1. View of the average crystal structure of $RbNbWO_6$ in the cubic (a, b) and tetragonal (c) phase.

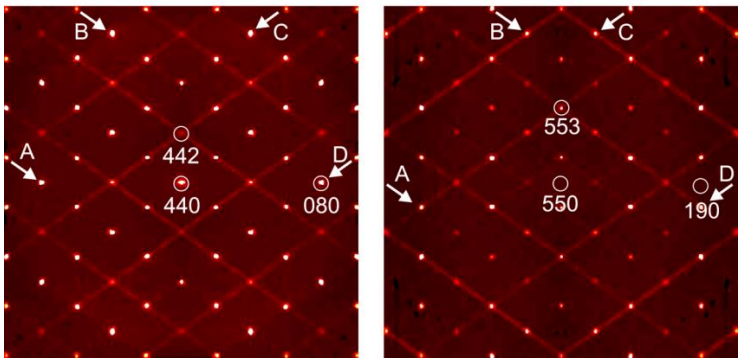


Fig. 2. Experimental sections of the reciprocal space of cubic $RbNbWO_6$. Both sections are perpendicular to [110]* direction. Left one crosses 440 reflection and right one – 550. Note the characteristic DS extinctions of certain streaks (their directions are indicated by arrows and denoted by A–D marks).

R-4

A complex scheme of atomic displacements (modes) that break the $Fd\bar{3}m$ symmetry of the high-temperature ($T_c > 395$ K) cubic phase of $RbNbWO_6$ and ultimately lead to a phase transition to the tetragonal phase was determined using the group theory approach (MODY program [4]). The resulting set of modes was used to construct a model of the disordered crystal that provides diffuse scattering (particularly characteristic extinctions) that is highly consistent with the experimental results.

The resulting solution reveals a disordered structure of cubic $RbNbWO_6$, which is a system of intersecting {111}-type planes (Fig. 3) in which Nb/W atoms (statistically occupying the centers of oxygen octahedra) are shifted along three symmetry-equivalent ⟨110⟩ directions parallel to these planes. Oxygen atoms also move in a characteristic manner, but their shifts are considerably smaller and do not substantially affect the diffuse scattering pattern. The movements of Rb atoms are large but uncorrelated. The obtained picture of the local structure of cubic $RbNbWO_6$ makes it necessary to change the interpretation of existing physical measurements, particularly dielectric measurements.

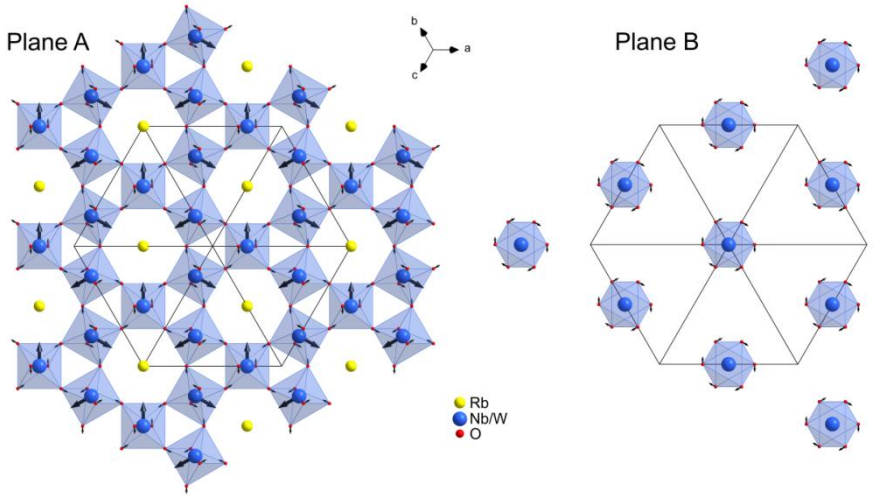


Fig. 3. Scheme of atomic displacements according to $\boldsymbol{\tau_2}$ / $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_5$ modes in type A (left) and type B (right) planes (cf. Fig 1). All shifts are parallel to the planes. The lengths of the shift vectors are exaggerated. The pictures have the same scale and origin and can be superimposed.

Furthermore, the determined structure of the low-temperature tetragonal phase that exists below 395 K was found to be non-polar (space group $I\bar{4}2d$). Group theory analysis provides a coherent picture of the phase transition from the disordered cubic phase to the ordered tetragonal phase. At T_c, in a multimodal crystal of the high-temperature phase, mode symmetry breaking occurs, and each of the four displacive modes is decomposed: only 1/4 of the atoms of every mode of $\mathbf{k} = (x, x, x)$ retain their ⟨110⟩-type in-plane displacements; the displacements of the remaining atoms undergo reorientation to fulfill the conditions imposed by the $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ mode. The former group of displacements defines the direction of the appearing tetragonal axis.

References

[1] R. L. Withers, Z. Kristallogr. 220 (2005) 1027-1034.
[2] R. L. Withers, M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, D. Orobengoa, Acta Crystallogr. Sect. B 66 (2010) 315-322.
[3] J. M. Perez-Mato, D. Orobengoa, M. I. Aroyo, Acta Crystallogr. Sect. A 66 (2010) 558-590.
[4] W. Sikora, F. Białas, L. Pytlik, J. Appl. Crystallogr. 37 (2004) 1015-1019.

R-5

IS ABSOLUTE STRUCTURE REALY ABSOLUTE?

Andrzej Olczak

Institute of General and Ecological Chemistry, Łódź University of Technology, Żeromskiego 116, 90-924

It was often, and rightly so, stressed that *absolute structure* determination should be accompanied by determination of some adequate physical property, if the qualifier "absolute" is supposed to have any meaning [1, 2, 3]. But setting the issue of the determination of physical properties aside, it is worth recalling that the status of *absolute structure* determination is different for chiral and nonchiral crystal structures. Determination of *absolute structure* for chiral crystals is absolute in the purely structural sense [2]. By this I mean that every diffraction experiment – with appropriate inversion-distinguishing power – carried out on a given crystal will result in "exactly the same", *i.e.*, non inverted coordinates of atoms of the crystal structure under study. This is not true for the *absolute structure* determination for nonchiral crystals, because not only recurrent measurements on the same crystal can result in the oposite *absolute structure* (absolute orientation), but one can get both, the structure and its inverted image from one and the same diffraction data set. This is possible because of an ambiguity in the choice of the coordinate frame. In the monoclinic system, *i.g.*, there always exist two completely equivalent choices of basic lattice vectors (rotated by 180° about *y* axis): **a, b**, **c** and **-a, b**, **-c** which result in the same unit cell parameters: a, b, c, α, β, γ . Each of the two choices leads to different indexing of the diffraction pattern, which results in invertion of signs of all Bijvoet pairs and consequently to mutually inverted structures, which can be both refined with Flack parameter equal to zero.

It is difficult to imagine a situation less suitable for the usage of a qualifier "absolute" than the one mentioned above, when both opposed possibilities are equally appropriate for structure description. Such a departure from the original meaning of the term "absolute" can be a source of confusion leading, *e.g.*, to inappropriate usage of the term "racemic twin".

Because resonant scattering is an essential fenomenon in *absolute structure* determination, I suggest that nonchiral structures where unresolved ambiguity with respect to the choice of the coordinate system exists could be rather called *resonance consistent structures* when Flack paramter is refined to zero and *resonance inconsistent structures* when it is refined to the value of one. Such terminology demonstrates correctness of the refinement process and decouples it from the arbitrary choice of the coordinate system. For nonchiral crystals the term "absolute structure" or better "absolute orientation" should be reserved for situations where crystal description allows for unequivocal reproduction of crystal orientation in respect to the external (laboratory) coordinate system.

References

[1] D. Rogers, In *Anomalous Scattering*, edited by S. Ramaseshan & S. Abrahams, (1975) pp. 231-250. Copenhagen: Munksgaard Ltd.
[2] A. M. Glazer, K. Stadnicka, *Acta Crystallographica*, **A45**(3) (1989) 234-238.
[3] H. Flack, *Helvetica Chimica Acta*, **86**(4) (2003) 905-921.

R-6

BADANIA STRUKTURALNE KOMPLEKSÓW POWTÓRZEŃ CUG I CAG Z ANTYSENSOWYMI OLIGOMERAMI PNA

Agnieszka Kiliszek[1], Katarzyna Banaszak[1], Zbigniew Dauter[2] i Wojciech Rypniewski[1]

[1]Instytut Chemii Bioorganicznej, Polska Akademia Nauk, Poznań, Polska
[2]Center for Cancer Research, National Cancer Institute, Argonne, USA

Zaburzenia wywoływane przez toksyczne cząsteczki mRNA stanowią specyficzną klasę chorób genetycznych. Mechanizm prowadzący do rozwoju choroby polega na nadmiernym zwielokrotnieniu specyficznych powtórzeń mikrosatelitarnych w DNA znajdujących się w obrębie niektórych genów. Są nimi przede wszystkim powtórzenia trójnukleotydowe (TNR) lecz również i takie, które zawierają cztery-, pięć- i sześć powtarzających się reszt nukleotydowych. Typowo w genie znajduje się mniej niż trzydzieści powtarzających się jednostek mikrosatelitarnych lecz kiedy ich liczba wzrośnie do 40-50 stają się toksyczne. W ekstremalnych przypadkach liczba powtórzeń może dochodzić do kilku tysięcy.

Pierwszą zidentyfikowaną chorobą wywoływaną przez zmutowane cząsteczki RNA jest dystrofia miotoniczna typu 1. Jest ona związana z powtórzeniami typu CTG znajdującymi się w regionie niekodującym 3' (3'UTR) genu *DMPK*. Powtórzenia CAG występują najczęściej w regionach kodujących genów i związane są z chorobami poliglutaminowymi (polyQ), w których to produkt białkowy jest patogenny. Istnieją jednakże dowody, że również RNA jest zaangażowane w patogenezę chorób polyQ. Nadmiernie zwielokrotnione powtórzenia CTG i CAG są transkrybowane i obecne w mRNA, gdzie tworzą struktury spinek, w których dominuje dwuniciowy trzon. Niektóre białka komórkowe wykazują nadmierne powinowactwo do trzonu spinki, co obniża ich poziom w komórce i prowadzi do zaburzenia homeostazy.

Dystrofia miotoniczna i choroby poliglutaminowe są chorobami neurodegeneracyjnymi, które ujawniają się zazwyczaj w wieku dojrzałym. Są one progresywne a leczenie jest jedynie objawowe. Istnieje zatem nagląca potrzeba znalezienia odpowiedniej terapii. Jest to odzwierciedlone w intensywności prowadzonych badań w ostatnich latach. Jedną z proponowanych metod leczenia jest terapia typu antysens, która polega na wiązaniu się oligomeru do docelowej cząsteczki patogennego RNA i blokowaniu miejsc nadmiernego wiązania się białek lub na inhibicji translacji toksycznego białka polyQ. Testowanymi lekami typu antysens są oligomery zawierające modyfikację typu LNA (ang. *locked nucleic acid*), pochodne morfolinowe czy PNA (ang. *peptide nucleic acid*). W przypadku ostatniego otrzymano obiecujące wyniki wstępne. Oligomer PNA wykazywał największą specyficzność wobec zwielokrotnionych powtórzeń CAG w mRNA zmutowanego genu *HD* kodującego białko huntingtynę.

Celem naszych badań było otrzymanie struktur krystalicznych cząsteczek RNA zawierających powtórzenia CUG i CAG ze związanym antysensowym oligomerem PNA. Na tej podstawie chcieliśmy uzyskać informację w jaki sposób PNA rozpoznaje powtórzenia i w jaki sposób wpływa na strukturę patogennych RNA. Dodatkowo chcieliśmy podjąć próbę wytłumaczenia niezwykłej selektywności sekwencyjnej cząsteczek PNA, które nie tolerują niesparowań i tworzą jedynie typowe pary Watson-

Crick z kwasami nukleinowymi. W tym celu krystalizowaliśmy heterodupleksy PNA-RNA, które zawierały niekanoniczne pary U-T lub A-A, ale w rezultacie otrzymaliśmy dupleks PNA-PNA zawierający niesparowanie typu T-T.

Na tegorocznym konwersatorium krystalograficznym przedstawimy dwie struktury kompleksów RNA z ich antysensowymi oligomerami PNA oraz strukturę PNA-PNA z niesparowaniami typu T-T. Oligomery RNA zawierające powtórzenia CUG oraz CAG były krystalizowane z komplementarnymi do nich PNA. Zgodnie z naszą wiedzą otrzymane przez nas modele RNA-PNA są pierwszymi strukturami określonymi metodą dyfrakcji promieniowania X na kryształach. W przypadku modelu PNA-PNA jest to pierwszy przykład dupleksu PNA zawierającego niekanoniczną parę.

Finansowanie:
Narodowe Centrum Nauki [UMO-2011/01/B/NZ1/04429] i Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego [Iuventus Plus, IPI2012 045072; KNOW Poznań RNA Centre, 01/KNOW2/2014].

R-7

CRYSTAL STRUCTURE OF COLD ADAPTED β-D-GALACTOSIDASE FROM *Paracoccus* sp. 32d

Maria Rutkiewicz-Krotewicz, Anna Bujacz

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

The presented β-D-galactosidase from *Paracoccus* Sp.32d (*Par*βDG) belongs to enzymes (EC 3.2.1.23) that catalyze the hydrolysis of terminal non-reducing β-D-galactose residue in β-D-galactosides. They have been a focus of numerous researchers due to their utility in a variety of industrial technologies. One of the most appealing applications is hydrolysis of lactose in diary products, which not only results in production of lactose-free food for people with lactose intolerance, but also increases sweetness and eliminates "sandy effect" enhancing the product quality.

Nowadays, more and more efforts are focused on searching for the enzymes' homologs that exhibit additionally beneficial features, without a loss of efficiency. Extremophilic enzymes are those, who maintain enzymatic activity in harsh environments. The most desirable are the ones that possess significantly lower optimum reaction temperature, but their enzymatic activity remains at a comparable level to their mesophilic analogs [2].

The *Par*βDG have tendency to crystallize as very thin long needles, which is the worst morphology for diffraction experiment. Crystals were obtained by the hanging drop vapor-diffusion method with an addition of dichloromethane to the mixture containing mPEG and ammonium acetate as precipitants. The X-ray diffraction data were collected at the PX13 Petra in Hamburg, Germany and processed by XDS program up to resolution of 2.4 Å. Structure was solved in orthorhombic space group $P2_12_12_1$.

Since neither the size nor the domain arrangement of ParβDG were typical, the multiple models were used for the Molecular Replacement: 3HN3, 3FN9, 3CMG, 3BGA, 3GM8 and Multiple Domain Model from different PDBs (3HN3, 1T9K, 3FN9, 1Q33). The resulting solution still contained doubtful fragments, which were manually deleted to create a model for PHENIX AutoBuilt. After rebuilding R_{work} and R_{free} values 22.24% and 28.54% were obtained, respectively, with 1362 residues successfully built and with the sharp trace of the missing fragments in the F_o-F_c electron density maps. The further model building was performed manually.

As a result the crystal structure of a five domain enzyme, with its active site located on the dimer interface was obtained. The catalytic sites (shallow and deep ones) are constituted by the amino acid residues from the central domain (289 aa) and fourth domain of the adjacent molecule. The fourth (96 aa) and fifth (100 aa) domains additionally stabilizes the functional dimmer.

References

[1] Wierzbicka-Woś A., Cieśliński H., Wanarska M., Kozłowska-Tylingo K., Hildebrandt P., Kur J. Microbial Cell Factories 2011, **10**;108

[2] Cavicchioli R., Siddiqui K.S., Andrews D. Current Opinion Biotech **13** (2002) 253-61.

R-8

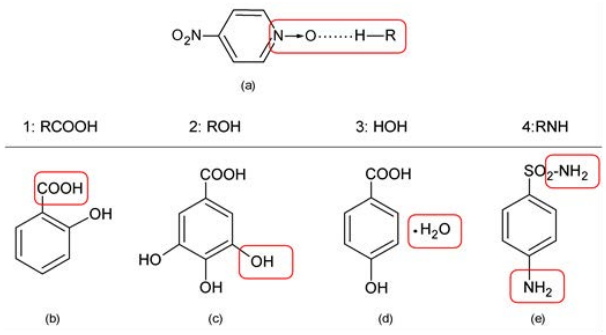
GRUPA *N*-TLENKOWA JAKO AKCEPTOR WIĄZANIA WODOROWEGO W KOKRYSZTAŁACH *N*-TLENKU *P*-NITROPIRYDYNY

Agnieszka Rybarczyk-Pirek[a], Marlena Łukomska[a], Marcin Palusiak[a], Sławomir Wojtulewski[b]

[a] *Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź*
[b] *Zakład Chemii Teoretycznej, Uniwersytet w Białymstoku, ul. Hurtowa 1, 15-339 Białystok*

Zainteresowanie grupą *N*-tlenków aromatycznych wynika z ich możliwości aplikacyjnych w syntezie organicznej, chemii związków kompleksowych, katalizie a także ze względu na ich znaczenie biologiczne. Jednocześnie pomimo licznych zastosowań sama grupa *N*-tlenkowa nie była dotychczas obiektem szerokich studiów strukturalnych, szczególnie w odniesieniu do możliwości tworzenia trwałych połączeń międzycząsteczkowych.

Prowadzone prace objęły syntezę i badania krystalograficzne nowych kokryształów *p*-nitro-*N*-tlenku pirydyny z włączeniem analizy porównawczej danych bazy z Cambridge. Otrzymano 4 nowe struktury krystaliczne, w których grupa *N*-tlenkowa pełni funkcję akceptora wiązań wodorowych wobec różnych grup donorowych. Przegląd bazy danych ujawnił istnienie kolejnych 7 kokryształów stabilizowanych podobnego typu oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Otrzymane wyniki posłużyły do analizy wybranych parametrów geometrycznych, opisu charakteru wiązań wodorowych, zmian struktury grupy *N*-tlenkowej pod ich wpływem, oraz do porównania obserwowanych syntonów molekularnych.



Rys. 1. Wzory strukturalne komponentów chemicznych otrzymanych kokryształów. W ramkach wskazano grupy protonodonorowe i protonoakceptorowe uczestniczące w wiązaniach wodorowych.

Rezultaty badań krystalograficznych zostały porównane z wynikami obliczeń kwantowo-chemicznych celem wskazania parametrów geometrycznych, topologicznych i energetycznych opisujących wiązania wodorowe z grupą *N*-tlenkową jako akceptorem protonu. Dodatkowo, w celu szczegółowego opisu tytułowych oddziaływań, wykonano analizę molekularnych powierzchni Hirshfelda.

R-9

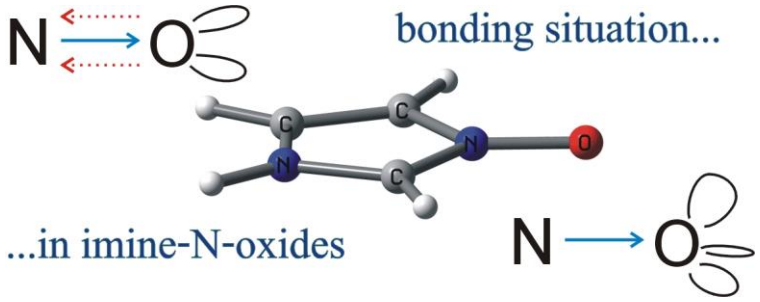
STRUKTURA I ODDZIAŁYWANIA NIEKOWALENCYJNE UGRUPOWANIA *N*-TLENKOWEGO

Marlena Łukomska[1], Agnieszka Rybarczyk-Pirek[1], Mirosław Jabłoński[2], Marcin Palusiak[1]

[1] *Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, ul. Pomorska 163/165, 90-263 Łódź*
[2] *Zakład Chemii Kwantowej, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń*

Związki należące do klasy *N*-tlenków stanowią coraz liczniejszą grupę. Ich popularność można wytłumaczyć zastosowaniem tego typu ugrupowań w takich dziedzinach jak elektronika, agrochemia, synteza organiczna czy medycyna [1-7]. Pomimo znacznego zainteresowania *N*-tlenkami natura samego ugrupowania *N*-tlenkowego budzi pewne kontrowersje [8,9].

Dokonano przeszukania krystalograficznej bazy danych CSD [10] pod kątem czterech różnych klas związków zawierających grupę *N*-tlenkową oraz struktur, w których obecne jest wiązanie wodorowe, którego akceptorem byłoby ugrupowanie *N*-tlenkowe. Otrzymane dane eksperymentalne zestawiono z wynikami badań przeprowadzonych metodami chemii obliczeniowej: analizy QTAIM [11] i NBO [12,13].



Rys. 1. Schemat wiązania azot-tlen w *N*-tlenku imidazolu.

Literatura

[1] M. R. Grimmett, *Adv. Heterocycl. Chem.* **27** (1980) 241.
[2] H. Cerecetto, M. González, *Current Topic Med. Chem.,***2** (2002) 1185.
[3] G. Mlostoń, M. Jasiński, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, **89** (2006) 1304.
[4] J. Balzarini, M. Stevens, E. de Clercq, D. Schols, C. Pannecouque, *JAC*, **55** (2005) 135.
[5] N. Shakya, G. Garg, B. Agrawal, R. Kumar, *Pharmaceuticals*, **5** (2012) 690.
[6] J. R. Ussher, G. D. Lopaschuk, A. Arduini, *Atherosclerosis*, **231** (2013) 456.
[7] S. Sharma, P. K. Sharma, N. Kumar, R. Dudhe, *Biomed. Pharmacother.*, **65** (2011) 244.
[8] J. A. Dobado, H. Martinez-Garcia, J. M. Molina, M. R. Sunberg, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 8461.
[9] I. Love, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 10507.
[10] F. H. Allen, *Acta Cryst. Sect. B* **58** (2002) 380.
[11] R. Bader „*Atoms in Molecules: A Quantum Theory*", Oxford University Press, 1994**,** USA.
[12] A. E. reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **88** (1988) 899.
[13] F. Weinhold, C. R. Landis "*Valency and Bonding-A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*", Cambridge Univeristy Press, 2005, UK.

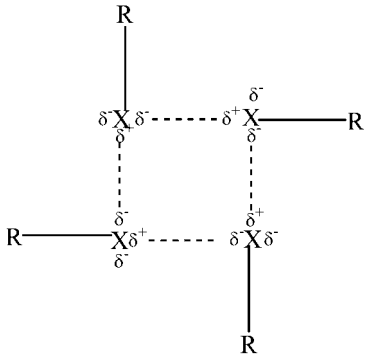
R-10

KOOPERATYWNOŚĆ WIĄZAŃ HALOGENOWYCH

Justyna Dominikowska,[a)] Marcin Palusiak,[a)] Célia Fonseca Guerra,[b)] F. Matthias Bickelhaupt[b),c)]

a) Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź
b) Department of Theoretical Chemistry and Amsterdam Center for Multiscale Modeling (ACMM), VU University Amsterdam, De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam, The Netherlands
c) Institute for Molecules and Materials (IMM), Radboud University Nijmegen, Heyendaalseweg 135, 6525 AJ Nijmegen, The Netherlands

W strukturze krystalicznej oksymu α-bromoacetofenonu pochodzącej z krystalograficznej bazy danych CSD [1] stwierdzono istnienie motywu strukturalnego o symetrii C_4 [2] stabilizowanego za pomocą wiązań halogenowych [3]. Układy modelowe, w których występuje motyw strukturalny przedstawiony na Rysunku 1 rozważono w świetle teorii oddziaływań wielociałowych [4].



Rys. 1. Układ modelowy o symetrii C_4 stabilizowany przez wiązania halogenowe (X oznacza atom halogenu zaś R - grupę do niego przyłączoną).

Rozważono układy, w których atom halogenu X=F, Cl, Br, I zaś R to grupy: metylowa, trifluorometylowa oraz aminowa. Dla układów, w których zaobserwowano znaczące wartości energii związane z synergią oddziaływań, dokonano dekompozycji energii (ang. *Energy Decomposition Analysis*, *EDA*) oraz analizy orbitali molekularnych. Obliczeń dokonano zgodnie z metodologią zastosowaną w programie ADF [5]. Na tej podstawie stwierdzono, że głównym źródłem synergii oddziaływań halogen – halogen są oddziaływania orbitalowe (zaobserwowano nie tylko częściowe przeniesienie gęstości elektronowej z wolnej pary elektronowej atomu halogenu, ale także słabe wiązanie zwrotne, ang. *back-bonding*).[6]

Literatura

[1] F. H. Allen, *Acta Cryst. B.*, **58** (2002) 380.
[2] D. Hankins, J. W.Moskowitz, F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 4544.
[3] J.B. Wetherington, J.W. Moncrief, *Acta Crystallogr. B.*, **29** (1973) 1520.
[4] J. Dominikowska, M. Palusiak, *Chem. Phys. Lett.*, **583** (2013) 8.
[5] ADF2013, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, http://www.scm.com.
[6] J. Dominikowska, M. Palusiak, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, wyniki nieopublikowane.

R-11

MODELOWANIE KWAZIKRYSZTAŁÓW IKOZAEDRYCZNYCH – OPIS STATYSTYCZNY

Radosław Strzałka*, Janusz Wolny

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
**email: strzalka@fis.agh.edu.pl*

Strukturę atomową kwazikryształów ikozaedrycznych modeluje się najczęściej poprzez użycie opisu sześciowymiarowego w ramach metody rzutowania wielowymiarowego [1,2]. W tym podejściu rozważa się trójwymiarowe bryły jako hiperatomy rozciągnięte do wielowymiarowych obiektów w tzw. przestrzeni prostopadłej, dekorujące węzły periodycznej sieci sześciowymiarowej. Obiekty te nazywa się „powierzchniami atomowymi" lub „domenami obsadzenia" („atomic surface" lub „acceptance domain"). Rzeczywistą strukturę atomową otrzymuje się poprzez zrzutowanie modelu wielowymiarowego (węzły sieci wielowymiarowej udekorowane trójwymiarowymi atomami) na przestrzeń fizyczną. Udokładnienie struktury realizuje się przy tym w przestrzeni fizycznej, choć sam model wielowymiarowy najczęściej pozostaje nieudokładniany.

W naszej prezentacji pokazujemy alternatywny do wielowymiarowego sposób modelowania kwazikryształów ikozaedrycznych, mianowicie opis statystyczny [3]. W tym przypadku modelowanie struktury odbywa się jedynie w przestrzeni fizycznej bez potrzeby przywracania periodyczności struktury w wielu wymiarach. Zamiast powierzchni atomowych, używamy statystycznych rozkładów położeń atomów względem węzłów tzw. sieci referencyjnej, która jest periodyczna. Poprzez modelowanie tych rozkładów otrzymuje się model struktury rzeczywistej. Podejście statystyczne zostało dotąd zastosowane do udokładnienia struktury wielu układów z rodziny kwazikryształów dekagonalnych [4]. Ostatnio został też wyprowadzony czynnik strukturalny kwazikryształów ikozaedrycznych w oparciu o modelowe trójwymiarowe pokrycie Penrose'a [5].

Przedstawimy szczegółowo metodę modelowania kwazikryształów ikozaedrycznych w oparciu o opis statystyczny. Wyprowadzony czynnik strukturalny będzie zastosowany do przykładowych dekoracji romboedrów Ammanna (podstawowych jednostek strukturalnych w trójwymiarowym pokryciu Penrose'a).

Literatura

[1] A. Katz, D. Gratias, J. Non-cryst. Solids 153&154 (1993) 187-195.
[2] H. Takakura, C. Pay-Gomez, A. Yamamoto, M. de Boissieu, Nature Mater. 6 (2007) 58-63.
[3] J. Wolny, Philos. Mag. A77 (1998) 395-412.
[4] P. Kuczera, J. Wolny, W. Steurer, Acta Cryst. B68 (2012) 578–589.
[5] R. Strzalka, I. Buganski, J. Wolny, Acta Cryst. A71 (2015) 279-290.

R-12

ADVANCES IN X-RAY CRYSTALLOGRAPHY

Mathias Meyer and Marcus J. Winter

Rigaku Oxford Diffraction, Wrocław, Poland and Culham, Oxfordshire, U.K.
e-mail: mathias.meyer@rigaku.com and marcus.winter@rigaku.com

Rigaku Oxford Diffraction formally commenced operations on the 29th April, 2015. With the formation of the new organisation, the widest range of X-ray sources and X-ray area detectors are available. The clear objective is to build upon all existing technologies and the expertise of the earlier Rigaku and Oxford Diffraction entities to achieve optimal solutions covering all applications of crystallography: in chemical, biological, physical, mineralogical, and materials science structural applications.

The range of instrument configurations will be summarised, and illustrated with a number of particular example applications.

As a complement to the crystallography instrument hardware, the data-collection software is fundamental to the achievement of best data quality, along with proper instrument calibration. The new ver. 38 of CrysAlis^{Pro} features a new approach to calibration: enhancing the instrument description and thus yielding even better data quality. Improved hard and software allow high speed data acquisition. Multi-threaded acquisition and reduction pipelines allow fast concurrent data reduction. The 'What Is This?' tool gives chemical connectivity information in less than 1min. AutoChem2.1 offers a fine tuned structure completion algorithm and integrates the latest structure solution and refinement tools. It also offers a new structure visualizer called 'StructureExplorer'. StructureExplorer is closely linked with AutoChem2.1 and the Olex2 program: offering the user easiest handling of the structure from solution to report.

R-13

DYFRAKTOMETRY PROSZKOWE FIRMY RIGAKU. NOWE INFORMACJE

Tadeusz Glenc

Testchem sp. z o.o., Pszów, Polska
www.testchem.eu

Przedstawiono najnowsze informacje dotyczące dyfraktometrów proszkowych oferowanych przez japońską firmę Rigaku Co., ze szczególnym uwzględnieniem nowych aplikacji dla dyfraktometru Miniflex 300/600 oraz detektorów krzemowych typu Hypix.

Miniflex 300/600 sprawdził się jako doskonały zamiennik dużych systemów do dyfrakcji proszkowej. Możliwość stosowania monochromatora wiązki wtórnej, detektora paskowego, podajnika próbek, uchwytu do próbek nietrwałych i niebezpiecznych oraz przystawki temperaturowej sprawia, że piąta wersja tego urządzenia może zastąpić duże systemy w 80% aplikacji proszkowych. Przedstawiono kilka zastosowań dyfraktometru Miniflex w farmacji i badaniach materiałowych.

Detektory krzemowe HyPix weszły na dobre do oferty Rigaku. Dwie wersje tych detektorów HyPix 3000 oraz HyPix 400 są instalowane odpowiednio w kombinacji z dyfraktometrem SmartLab z 9 kW obrotową anodą oraz w dyfraktometrze SmartLab 3 z klasycznym generatorem i lampą zamkniętą. Szybki pomiar 0D, 1D oraz 2D powoduje, że są to rozwiązania uniwersalne z łatwym przejściem od detektora punktowego poprzez paskowy do dwuwymiarowego. Doskonale nadają się doskonale do badań tekstury, szybkich zmian fazowych w kombinacji z DSC oraz do klasycznych zastosowań.

Rigaku jest niekwestionowanym liderem z punktu widzenia innowacyjności w dziedzinie dyfrakcji rentgenowskiej.

R-14

NEW RIGAKU HIGH RESOLUTION 3D XRM (X-RAY MICROSCOPY)

Uwe Preckwinkel

Rigaku Europe SE, Ettlingen, Germany

For high resolution 3D XRM system Rigaku introduced new X-ray camera with pixel size 270 nm and spatial resolution <800nm; in this case 0,6 μm pitch can be seen. Different radiation can be use, from Cr (5,4 keV) target to Mo (17 keV), depending on analysed sample density. Maximum measurement area (with file size 25GB) are following: vertical 3300 pixels, horizontal 3300 pixels, depth 2500 pixels.

Parallel beam method Nano 3DX (patented) is used with high brilliance source. The maximum power is 1kW, with water cooled generator and easy replacing targets.

Fig. 1. 3D XR Microscope view.

Many application of 3D XRM from different branches will be presented.

R-15

X-RAY DIFFRACTION SYSTEMS – TECHNICAL ADVANTAGES AND APPLICATION RELATED BENEFITS

Thomas Hartmann

STOE & Cie GmbH, Hilpertstrasse 10, 64295 Darmstadt, Germany,
sandner@stoe.com

Experimental factors such as crystal characteristics, available experiment time and the properties of the X-ray sources and detectors have a strong impact on data quality and can make the difference between success and failure in phasing attempts or result in a more or less accurate atomic model. The talk focuses on the XRD equipment and is intended as an overview on recent developments of X-ray diffraction systems and the fields where STOE XRD instruments are most beneficial.

A variety of measurement setups with respect to goniometers, diffraction geometries, detectors, X-ray sources and sample environments will be presented, and both Single Crystal XRD and Powder XRD applications will be exemplified. Additionally, recent advances in detector technology will be highlighted and the tangible benefits for the scientists will be made transparent, e.g. gaining measurement speed, improving data quality and acceptance of samples with complex crystallinity.

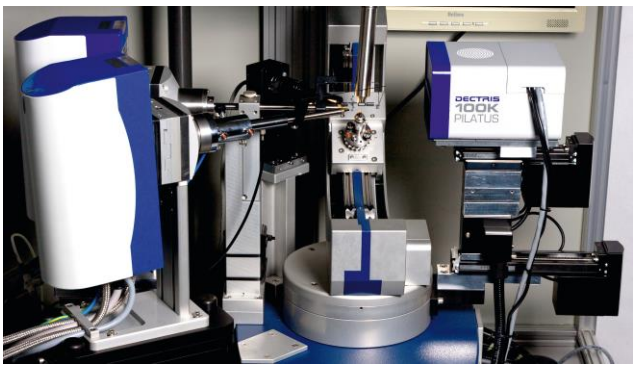
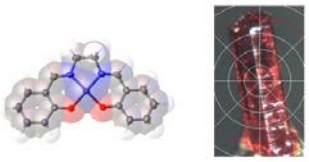


Fig. 1. Single Crystal Diffractometer STOE STADI VARI with micro-focus sources and hybrid pixel area detector.

Fig. 2. Single Crystal Diffractometer STOE IPDS 2T with large imaging plate detector and micro-focus source.

APPLICATION

- Very fast measurements:

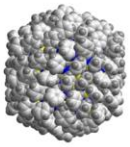


NiSa / orthorhombic	Micro-focus source
Frames (20s/1°)	213
Time (h)	1.18
I/Sigma	7.4
R_1	0.0284
wR_2	0.0539
R_{int}	0.054
Redundancy	2.2

Fig. 3. Single crystal application: Very fast measurements.

APPLICATION

- Big lattice cells:



$[Ag_{274} S_{80} (S CH_2Ph)_{114}]$

2064 atoms

V = 57 771 Å³

Frames	Zeit (h)	I/Sigma	R1	wR_2	R_{int}
6480	18	>2	0.08	0.18	0.06

Fig. 4. Single crystal application: Big cluster compounds.

Fig. 5. Powder Transmission Diffractometer STOE STADI P double set-up with silicon strip detector and curved position sensitive detector with 120° 2θ aperture.

R-16

E-SCIENCE.PL: SPECIALIZED WEB-BASED IT PLATFORM FOR POLISH SCIENTIFIC LABORATORIES. SERVICES FOR CRYSTALLOGRAPHY LABS

Aleksandra Rosolska, Paweł Misiak, Grzegorz Banach

Wrocław University of Technology, Wrocław Centre for Networking and Supercomputing, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland

Project SPIN-LAB (Specialized Polish Scientific Infrastructure for Research Laboratories) is implemented by the Wroclaw Centre for Networking and Supercomputing from April 2014 to end of November 2015. This project is based on knowledge, competence and experience in the field of efficient and safe processing, storage and sharing of data for the development of Polish science and innovation in the area of new research technologies. The main objective of the project is to modernize and improve the activities of Polish laboratories carrying out work within the framework of priority directions of scientific research of the country.

The project involves development of specialized, integrated IT platform for high-quality functions and features. Developed scientific platform E-SCIENCE.PL is a space dedicated to the scientific community for easy sharing, processing and secure data collection. It also enables easy and secure presentation and exchange of research results.

The project is carried out by implementing a package of dedicated web-based services and applications for 20 leading Polish scientific institutions to support and improve the laboratory work.

Main functionalities offered are as follows:

- Electronic Laboratory Notebook
- Laboratory Management System
- Implementation of in-silico experiments followed by data processing and visualization
- Groupware tools for communication, bibliography and publications management
- Information system of ongoing research projects and research results.

Among all scientific institutions chosen for this project are these who carry out crystallography research. The project offers individual solutions for powder and single-crystal X-ray diffraction and synchrotron experiments. The main features for the application dedicated to crystallography research are secure and organized data collection, processing and management of experimental data (in particular ins, res, hkl files) and CIF files and fast and easy data comparison for analysis and reports.

The result of the project will be the implementation of services and applications package accordant to the specific needs of individual scientific laboratories, which will allow for long-term use of modern research infrastructure, servers and High Performance Computing system without any additional costs. This will allow for more efficient and interdisciplinary cooperation among research centers, and at the same time strengthen the ability of individual research units.

R-17

EXPERIMENTAL CHARGE DENSITY OF NUCLEIC ACID BASES IN CRYSTALLINE STATE: A INTERMOLECULAR INTERACTION PERSPECTIVE

Kumar Preshant, Paulina M. Dominiak

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Warszawa

X-ray diffraction experiments not only give atomic position to determine geometry of chemical structure but the exact charge density distribution also be deduced. Accurate electron density studies provide information on chemical bonding that can be used to develop models for the stability and chemical reactivity of molecules and molecular aggregates. Nucleic acids are condensation polymers of nucleotides. To understand the interaction between these nucleotides a subatomic level study is required. For this purpose, X-ray diffraction data have been collected at 100 K for adenine, guanine and thymine and was interpreted in terms of the multipole formalism [1, 2]. The structures were refined to full convergence, first using the fixed model density composed of University of Buffalo pseudoatoms [3, 4], followed by fit of all parameters including multipole with constrained local symmetries. The multipolar refinement and subsequent quantum theory of atom in molecules (QTAIM) gave a comprehensive description of charge density in studies crystals. Further topological studies were performed to understand the interaction between the molecules.

References

[1] Hansen, N. K.; Coppens, P. Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 1978, A34, 909−921.
[2] Jelsch, C.; Guillot, B.; Lagoutte, L.; Lecomte, C. J. Appl. Crystallogr. 2005, 38, 38−54.
[3] Jarzembska, K. N.; Dominiak, P. M. Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 2012, A68, 139−147.
[4] Volkov, A.; Li, X.; Koritsánszky, T.; Coppens, P. J. Phys. Chem. A 2004, 108, 4283−4300.

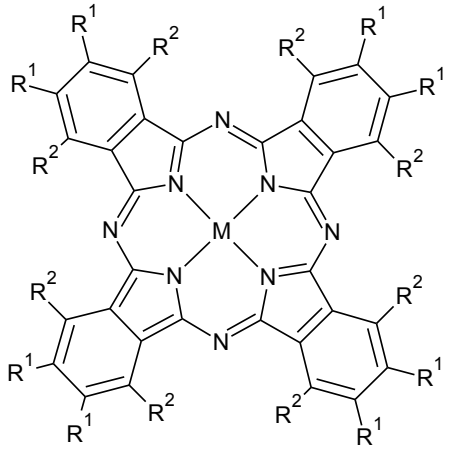
R-18

MONOAKSJALNE KRYSTALICZNE KOMPLEKSY FTALOCYJANINY CYNKU

Bartosz Przybył i Jan Janczak

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

Ftalocyjanina cynku (ZnPc) [1], podobnie jak inne metaloftalocyjaniny, M(II)Pc, jest związkiem aromatycznym charakteryzującym się silną absorpcją promieniowania w zakresie widzialnym. Makrocykliczny pierścień ftalocyjaniny zbudowany jest z czterech jednostek izoindolowych, połączonych mostkami azametinowymi, jak pokazano na rysunku 1.



Rys. 1. Struktura cząsteczki metaloftalocyjaniny

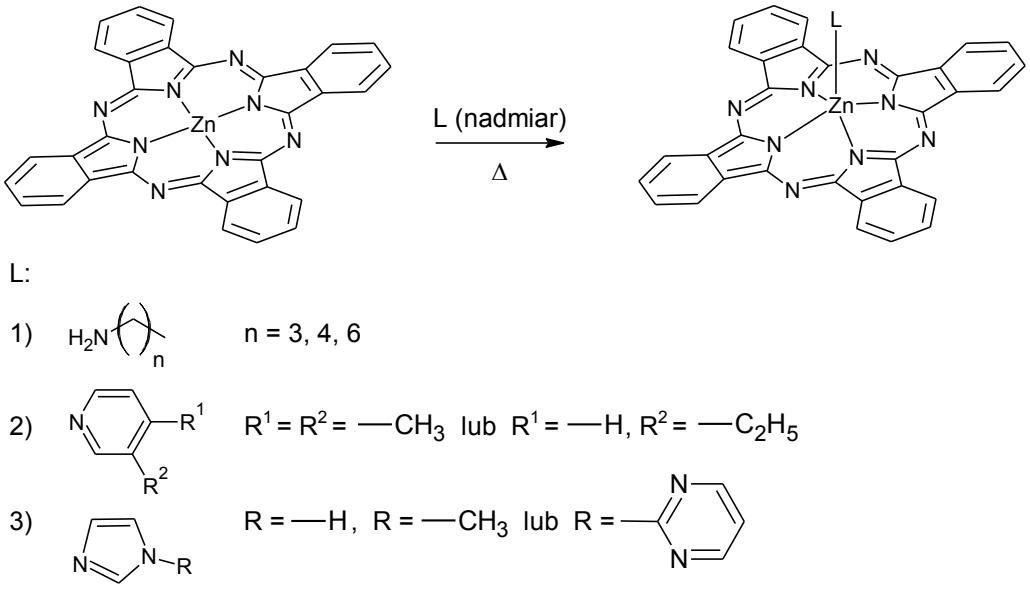
Niepodstawiona cząsteczka (w pozycjach R^1 i R^2 znajdują się atomy wodoru) M(II)Pc wykazuje symetrię D_{4h} z płasko-kwadratowym otoczeniem koordynacyjnym centralnego jonu metalu. Taka budowa cząsteczki ftalocyjaniny powoduje, że oddziaływania typu $\pi - \pi$ są dominującymi w fazie stałej, determinując ich wzajemnie równoległe ułożenie w odległości rzędu 3.5 Å, co z kolei wpływa na bardzo ograniczoną rozpuszczalność w większości rozpuszczalników.

Istnieje kilka dróg modyfikacji cząsteczki w celu zwiększenia rozpuszczalności. Należą do nich a) podstawienie pozycji peryferyjnych (R^1) i/lub nieperyferyjnych (R^2), b) koordynację centralnego jonu dodatkowym ligandem, bądź c) zastosowanie obu dróg jednocześnie. Wszystkie te metody mają na celu wprowadzenie zawady sterycznej i ograniczenie oddziaływania $\pi - \pi$ pomiędzy cząsteczkami.

Koordynacja jonu centralnego prowadzi do otrzymania aksjalnych kompleksów typu $M(II)PcL_n$ (n = 1, 2), zmieniając otoczenie koordynacyjne jonu M(II) z D_{4h} na C_{4v} dla 4+1 lub O_h dla 4+2 pochodnych. Według doniesień literaturowych [2] jak i własnych badań [3], ZnPc, niezależnie od warunków syntezy i rodzaju ligandu tworzy wyłącznie kompleksy monoaksjalne typu ZnPcL (Rys. 2), wykazując szczególne powinowactwo do ligandów azotowych. Otoczenie koordynacyjne jonu centralnego przybiera kształt piramidy kwadratowej (zwykle nieco zdeformowanej), a płaski pierwotnie pierścień ftalocyjaninowy ulega odkształceniom. Energia utworzonego aksjalnego wiązania koordynacyjnego waha się w granicach 75 – 85 kJ/mol i ulega dysocjacji termicznej w zakresie 125 – 275 °C w zależności od rodzaju liganda.

W trakcie wystąpienia przedstawione zostaną metody krystalizacji kompleksów ZnPcL, w których ligandy aksjalnie koordynowane należą do amin alifatycznych, pochodnych pirydyny oraz 1-pochodnych imidazolu (Rys. 2), analiza porównawcza struktur

krystalicznych, dyskusja zależności pomiędzy sposobem ułożenia cząsteczek w krysztale a właściwościami, takimi jak rozpuszczalność czy stabilność termiczna.



Rys. 2. Ogólny schemat reakcji kompleksowania ZnPc oraz wykaz omawianych kompleksów ZnPcL.

Literatura

[1] W. R. Scheidt, W. Dow, *J.Am.Chem.Soc.* **99** (1977) 1101.

[2] a) T. Kobayashi, W. Ashida, N. Uyeda, E. Suito, M. Makudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **44** (1971) 2095-2103; b) X. Li, W. He, Y. Chen, X. Fan, Q. Zeng, *J. Mol. Struct.* **1002** (2011) 145-150; c) F.-J. Yang, X. Fang, H.-Y. Yu, J.-D. Wang, *Acta Cryst.* C**64** (2008) m375-m377; d) Q. Zeng, D. Wu, C. Wang, J. Lu, B. Ma, C. Shu, H. Ma, Y. Li, C. Bai, *CrystEngComm* **7** (2005) 243-248.

[3] a) B. Przybyl, J. Janczak *Dyes Pigments* **100** (2014) 247-254; b) B. Przybyl, J. Janczak *Dyes Pigments* **118** (2015) 102-109; c) J. Janczak, R. Kubiak *Polyhedron* **28** (2009) 2391-2396; d) J. Janczak, R. Kubiak, E. Bukowska *J. Mol. Struct.* **937** (2009) 25-33.

R-19

HOW TO GET BETTER QUALITY STRUCTURES FROM ROUTINE X-RAY DATA COLLECTIONS

Fabiola Sanjuan-Szklarz, Magdalena Woińska, Slawomir Domagała, Paulina Dominiak, Krzysztof Woźniak*

Chemistry Department, Warsaw University, Pasteura 1, 02093 Warszawa, Poland.
**E-mail: kwozniak@chem.uw.edu.pl*

Although everything seems to be already well known in the field of routine structural single crystal X-ray analysis and ca. 1.1 mln structures have been solved and refined so far, even commonly used approaches and models should be critically re-evaluated. It is incredible that the Independent Atom Model (IAM) of electron density effectively introduced a century ago is still the most common model of electron density used in structural analysis. One would even say that its success has dominated the whole field. On the other hand, when this model was introduced Max von Laue, the Braggs and their colleagues were using home-made pieces of equipment which could have hardly supplied qualitative information on diffraction spots. In consequence, the errors associated with the model of electron density used were overshadowed by far larger diffraction hardware errors. However, within the past century there is an overwhelming progress in design and production of X-ray hardware which is made for needs of both small laboratories and large scale facilities. This progress in sophisticated X-ray hardware should also accelerate progress in the quality and complexity of models of electron density used to interpret experimental results. However, it is very surprising that although the quality of diffraction information collected in X-ray experiments in XXI century allows these days for far more thorough structural data quality, almost all crystallographers keep using 100 years old models of electron density effectively proving that even with the most modern scientific tools, one can step backward and do ca. 100 years old crystallography☺.

In my presentation, I will discuss the main ideas of experimental charge density studies, Hirshfeld Atom Refinement, and Transferable Aspherical Atom Model. I will present a detailed comparison of structural, thermal and electronic parameters obtained for the same diffraction data sets when different models of electron density (IAM, TAAM, HAR, MM) are refined against collected intensities of reflections. Accuracy and precision of structural data obtained from routine and charge density studies going beyond IAM will be discussed. Some practical suggestions will be presented how to estimate and improve the quality of single crystal X-ray diffraction structural results. As crystallography is also a matter of imagination, let us imagine that the Earth symbolizes an aspherical electron density of an atom. Then the consequences of application of the Independent Atom Model are illustrated below:

Fig. 1. Symbolic consequences of application of the Independent Atom Model.

R-20

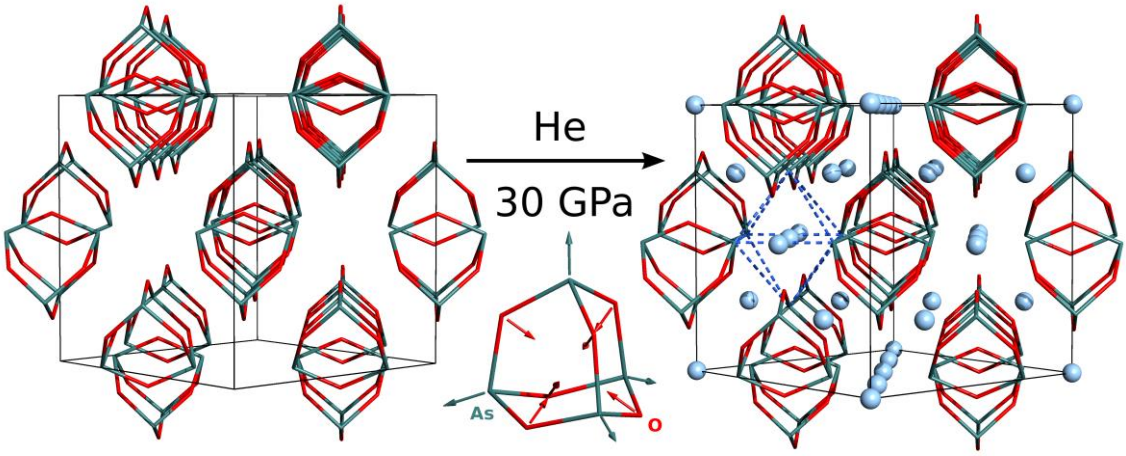
KLATRAT HELOWY I STRUKTURA ARSENOLITU POD ZWIĘKSZONYM CIŚNIENIEM

Piotr A. Guńka, Kamil F. Dziubek, Andrzej Gładysiak, Maciej Dranka, Jacek Piechota, Michael Hanfland, Andrzej Katrusiak i Janusz Zachara

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa; LENS, European Laboratory for Non-Linear Spectroscopy, Via Nello Carrara 1, 50019 Sesto Fiorentino, Italy; Instytut Chemii Materiałów, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-649 Poznań; ESRF, 6 rue Jules Horowitz, BP 220, F-38043 Grenoble Cedex, France

Arsenolit jest odmianą polimorficzną tlenku arsenu(III) zbudowaną z izolowanych cząsteczek As_4O_6 i krystalizującą w układzie regularnym. Wyznaczyliśmy strukturę arsenolitu pod ciśnieniem do 30 GPa na podstawie dyfrakcji synchrotronowego promieniowania rentgenowskiego na monokrysztale, umieszczonym w komorze diamentowej. Zastosowaliśmy hel jako medium przenoszące ciśnienie.

Kryształ arsenolitu ulega równomiernej kompresji w całym przebadanym zakresie ciśnień i nie ulega żadnym przemianom polimorficznym. Deformacja cząsteczek As_4O_6 polega na wpychaniu ligandów tlenkowych do wewnątrz klatki i wypychaniu atomów arsenu na zewnątrz (Rys. 1). Wnikliwa analiza otrzymanego obrazu dyfrakcyjnego pozwoliła na stwierdzenie, iż jest on superpozycją obrazu pochodzącego od wewnętrznej części kryształu i jego powierzchni. Pomimo trudności technicznych struktura krystaliczna związku powstającego na powierzchni monokryształu arsenolitu została rozwiązana i udokładniona. Okazało się, że hel dyfunduje wewnątrz powierzchniowej warstwy nieporowatego kryształu i powstaje klatrat o stechiometrii $As_4O_6 \cdot 2He$. Obserwacja ta została dodatkowo potwierdzona przy pomocy obliczeń kwantowo-mechanicznych.



Rys. 1 Struktura arsenolitu As_4O_6 (po lewej) i jego klatratu helowego $As_4O_6 \cdot 2He$ (po prawej) wraz ze schematyczną ilustracją deformacji cząsteczki tlenku arsenu(III) zachodzącej wraz ze wzrostem ciśnienia (po środku).

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/05/N/ST5/00283. Eksperymenty dyfrakcyjne zostały przeprowadzone na synchrotronie European Synchrotron Radiation Facility w ramach czasu pomiarowego CH-4272.

R-21

BADANIA STRUKTURALNE ORAZ WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNYCH I FLUORESCENCYJNYCH W UKŁADACH $[Cu/Fe(BPY/PHEN)_3]$-$[Cr/Fe(C_2O_4)_3]$

Tadeusz M. Muzioł, Grzegorz Wrzeszcz, Natalia Tereba, Izabela Król

Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu,
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

Badania związków o właściwościach magnetycznych stanowią ważną dziedzinę chemii materiałów, w tym materiałów wielofunkcyjnych łączących np. magnetyzm, z porowatością, chiralnością, właściwościami przewodzącymi czy fluorescencyjnymi [1]. Z tego względu związki koordynacyjne zawierające paramagnetyczne jony budzą szczególne zainteresowanie. Właściwości magnetyczne zależą od sprzężeń między paramagnetycznymi centrami, które najefektywniej są przenoszone poprzez mostki. Wśród ligandów ważne miejsce zajmują jony szczawianowe ze względu na różnorodne sposoby koordynacji jonów metali, co umożliwia otrzymywanie połączeń o różnych topologiach. Znane są kompleksy 0D, 1D, 2D oraz 3D [2, 3]. Otrzymanie określonych topologii zależy od doboru metali oraz innych ligandów.

Celem pracy było otrzymanie i charakterystyka nowych, heterometalicznych kompleksów mostkowanych jonami szczawianowymi zbudowanych w oparciu o blok budulcowy $[Cr/Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, gdyż kontrolowana synteza tego typu związków wciąż stanowi wyzwanie. W naszych badaniach skupiliśmy się nad układami, w których obok bloku triszczawianowego występowały też jony miedzi(II) lub żelaza(II) kompleksowane przez cząsteczki 2,2'-bipirydylu lub 1,10-fenantroliny. W syntezach stosowaliśmy kompleksy $K_3[Cr(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ i $K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$ jako źródła anionowych bloków budulcowych. Wszystkie kompleksy otrzymywaliśmy w jednoetapowej syntezie, zmieniając warunki prowadzenia procesu oraz stosunek stechiometryczny reagentów. Kryształy otrzymywaliśmy w procesie powolnego odparowania rozpuszczalnika. Pomiary dyfrakcyjne zostały przeprowadzone stosując promieniowanie MoK_α w temperaturze pokojowej na dyfraktometrze z detektorem Oxford Sapphire CCD lub na linii BL14.2 na synchrotronie BESSY II w Berlinie w temperaturze 100 K. Na podstawie przeprowadzonych analiz zaproponowano następujące wzory dla otrzymanych połączeń:

$[\{Cu(bpy)_2\}_2Cr(C_2O_4)_3][Cu(bpy)_2Cr(C_2O_4)_3]\cdot 6H_2O$ (**1**),
$[Cu(bpy)_3]_2[Cr/Fe(C_2O_4)_3](NO_3)\cdot 9H_2O$ (Cr – **2**, Fe – **3**),
$[\{Cu(phen)_2\}_2Cr(C_2O_4)_3][Cu(phen)_2Cr(C_2O_4)_3]\cdot 20H_2O$ (**4**),
$[Cu(bpy)_3][KCr(C_2O_4)_3]\cdot H_2O$ (**5**),
$[\{Cu(bpy)_2\}_2Fe(C_2O_4)_3](NO_3)$ (**6**),
$[Fe(phen)_3][K(H_2O)_{2.5}Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3.3H_2O$ (**7**)
(bpy - 2,2'-bipirydyna, phen - 1,10-fenantrolina).

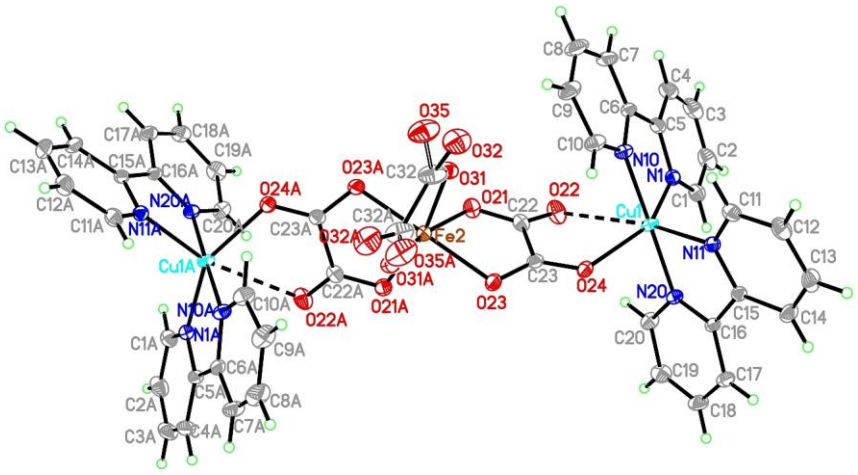
Dla tych związków przeprowadziliśmy badania metodami spektroskopii IR, analizy elementarnej, analizy metali a także pomiary podatności magnetycznej. Dla wybranych układów wykonaliśmy pomiary fluorescencji w roztworze oraz w ciele stałym.

Badania strukturalne wykazały, że wśród prezentowanych związków w trzech (**1**, **4**, **6**) obecne są mostki szczawianowe między jonami paramagnetycznymi. W tych

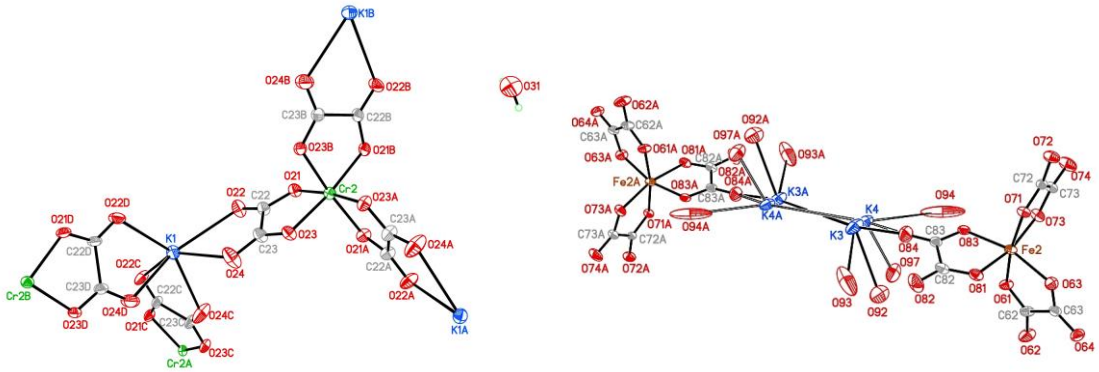
związkach występuje struktura trimeru składająca się z centralnego bloku $[Cr/Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ mostkującego dwa terminalne bloki $[Cu(bpy/phen)_3]^{2+}$ (Rys. 1).

W strukturach tych, spośród trzech szczawianów jeden pozostaje niemostkujący. W związkach (**5**) i (**7**) występują sieci trój- i dwuwymiarowe, składające się z podsieci anionowej zbudowanej ze skoordynowanych jonów potasowych i chromu(III) lub żelaza(III). Związki te różni sposób koordynacji – w (**5**) wszystkie szczawiany uczestniczą w mostkowaniu oddziaływań międzymetalicznych, natomiast w (**7**) jeden z nich jest skoordynowany wyłącznie przez jon żelaza(III) (Rys. 2).

W badanych układach z wykorzystaniem bardzo popularnych metali oraz ligandów stwierdziliśmy dużą ilość produktów a ich skład (budowa) zależy od warunków syntezy. Ze względu na obecność 1,10-fenantroliny oraz 2,2'-bipirydylu wykazują one właściwości fluorescencyjne a w przypadku obecności mostków szczawianowych także oddziaływania między jonami paramagnetycznymi.



Rys. 1. Struktura trimeru o wzorze $[\{Cu(bpy)_2\}_2Fe(C_2O_4)_3](NO_3)$ (**6**).



Rys. 2. Fragmenty podsieci anionowej w (**5**) (z lewej) i (**7**) (z prawej).

Literatura

[1] M. Pilkington, S. Decurtins, in: Comprehensive Coordination Chemistry II, eds. J.A. McCleverty, T.J. Meyer, Elsevier, 2003, vol. 7, ch. 7.4 (High Nuclearity Clusters: Clusters and Aggregates With Paramagnetic Centers: Cyano and Oxalato Bridged Systems), pp. 177-229.
[2] M. Gruselle, C. Train, K. Boubekeur, P. Gredin, N, Ovanesyan, *Coord. Chem. Rev.* **250** (2006) 2491.
[3] T.M. Muzioł, G. Wrzeszcz, Ł. Chrząszcz, *Polyhedron* **30** (2011) 169.

R-22

STRUKTURY KRYSTALICZNE ORGANICZNYCH SOLI (E)-CYJANO(HYDROKSYIMINO) OCTANU ETYLU

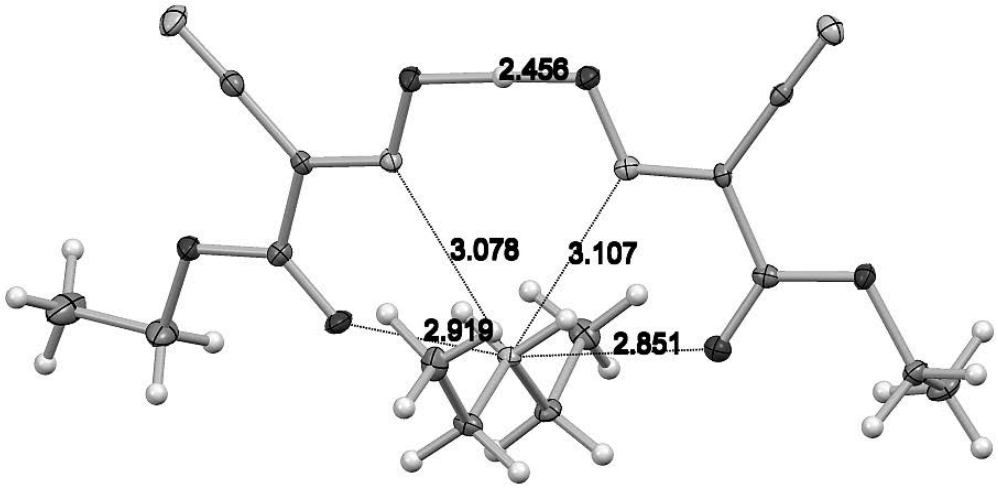
Wojciech Nitek

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

Kwasy oksymowe to interesująca ze względów poznawczych jak i praktycznych klasa związków organicznych, która dzięki obecności ugrupowania C=N-OH stanowi wdzięczny materiał do badań w ramach inżynierii krystalicznej. Dzięki obecności wolnych par elektronowych na atomach azotu i tlenu, mogą one koordynować do jonów metali. Równocześnie ta grupa funkcyjna może stanowić donor jak i akceptor w wiązaniach wodorowych. O ile kompleksy oksymów z metalami bardzo często są przedmiotem publikowanych studiów strukturalnych, to ilość opublikowanych struktur soli oksymów z organicznymi kationami pozostaje w jaskrawej dysproporcji do tych pierwszych.

W niniejszej prezentacji pragnę przedstawić dane strukturalne serii kwaśnych soli oksymowych (e)-cyjano(hydroksyimino) octanu etylu (CoeOxH) z różnego rodzaju aminami. Wszystkie prezentowane związki są kompleksami trzech cząsteczek: zdeprotonowanego anionu oksymowego $CoeOx^-$, obojętnego oksymu CoeOxH i sprotonowanej aminy. Cząsteczki $CoeOx^-$ i CoeOxH tworzą dimer połączany silnym wiązaniem wodorowym wspomaganym ładunkiem (2.45 Å < A...D < 2.53Å). Budowa kationu aminowego (w szczególności jego wielkość) wydaje się mieć wpływ na wzajemną orientację $CoeOx^-$ i CoeOxH.

Rysunek poniżej przedstawia strukturę krystaliczną jednego z prezentowanych związków: sól dietyloazaniową z (e)-cyjano(oksoimino) octanem etylu i (e)-cyjano (hydroksyimino) octanem etylu.



R-23

ODDZIAŁYWANIA HALOGENOWE W POCHODNYCH CHINUKLIDYNY

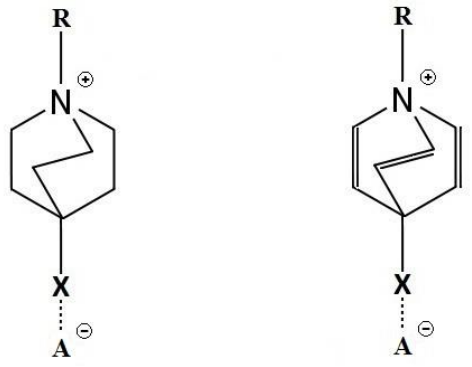
Aneta Sieradzka, Małgorzata Domagała, Marcin Palusiak

Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź

Chinuklidyna to organiczny związek chemiczny z grupy heterocyklicznych związków bicyklicznych. Każdy pierścień ma postać łódki. Charakterystycznym dla tego związku jest szkielet bicyklo[2.2.2]oktanu, w którym występuje azot, jako jeden z atomów węzłowych. Bazując na tym modelu przeanalizowano układy z pojedynczymi oraz podwójnymi wiązaniami w szkielecie bicyklo[2.2.2]oktanu różniące się od siebie podstawnikami X, R w kationie pochodnej chinuklidyny oraz anionami A (X= Cl, Br, R= H, CN, natomiast A= CN, F, Cl, Br), co przedstawia Rysunek 1.

W pierwszym etapie badań zoptymalizowano geometrie badanych układów na poziomie ωB97XD/aug-cc-pVTZ, korzystając z oprogramowania Gaussian 09 [1]. Kolejnym krokiem była topologiczna analiza rozkładu gęstości elektronowej przy wykorzystaniu kwantowej teorii „Atomy w cząsteczkach" Richarda Badera (QTAIM) [2].

Na przykładzie wybranych układów modelowych przedstawiony zostanie wpływ tworzącego się wiązania halogenowego na najważniejsze parametry energetyczne i topologiczne w punktach krytycznych wiązań (BCP) i w punktach krytycznych klatek (CCP) badanych układów.



Rysunek 1. Formy chinuklidyny z pojedynczymi wiązaniami w pierścieniu (I) oraz z podwójnymi wiązaniami w pierścieniu (II).

Literatura

[1] M.J. Frisch, et. al., *Gaussian 09; Gaussian, Inc*.: Wallingford, CT, (2009).
[2] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press: New York, (1990).

R-24

KOMBINATORYCZNE ASPEKTY SYMETRII SIECI

Kazimierz Stróż

Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, Katowice
(*kazimierz.stroz@us.edu.pl*)

Klasyczne metody dedukcji symetrii i klasyfikacji sieci, obok metody macierzowej (Mighell 1970) i geometrycznej (Le Page 1982), opierają się na procedurach redukcji wektorów sieciowych (Minkowski 1905, Niggli 1928, Delaunay 1933, Buerger 1957) i na predefiniowanych transformacjach do komórek o określonej symetrii Bravais'go. Wielość najkrótszych wektorów (np. 12 w sieci *cF*) w przypadku deformacji sieci czy niepewności pomiarowych prowadzi do niestabilności obliczeniowych. Pomimo wieloletniego wysiłku zarówno teoretyków jak i praktyków, jeszcze dziś, w stulecie pierwszych badań dyfrakcyjnych, automatyczna analiza danych proszkowych może wymagać ręcznych korekt lub opierać się na wyrafinowanych procedurach (np. Oishi-Tomiyasu, 2012, Andrews & Bernstein, 2014). Spowodowane jest to faktem, że komórki zredukowane (jednoznaczne z założenia) są uzasadnione bardziej matematycznie niż krystalograficznie i nawiązują raczej do paradygmatu *redukcjonizmu* w nauce niż do koncepcji *holistycznych*.

Analiza zbioru macierzy o elementach 0, ±1 i wyznaczniku ±1 (zbiór $\mathbb{W}$, Stróż 2011 i 2015) pokazała, że istnieją silnie uzasadnione teoretyczne i praktyczne przyczyny do spojrzenia na symetrię prymitywnych opisów sieci z całkowicie nowego i zaskakującego punktu widzenia – kombinatorycznego zbioru 960 macierzy, ich kontekstu sieciowego, czyli klasy sieci, w których macierze te opisują *izometrie*, oraz geometrycznych interpretacji macierzy w postaci dualnych symboli. W ten sposób rozszerzono słynną charakterystykę centrowanych sieci Bravais'go według metrycznych, algebraicznych i geometrycznych właściwości na szeroką klasę prymitywnych opisów sieci *prawie-zredukowanych*, obejmującą zarówno redukcję Buergera jak i Niggli'ego oraz w znacznej części Delaunaya). Podczas gdy w konwencjonalnych opisach sieci (komórki Bravais'go) wektory bazy przekształcane są w wektory bazy (w układzie heksagonalnym przyjmujemy istnienie 4 takich wektorów), symetria w opisach prawie-zredukowanych sieci wymaga odwzorowań wetorów bazy w wektory komórki (bazowe, przekątne ścian, przekątne przestrzene). Dodatkowo wyniki przeczą stwierdzeniu Wondratschka, że macierz można uznać za przekształcenie izometryczne i interpretować jako operację symetrii wyłącznie gdy znamy sieć, w której dana izometria występuje. Każda macierz ze zbioru $\mathbb{W}$ jest macierzą symetrii, gdyż istnieje kontekst sieciowy, w którym opisuje ona izometryczne przekształcenie. Powiązanie nie jest tak restrykcyjne jak w przypadku sieci zredukowanych, w których drobne błędy doświadczalne w wyznaczaniu parametrów sieci mogą uniemożliwić rozpoznanie symetrii. Zaburzona sieć prawie-zredukowana jest nadal siecią prawie-zredukowaną, co nie wymaga skokowych zmian parametrów dla jednoznacznego opisu komórki elementarnej, a jej symetria przechodzi w zaburzoną symetrię, czyli pseudosymetrię. Zarówno symetrię jak i pseudosymetrię sieci łatwo określić poprzez proste filtrowanie zbioru $\mathbb{W}$ pod kątem przekształceń izometrycznych, testując równanie: $M = v^T M v, \quad v \in V$, gdzie M opisuje metrykę analizowanej sieci. Niezmienniczość metryki świadczy o ścisłej izometrii, drobne odchylenia o pseudosymetrii.

R-24

Należy zauważyć, że określenie symetrii sieci już na poziomie dowolnej komórki prymitywnej ułatwia nie tylko jej klasyfikację ale także analizę zmian symetrii deformowanych sieci, a więc analizę przemian fazowych i relacji grupa-podgrupa. Jednak relacje takie ograniczone są do łamania symetrii poczynając od sieci o najwyższej symetrii (*hP*, *cP*, *cF* ,*cI*). Ważne przemiany, jak przemiana Fe-$\alpha \leftrightarrow$ Fe-γ, w których zmienia się typ centrowania nie mogą być modelowane w oparciu o teorie fenomenologiczne (np. teoria Landaua), gdyż wymaga to skończonej supergrupy obejmującej symetrię wszystkich 14 typów sieci. Próbę wyprowadzenia takiej grupy podjął Hosoja w 2000 roku. Symetrią czworościanu zasadniczego (6 odległości sieciowych) opisał macerzami 6x6 o wartościach 0, 1 ,-1 i zmiennych zespolonych opisujących obroty o 60, 120, -60, -120 stopni. Na podstawie 14 generatorów grup *cP*, *hP*,dwa opisy *cI*, *cF* uzyskał grupę G_0 o 2799360 elementach, a sam proces generowania zajął cały tydzień na komputerze osobistym. Podejście kombinatoryczne oferuje inną możliwość. Maksymalna liczba symetrycznie równoważnych i najkrótszych wektorów w sieci może wynieść 6, o ile zwroty nie są brane pod uwagę. Wektory te mogą być przekształcane na 46080 sposobów i opisane macierzami ortogonalnymi 6x6, które posiadają po jednej niezerowej wartości 1 lub -1 w każdej kolumnie i każdym wierszu. Zbiór taki stanowi pełną grupę permutacji ze znakami G^6 i może być wygenerowany w czasie rzędu sekundy. Wstępna analiza jest bardzo obiecująca i pokazuje, że wybierając odpowiednie metryki oraz filtrując zbiór G^6 można uzyskać grupy sieciowe prawie-zredukowanych sieci. Metryki w przestrzeni 6-wymiarowej szczególnie łatwo zbudować dla sieci *cF*. Uzyskano też holoedrie arytmetyczne dla sieci *cP* i *hP*. Dotychczas kłopoty sprawia sieć *cI*. Istnieje również duże prawdopodobieństwo uzyskania grup symetrii quasi-kryształów, gdyż G^6 zawiera elementy o krotności 5, czego brak w grupie G_0 Hosoji. Bardziej systematyczne analizy w kombinatorycznej przestrzeni 6-wymiarowej powinny lepiej wyjaśnić zagadnienia symetrii w przestrzeni 3-wymiarowej, a dobrym łącznikiem jest niewątpliwie koncepcja sieci prawie-zredukowanej.

Literatura

[1] Andrews L. C., Bernstein H. J. (2014). *J. Appl. Cryst.*47, 360-364.
[1] Hosoja M. (2000). *Acta Cryst*. A5**6**, 259-263.
[2] Oishi-Tomiyasu R. (2012). *Acta Cryst*. A**68**, 525-535.
[3] Le Page Y. (1982). *J. Appl. Cryst.* **15**, 255-259.
[4] Stróż K. (2011) *Space of symmetry matrices with elements 0,±1 and complete geometric description; its properties and application*, *Acta Cryst*. A67: 421-429.
[5] Stróż K. (2015) *Symmetry of semi-reduced lattices. Acta Cryst.* A71: 268-278.

R-25

PRECYZYJNE I DOKŁADNE WYZNACZANIE POZYCJI ATOMÓW WODORU NA PODSTAWIE DANYCH RENTGENOWSKICH – CZY UDOKŁADNIENIE HIRSHFELDA (HAR) STANIE SIĘ ALTERNATYWĄ DLA POMIARÓW NEUTRONOWYCH?

Magdalena Woińska[1], Simon Grabowsky[2], Paulina M. Dominiak[1], Krzysztof Woźniak[1], Dylan Jayatilaka[3]

[1]Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa, Polska
[2]Fachbereich 2 – Biologie/Chemie, Universität Bremen, Leobener Str. NW2, D-28359 Brema, Niemcy
[3]School of Chemistry and Biochemistry, University of Western Australia, 35 Stirling Highway, Crawley WA 6009, Australia

Poprawne określenie pozycji atomów wodoru jest istotnym zagadnieniem w wielu dziedzinach chemii, ponieważ atomy te często stanowią zewnętrzną warstwę molekuł i z tego względu pośredniczą w wielu ważnych oddziaływaniach oraz odgrywają kluczową rolę w mechanizmach rozmaitych reakcji i procesów. Dyfrakcja promieniowania neutronowego jest uznawana za metodę stanowiącą najpewniejsze źródło informacji na temat współrzędnych i drgań termicznych atomów wodoru w kryształach. Tego typu informacja, zgodnie z obecnym stanem wiedzy, nie może być rutynowo uzyskiwana z zadowalającą dokładnością i precyzją na podstawie eksperymentów z użyciem promieniowania rentgenowskiego. Celem prezentowanej pracy jest pokazanie, że zastosowanie alternatywnej metody analizy krystalograficznych danych rentgenowskich, jaką jest udokładnienie metodą atomów Hirshfelda (HAR) [1][2], pozwala uzyskać znaczącą poprawę w stosunku do udokładnienia IAM pod względem opisu pozycji atomów wodoru. Ponadto HAR umożliwia udokładnienie anizotropowych czynników temperaturowych (ADPs) atomów wodoru wyłącznie na podstawie uzyskanych danych rentgenowskich, co nie jest możliwe w przypadku IAM.

Przedstawiane wyniki oparte są na procedurze HAR przeprowadzonej dla 81 zestawów wysokorozdzielczych danych rentgenowskich zebranych dla różnych związków organicznych w temperaturach nieprzekraczających 140 K. W zastosowanej metodzie udokładnienia asferyczne atomowe czynniki rozpraszania są uzyskiwane na podstawie partycji Hirshfelda molekularnej gęstości elektronowej obliczonej w wyniku iteracyjnej procedury przy użyciu metody DFT na poziomie BLYP/cc-pVDZ dla cząsteczki otoczonej klastrem atomowych ładunków i dipoli rozmieszczonych tak, by symulować wpływ środowiska krystalicznego na rozkład gęstości molekuły centralnej. Długości wiązań X-H (X=C, N, O) obecnych w badanych związkach zostały przyporządkowane do poszczególnych typów wiązań zdefiniowanych w pracy Bruno i Allena [3], a ich uśrednione wartości są porównywane do średnich długości wiązań uzyskanych na podstawie pomiarów neutronowych przedstawionych w cytowanej pracy. Różnica pomiędzy obiema średnimi zwykle nie przekracza dwóch, a często nawet jednego odchylenia standardowego. Ponadto precyzja średnich długości wiązań uzyskanych metodą HAR na podstawie danych rentgenowskich jest podobna do tej otrzymywanej w przypadku udokładnienia danych neutronowych, z wyjątkiem wiązań

O-H w cząsteczkach wody, dla których wartości pochodzące z HAR są określone ze znacznie lepszą precyzją. Uzyskane wyniki nie ulegają zmianie w przypadku obcięcia danych do standardowej rozdzielczości 0.8 Å, co czyni tę metodę odpowiednią do zastosowania w udokładnieniu danych pochodzących z rutynowo wykonywanych eksperymentów rentgenowskich dla dobrze rozpraszających związków. Dodatkowo zostanie zaprezentowana analiza ADPs atomów wodoru uzyskanych na podstawie metody HAR. Pokazane zostaną również wyniki zastosowania metody HAR do analizy struktury kryształów zawierających atomy wodoru w bardziej nietypowych położeniach, jak np. w sąsiedztwie metalu przejściowego lub w krysztale diboranu.

Podziękowania
MW, PMD i KW dziękują za wsparcie finansowe w ramach grantu NCN MAESTRO nr 402900-501/66 -GR4281. Obliczenia zostały wykonane przy użyciu zasobów ICM UW w ramach grantu obliczeniowego nr G53-17.

Literatura

[1] a) D. Jayatilaka, B. Dittrich, Acta Cryst. A 2008, **64**, 383-393; b) S. C. Capelli, H.-B- Bürgi, B. Dittrich, S. Grabowsky, D. Jayatilaka, IUCrJ 2014, **1**, 361-379.
[2] D. Jayatilaka & D. J. Grimwood Tonto: a Fortran-Based Object-Oriented System for Quantum Chemistry and Crystallography. (New York: Springer, 2003).
[3] F. H. Allen, I. J. Bruno, Acta Cryst. B 2010, **66**, 380-386.

R-26

SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE SPINELU $ZnCr_2Se_4$ DOMIESZKOWANEGO CYNĄ I DYSPROZEM

Izabela Jendrzejewska, Paweł Zajdel

Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice

Związek chemiczny o wzorze $ZnCr_2Se_4$ jest spinelem normalnym, w temperaturze pokojowej parametr sieciowy ma wartość 10,489 Å, a parametr anionowy u = 0,258. $ZnCr_2Se_4$ jest półprzewodnikiem typu *p* ze spiralną strukturą magnetyczną. Struktura spinelu o ogólnym wzorze AB_2X_4 (grupa przestrzenna *Fd*3*m*) zbudowana jest z jonów tlenowca (X = O, S, Se, Te) oraz jonów metalu A, zajmujących 1/8 pozycji tetraedrycznych i jonów metalu B, które zajmują ½ pozycji oktaedrycznych. Dzięki temu otrzymujemy dwie różne podsieci w sieci krystalicznej.

Obecność nieobsadzonych luk w podsieciach stwarza możliwość podstawienia jednego pierwiastka drugim w dużym zakresie stężeń. Dzięki temu właściwości fizykochemiczne $ZnCr_2Se_4$ można modyfikować za pomocą domieszek wprowadzanych do jego sieci. Jako domieszki wybrano jony dysprozu i cyny ze względu na ich odrębne właściwości magnetyczne w porównaniu do jonu Cr^{3+}. Jon Dy^{3+} jest wyżej magnetyczny ($\mu_{eff} = 10.63\mu_B$), jony cyny nie wnoszą natomiast udziału magnetycznego. Izotop ^{119}Sn jest nuklidem mössbauerowskim, dzięki czemu związki zawierające w swojej sieci krystalicznej domieszkę cyny można badać za pomocą spektroskopii Mössbauera.

Syntezę domieszkowanych związków prowadzono w oparciu o reakcje w fazie stałej stosując metodę ceramiczną do otrzymania związków polikrystalicznych oraz metodę gazowego transportu chemicznego w celu otrzymania monokryształów. Warunki hodowli kryształów zostały dobrane w oparciu o wyznaczony model termodynamiczny, obliczony przy użyciu programu HSC Chemistry 6.

Dla otrzymanych związków wyznaczono składy chemiczne (SEM i ICP-AES) oraz określono strukturę metodami rentgenowskimi. Właściwości fizykochemiczne wyznaczono za pomocą następujących technik pomiarowych:

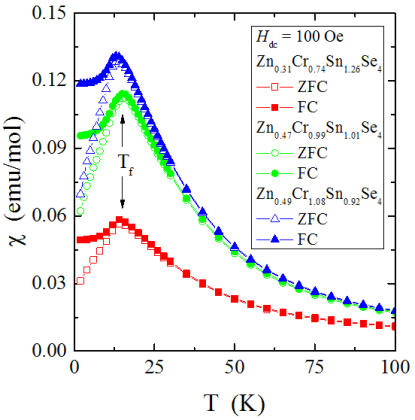
- silnych stacjonarnych pól magnetycznych do 140 T w przedziale temperatur 4.2-300 K z wykorzystaniem magnetometru indukcyjnego,
- stacjonarnych pól magnetycznych do 0.5 T w przedziale temperatur 1.8-300K przy zastosowaniu Quantum Design PPMS,
- XANES i NPD (*Neutron Powder Diffraction*)
- spektroskopia Mössbauera

Na podstawie przeprowadzonych badań związków domieszkowanych cyną stwierdzono, że do matrycy $ZnCr_2Se_4$ wbudowują się jony Sn^{4+} zarówno w pozycje tetraedryczne jak i oktaedryczne. Obecność jonów Sn^{4+} w pozycjach oktaedrycznych generuje w układzie jony Cr^{2+}, które w stanie wysokospinowym wnoszą udział magnetyczny 4.90 μ_B.

Z najważniejszych zmian własności matrycy $ZnCr_2Se_4$ wywołanych domieszkowaniem cyną należy wymienić [1,2]:

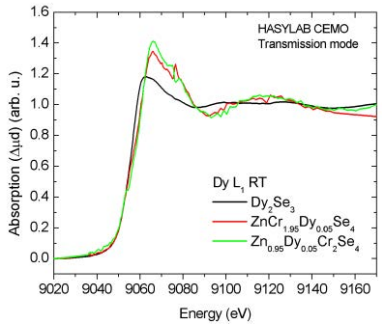
- zmniejszenie się przewodnictwa o jeden rząd wielkości
- zmiana charakteru nośników większościowych na typ n,
- nietypowe dla antyferromagnetyka zachowanie się podatności magnetycznej poniżej temperatury przejścia, które może sugerować zmianę uporządkowania spinowego
- zmianę struktury z regularnej na tetragonalną (efekt Jahna-Tellera).

R-26

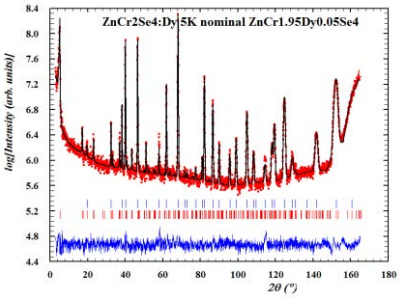


Rys.1. Zależność temperaturowa namagnesowania (pomiar ZFC - dla próbki chłodzonej bez zewnętrznego pola magnetycznego, pomiar FC - dla próbki chłodzonej w zewnętrznym polu). T_f wskazuje temperaturę zamrażania.

Dla związków domieszkowanych dysprozem zaobserwowano wzrost oddziaływań antyferromagnetycznych. Spektroskopia XANES wykazała, że jony Dy^{3+} w badanych związkach znajdują się w tym samych chemicznym otoczeniu bez względu na skład nominalny badanych próbek [3]. Porównanie chemicznego przesunięcia dla krawędzi Dy (L_1, L_2, L_3 - rys.2) i Dy_2Se_3 (o koordynacji oktaedrycznej) wskazuje na obsadzanie przez jony Dy^{3+} pozycji oktaedrycznych mimo dużej różnicy (0.3Å) między promieniami jonowymi dla jonów Dy^{3+} i Cr^{3+}. Moment magnetyczny na atomie chromu wyznaczony na podstawie neutronowej dyfrakcji proszkowej (rys. 3) ma wartość bliską 3μB. Wartość ta jest typowa dla metali przejściowych 3*d* w stanie elektronowym $3d^3$, potwierdza to, że w zbadanych związkach chrom jest w stanie elektronowym $3d^3$.



Rys. 2. Porównanie krawędzi absorpcji Dy L_1, L_2, L_3 dla $Zn_{0.95}Dy_{0.05}Cr_2Se_4$ i $ZnCr_{1.95}Dy_{0.05}Se_4$ oraz dla Dy_2Se_3.



Rys. 3. Analiza Rietvelda spiralnej struktury magnetycznej $Zn_{0.92}Cr_{1.68}Dy_{0.06}Se_{4.0}$ (nominalna $ZnCr_{1.95}Dy_{0.05}Se_4$).

Literatura

[1] I. Jendrzejewska, J. Mroziński, T. Groń, H. Duda, P. Zajdel, A.W. Pacyna, E. Maciążek, A. Hanc, Journal of Alloys and Compounds, **480** (2009) 63-66.

[2] I. Jendrzejewska, T. Groń, J. Kusz, M. Żelechower, E. Maciążek, A. Ślebarski, M. Fijałkowski, Journal of Alloys and Compounds, 635 (2015) 238-244

[3] I. Jendrzejewska, P. Zajdel, E. Maciążek, M. Sozańska, Journal of Crystal Growth 401 (2014) 697-701

R-27

X-RAY DIFFRACTION RESIDUAL STRESS (RS) AND QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS (QPA) AS A NON–DESTRUCTIVE TOOL FOR QUALITY CONTROL

S. J. Skrzypek

AGH-University of Science & Technology, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland
skrzypek@uci.agh.edu.pl

Non-destructive character and large number of structural information contained in diffraction pattern makes X-Ray diffraction have large potential in analysis of technological operations and fatigue, creep or corrosion life. Additionaly diffraction methods have several important features like a non-reference character, small effective depth of penetration, possibility of stress analysis for multiphase and anisotropic materials. The ability of X-ray diffraction methods for particular components of stress tensor is additional important feature. These characterizations define their destination and application in material science and engineering.

The conventional well-known $sin^2\psi$ method for residual stress analysis elaborated for symmetric and for non-symmetric Bragg-Brentano geometry ("ψ" and "ω" goniometers) is widely used and is being continually improved by technical factors i.e. equipment and by mathematical treatment of diffraction pattern data and using anisotropical elastic constancies.

Penetration depth of X-ray radiation for various geometrical approaches due to $sin^2\psi$ method together with gradient-like stresses distribution contribute to errors during experimental measurnament. This is particularly important for thin coatings, films or surface layers where RS have usually large gradient which can reach hundreds MPa/μm along depth. Till now the gradients of residual macro stresses in surface layers were measured using different wavelength or by gradual removing of surface layers and following measurements.

In this work the *GID-*$sin^2\psi$ method based on the grazing incidence angle X-ray diffraction (called grazing incidence diffraction - GID) geometry and classical $sin^2\psi$ method are applied to macro-residual stresses measurement in surface layers after different kind of machining and surface preparation of machine parts made of various kind of materials like SiC-Si, Astalloy, FeAl intermetallic sinters, Ni and Cu coatings and steels. Surface layers of different thickness can be investigated/measured by matching wavelength and incidence angle α of X-ray beam.

Application of other diffraction methods based on X-ray diffraction with different geometries can be useful in evaluating RS and another structural characteristic, which can be detected in indicated points of finish product by X-Y-Z holder. In this meaning they can be used as non-destructive tools to quality control of technology and product.

PLAKATY – SESJA A
POSTERS – SESSION A

A-1

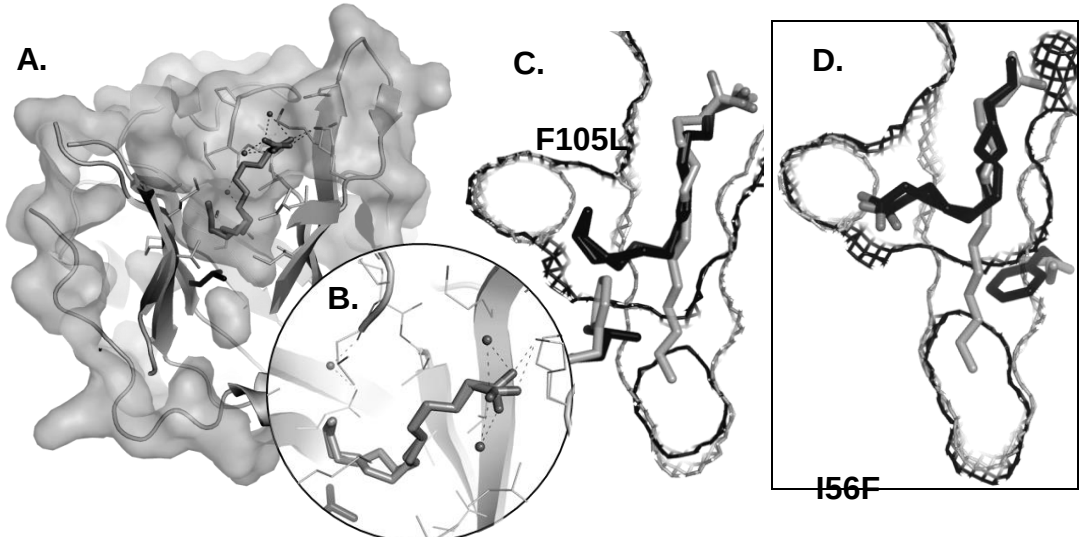
WPŁYW MUTACJI NA STRUKTURĘ MIEJSCA WIĄŻĄCEGO W NOWYCH WARIANTACH β-LAKTOGLOBULINY POSIADAJĄCYCH MODYFIKACJE W β-BARYŁCE

Joanna Loch[1], Magdalena Tworzydło[2], Piotr Bonarek[2], Agnieszka Polit[2], Kinga Kaczor[1], Monika Siuda[1], Mateusz Gotkowski[1], Krzysztof Lewiński[1]

[1]Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
[2]Uniwersytet Jagielloński, Wydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii, ul. Gronostajowa 7, 30-387 Kraków

β-Laktoglobulina (Blg) jest białkiem należącym do rodziny lipokalin. Podobnie do innych białek z tej grupy, Blg może zostać zmodyfikowana poprzez wprowadzanie mutacji w rejonie miejsca wiążącego, aby zyskać powinowactwo do wybranych związków bioaktywnych, w tym wielu leków. Uzyskane w ten sposób nowe warianty białka, mogą znaleźć potencjalne zastosowanie w medycynie, a w szczególności w toksykologii, jako wypełnienia kolumn dializacyjnych w systemach do pozaustrojowego oczyszczania osocza krwi z toksyn.

Zaprojektowano szereg nowych wariantów Blg posiadających pojedyncze (pozycje: 56, 58, 105, 107) oraz podwójne (pozycje 107 i 39 oraz *58* i 92) mutacje w rejonie miejsca wiążącego.



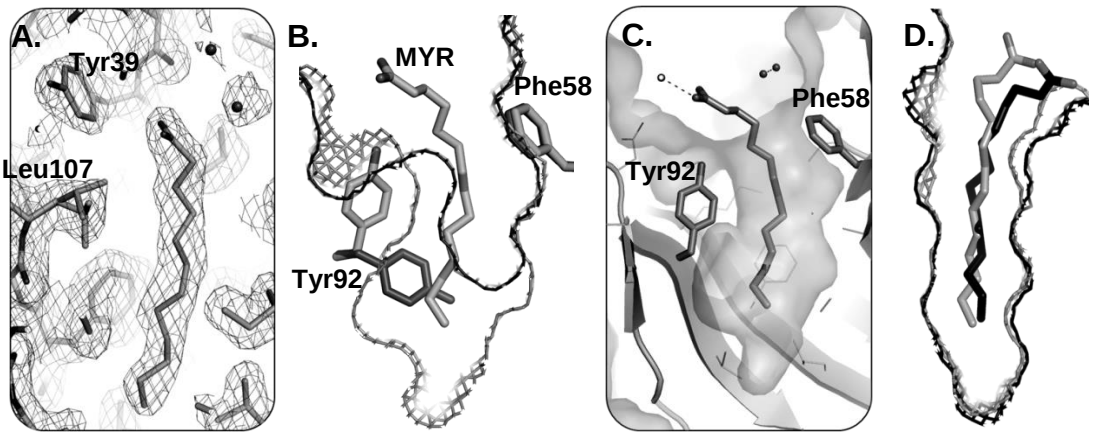
Rys. 1. (A) Kształt miejsca wiążącego w warciance F105L. (B) Wiązane MYR w miejscu wiążącym wariantu F105L. Porównanie kształtu miejsca wiążącego: (C) w warciance F105L (czarny) i naturalnym białku (szary), (D) w warciance I56F (czarny) i naturalnym białku (szary).

Nowe warianty Blg produkowano w komórkach *Origami B (DE3)*, białka oczyszczano z lizatu komórkowego za pomocą chromatografii jonowymiennej (*Fractogel EMD TMAE (S)*) oraz sączenia molekularnego (*Sephadex G75*). Poprawność fałdowania białek sprawdzano za pomocą spektroskopii dichroizmu kołowego. Białka oraz ich kompleksy z modelowymi ligandami (kwas mirystynowy MYR i laurynowy DAO) krystalizowano za pomocą techniki wiszącej kropli. Pomiary dyfraktometryczne

wykonywano na dyfraktometrze *SuperNova* (120K, CuKα). Struktury rozwiązywano za pomocą podstawienia molekularnego (*Phaser*) i udokładniano w programie *Refmac5*.

Otrzymane struktury ujawniły, że mutacje L58F oraz M107L nie zmieniają struktury miejsca wiążącego. Mutacje te nie powodują także zmiany sposobu wiązania kwasów tłuszczowych. Modelowy 14-węglowy MYR jest wiązany w β-baryłce L58F i M107L w sposób podobny do naturalnego białka: z grupą karboksylową zlokalizowaną u wylotu β-baryłki i końcowymi atomami węgla położonymi na dnie β-baryłki.

Substytucje I56F oraz F105L zmieniają kształt miejsca wiążącego (Rys. 1). Zmiana kształtu miejsca wiążącego, powoduje także zmianę sposobu wiązania kwasów tłuszczowych. Struktura kompleksu F105L-MYR, ujawniła, że kwas lokując się w kieszeni wiążącej przyjmuje zgiętą konformację, a jego ostatnie atomy węgla położone są we wnęce w okolicach Gln120 (Rys 1). Wariant I56F wydaje się tracić powinowactwo do kwasów 14-węglowych, udało się natomiast wykrystalizować kompleks I56F z kwasem laurynowym (DAO). Struktura ta ujawniła, że w kompleksie I56F-DAO grupa karboksylowa kwasu 12-węglowego lokuje się we wnęce w okolicach Gln120, co nie było wcześniej obserwowane (Rys.1).



Rys.2. (A) M107L-L93Y z endogennym ligandem w miejscu wiążącym. (B) L58F-V92Y z MYR oraz zmiany konformacji Tyr92 w czasie wiązania MYR. (C) Kształt miejsca wiążącego L58F-V92Y. (D) Porównanie kształtu miejsca wiążącego w L58F-V92Y (czarny) i naturalnym białku (szary).

Struktury mutantów zawierających podwójne substytucje: M107L-L39Y oraz L58F-V92Y ujawniły, że wprowadzenie dodatkowych substytucji powoduje zmiany w zachowaniu białka. W mutancie M107L-L39Y w większości cząsteczek miejsce wiążące jest zablokowane przez endogenny alifatyczny ligand (Rys. 2A), co prawdopodobnie związane jest ze zwężeniem wejścia do miejsca wiążącego.

W warciance L58F-V92Y, miejsce wiążące również zostaje spłycone, jednak pod wpływem liganda przebudowuje się, odzyskując kształt zbliżony do tego obserwowanego w formie naturalnej (Rys. 2). Obecność Tyr w pozycji 92 powoduje jednak zmianę pozycji grupy karboksylowej kwasu, która kieruje się w stronę pętli EF.

Badania finansowane z grantu NCN, **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**).

A-2

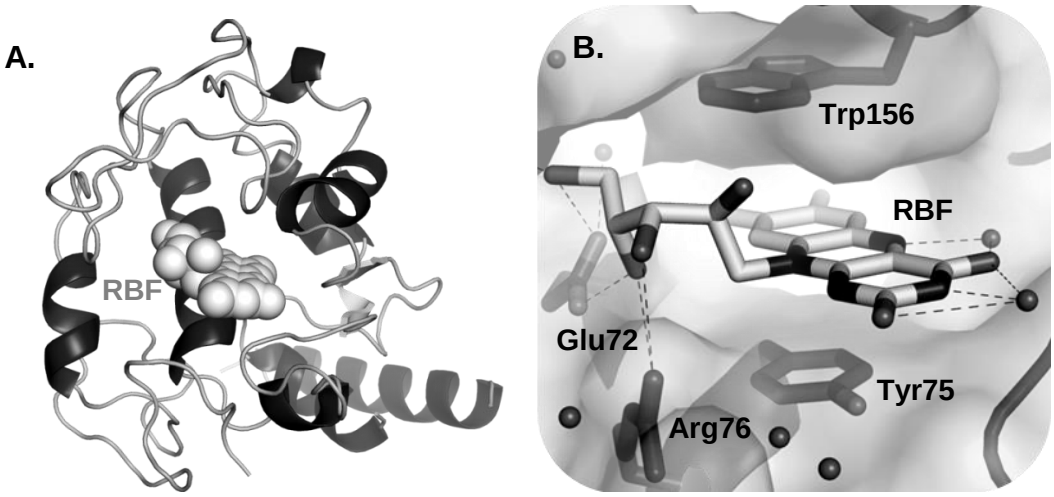
STRUKTURALNE ASPEKTY MECHANIZMU WIĄZANIA I UWALNIANIA LIGANDA Z KURZEGO BIAŁKA WIĄŻĄCEGO RYBOFLAWINĘ

Joanna Loch, Krzysztof Lewiński

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

Białko wiążące ryboflawinę (RfBP) występuje w kurzej surowicy krwi oraz w białku i żółtku jaja kurzego. Podobne białka, wiążące i transportujące ryboflawinę (witaminę B2) zostały też zidentyfikowane u innych ptaków, m. in. indyka, przepiórki, niektórych gatunków pingwinów i pelikanów. Białka o podobnej funkcji występują także w czasie ciąży w surowicy m. in. u szczura, krowy, małp człekokształtnych i człowieka, jednak nie zostały one dotąd dobrze scharakteryzowane [1].

Ostatnio wyznaczono strukturę ludzkiego receptora kwasu foliowego (*hFR, human Folate Receptor*) będącego strukturalnym homologiem RfBP [2] oraz opisano występowanie w siatkówce ludzkiego oka białka o nazwie *retbindin* (*retina-specific extracellular riboflavin binding protein*) [3], którego sekwencja wskazuje na duże podobieństwo strukturalne do kurzego RfBP.



Rys. 1. (A) Struktura RfBP. (B) Kieszeń wiążąca ryboflawinę (RBF).

Występujące w kurzej surowicy i białku jaja RfBP składa się z 219 aminokwasów (ok. 29,2 kDa) oraz posiada liczne modyfikacje potranslacyjne [1]. Obok ryboflawiny, może wiązać także inne związki będące jej pochodnymi, np. antybiotyki antracyklinowe oraz leki o strukturze przestrzennej podobnej do flawin, np. chloropromazynę [4]. Z tego względu białko to może potencjalnie znaleźć zastosowanie w medycynie czy biochemii jako specyficzny nośnik wybranych leków.

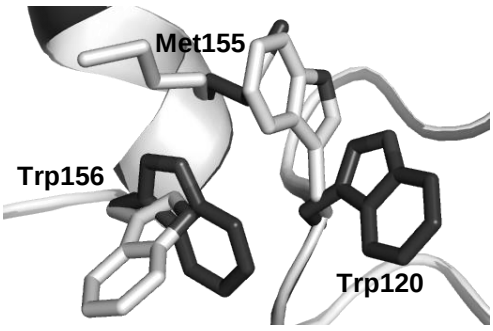
Celem projektu była izolacja, oczyszczanie, krystalizacja RfBP i wyznaczenie struktury krystalicznej RfBP w formie ze związaną ryboflawiną (RBF) oraz po uwolnieniu liganda ("apo"). Szczegółowe opisane struktury miejsca wiążącego oraz zmian strukturalnych towarzyszących wiązaniu i uwalnianiu ryboflawiny będą

stanowiły podstawę do próby zrozumienia mechanizmu wiązania małych cząsteczek w kieszeni wiążącej RfBP.

RfBP izolowano z białka jaja kurzego za pomocą ekstrakcji do buforu o pH 4.6 a następne doczyszczano przy pomocy chromatografii anionowymiennej na złożu *DEAE Sepharose.* Ryboflawinę usuwano przy pomocy dializy do buforu o pH 3.5 oraz przy zastosowaniu chromatografii kationowymiennej na złożu *CM Sepharose*. Czystość białka sprawdzano za pomocą SDS-PAGE. Białko krystalizowano techniką wiszącej kropli (siarczan amonu, pH 7.5-8.5), pomiary dyfraktometryczne wykonano na dyfraktometrze *SuperNova* (CuKα, 120K). Struktury krystaliczne (RfBP 2.30 Å oraz "apo" 2.50 Å) rozwi¹zywano za pomoc¹ podstawienia molekularnego.

RfBP (Rys.1) składa się z dwóch domen: domeny wiążącej RBF oraz C-końcowej domeny bogatej w fosfoseryny, która jest częściowo nieuporządkowana, a na mapach Fouriera widoczny jest tylko jej α- helikalny fragment. Domena wiążąca RBF zbudowana jest z czterech α-helis, połączonych przez osiem mostków disiarczkowych, w strukturze widoczny jest też krótki fragment arkusza β, pozostała część łańcucha nie ma zdefiniowanej struktury drugorzędowej. Miejsce wiązania RBF zlokalizowane jest na powierzchni białka, a związana w nim RBF stabilizowana jest poprzez oddziaływania *π-π stacking* z resztami Tyr75 oraz Trp156 (Rys.1) oraz wiązaniami wodorowymi z Glu72, Arg76, Trp54. Struktura formy "apo" ujawniła, że odłączenie ryboflawiny nie powoduje znaczących zmian strukturalnych w łańcuchu głównym, ale związane jest z przebudową kieszeni wiążącej. Największą rolę w tym procesie odgrywają zmiany konformacyjne Trp120, Met155, Trp156 (Rys.2) oraz w mniejszym stopniu Trp106. Pozostałe reszty, w tym obecne w pobliżu reszty obdarzone ładunkiem: Glu72, Arg76 oraz His11, nie zmieniają swojej konformacji.

Powyższe obserwacje wskazują, że uwalnianie ryboflawiny nie wywołuje drastycznych zmian konformacyjnych w białku, które w formie "apo" w pH ok. 7.5 w (w warunkach krystalizacji) ma strukturę zbliżoną do struktury formy ze związaną RBF, otrzymanej w podobnym pH. Uwalnianie ryboflawiny zachodzi w pH ok. 3.5, co pozwala przypuszczać, że w takich warunkach konformacja białka zmienia się w sposób znaczący, jednak w obecnej chwili nie udało się uzyskać struktury krystalicznej RfBP w warunkach niskiego pH. Hipotezę taką może potwierdzać opisany ostatnio wieloetapowy mechanizm uwalniana kwasu foliowego z *hFR* [2], który jest bliskim homologiem kurzego RfBP. Mechanizm ten obejmuje sekwencję zmian strukturalnych w białku związanych z ruchem pętli oraz wybranych łańcuchów bocznych. Zmiany te zachodzą podczas obniżania pH i powodują "wypchnięcie" kwasu foliowego z kieszeni wiążącej.



Rys. 2. Zmiany konformacyjne w kieszeni wiążącej RBF, forma "apo" kolor szary.

*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**).*

Literatura

[1] H.L. Monaco, *EMBO J.,* **16** (1997) 1475–1483.
[2] A.S. Wibowo, M. Singh, K.M. Reeder, et al., *Proc Natl Acad Sci USA*., **110** (2013) 15180-15188.
[3] R.A. Kelley, M.R. Al-Ubaidi, M.I. Naash, *J Biol Chem.,* **290** (2015) 5041-5052.
[4] J. Fisher, K. Ramakrishnan, K.E. McLane, Biochemistry, **21** (1982) 6172-6180.

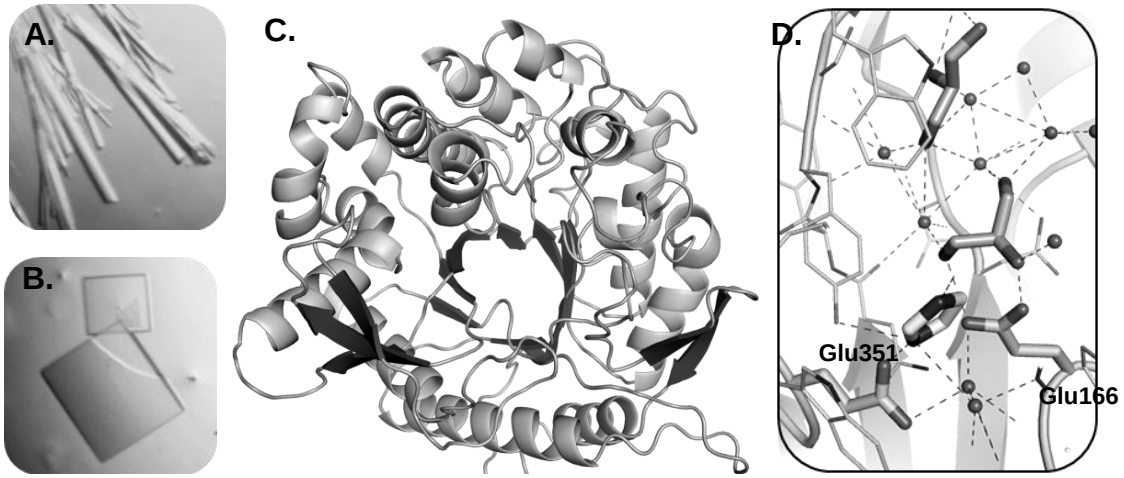
A-3

EKSPRESJA, OCZYSZCZANIE, KRYSTALIZACJA I BADANIA STRUKTURALNE TERMOSTABILNEJ β-GLUKOZYDAZY Z *THERMOTOGA MARITIMA*

Joanna Loch, Justyna Grzybowska, Krzysztof Lewiński

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

Lizosomalne choroby spichrzeniowe (*lysosomal storage diseases*) to grupa schorzeń o podłożu genetycznym, związanych z zaburzeniami w funkcji enzymów lizosomalnych [1]. Należy do nich m.in. choroba Gauchera, w której nieprawidłowo działa kwaśna lizosomalna β-glukozydaza, zwana także β-glukocerebrozydazą (3.2.1.45) [2]. Enzym ten katalizuje rozkład gukocerebrozydów na glukozę i ceramidy. W organizmie istnieje prawdopodobnie alternatywny szlak rozkładu glukocerebrozydów, w który zaangażowana jest neutralna cytozolowa β-glukozydaza (3.2.1.21) [3], jednak u wielu pacjentów z chorobą Gauchera w genie kodującym ten enzym również występują mutacje [4].



Rys. 1. Kryształy glukozydazy otrzymane w warunkach: bufor imidazolowy pH 7, PEG4000, $CaAc_2$, produkt ekspresji wektora: (A) pET28a-2, (B) pET28a-1. (C) Struktura TmGH1 (pET28a-2), (D) miejsce aktywne łańcucha B z widocznymi cząsteczkami glicerolu i imidazolu.

Obecnie, sposoby leczenia choroby Gauchera obejmują enzymatyczną terapię zastępczą, oraz w mniejszym stopniu, stosowanie leków, pełniących funkcję *chaperonów*, wspomagających przywracanie funkcji uszkodzonych enzymów [1]. Rozwój nowych metod terapii wymaga badań strukturalnych kompleksów enzym-*chaperon*, pozwalających na zrozumienie mechanizmu oddziaływania obu cząsteczek.

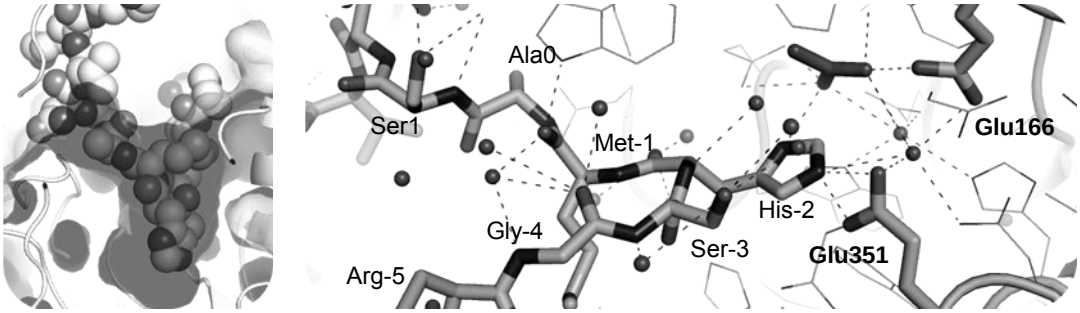
Produkcja ludzkich enzymów *in vitro* jest kosztowna, dlatego do badań takich można wykorzystać enzymy prokariotyczne, które cechują się wysoką homologią struktury do białek ludzkich. Celem projektu była optymalizacja warunków ekspresji, oczyszczania oraz krystalizacji β-glukozydazy z *Thermotoga maritima* (TmGH1), która może stanowić prokariotyczny model ludzkiej cytozolowej β-glukozydazy, gdyż białka te należą do tej samej rodziny białek GH1 (*Glycosyl Hydrolase family 1*).

A-3

TmGH1 produkowano w *E.coli BL21 (DE3)*, do ekspresji używano dwa wektory pET28a-1[a] oraz pET28a-2[b] różniące się sekwencjami N-końcowej metki (Rys. 2). Białko oczyszczano przy użyciu chromatografii powinowactwa (Ni-NTA) i krystalizowano za pomocą techniki wiszącej kropli. Pomiary dyfraktometryczne wykonano na dyfraktometrze *SuperNova* (CuKα, 120K). Struktury rozwiązywano metodą podstawienia molekularnego.

Zaobserwowano, że dobrej jakości kryształy można uzyskać używając do ekspresji wektora pET28a-1, natomiast produkt ekspresji pET28a-2 zawsze krystalizuje w postaci bardzo cienkich igieł, które nie rozpraszają promieniowania rentgenowskiego (Rys.1).

pET28a-1: ...HHHHHH-SSG-LV**PRGS-HM-AS**-*NV_sekwencja_TmGH1*...
pET28a-2: ...HHHHHH-SSG-LVPRGS-HM----*NV_sekwencja_TmGH1*...



Rys. 2. Sekwencja N-końcowej metki w pET28a-1 i pET28a-2 oraz miejsce aktywne łańcucha A.

Wyznaczono strukturę białka będącego produktem ekspresji genu TmGH1 wklonowanego do pET28a-1 ($P2_12_12_1$, 2.20 Å). Zawiera ona w jednostce asymetrycznej dwie cz¹steczki TmGH1 zbudowane z bary³ki α/β typu TIM. Miejsce aktywne TmGH1 usytuowane jest w okolicy wlotu do baryłki. W miejscu aktywnym łańcucha B zlokalizowano cząsteczki imidazolu oraz glicerolu tworzące sieć wiązań wodorowych z resztami obecnymi w miejscu aktywnym, w tym także z Glu166 oraz Glu351, stanowiącymi parę katalityczną (Rys. 1). Miejsce aktywne łańcucha A jest zajęte przez fragment N-końcowej metki z łańcucha B, która lokując się tam, tworzy sieć wiązań wodorowych (Rys.2). Takie usytuowanie metki powoduje, że miejsce aktywne jest niedostępne dla modelowych ligandów, z którymi próbowano wykrystalizować TmGH1.

Otrzymana struktura wyjaśnia także, dlaczego nie udało się otrzymać dobrej jakości kryształów dla produktu ekspresji wektora pET28a-2. Konstrukt pET28a-2, koduje metkę, która jest krótsza i nie zawiera fragmentu sekwencji PRGSHMAS. Ten fragment jest wiązany w miejscu aktywnym łańcucha A i jest jednym z elementów ważnych dla stabilizowania oddziaływań międzycząsteczkowych w krysztale.

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**).

Literatura

[1] G. Parenti, C. Pignata, P. Vajro, M. Salerno, *Int J Mol Med.* **31** (2013) 11-20.
[2] G. Tiscornia, E.L. Vivas, L. Matalonga, et al., *Hum Mol Genet.* **22** (2013) 633-645
[3] Y. Hayashi 1, N. Okino, Y. Kakuta, T. Shikanai, et al., *J Biol Chem.* **282** (2007) 30889-30900.
[4] E. Beutler, L. Beutler, C. West, *J Lab Clin Med.* **144** (2004) 65-68.

[a] *wektor* **pET28a-1** *otrzymano od p. W. Offen, pracującej w grupie prof. G. Davisa (University of York),*
[b] *wektor* **pET28a-2** *zaprojektowano w Zespole Biokrystalografii Wydziału Chemii UJ*

A-4

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF HEXAGONAL FORM OF THE AVIDIN-HABA COMPLEX

Paweł Strzelczyk, Grzegorz Bujacz

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

Avidin is a glycosylated protein from eggs of birds. Homotetramer of this macromolecule binds four molecules of biotin with the highest affinity known in nature ($K_d \approx 10^{-15}$M) [1]. A binding site which exhibits such strong affinity might also be expected to interact with other molecules with lesser strength.

This study is focused on the interaction of avidin with HABA dye (2-(4'-hydroxyazobenzene)benzoic acid) based on crystallographic research and MicroScale Thermophoresis (MST). The 2-(4'-hydroxyazobenzene)benzoic acid is a planar molecule, but when bound to avidin HABA loses planarity and exists as slightly twisted hydrazone tautomer. As a result, the nitrogen atom proximal to the benzoate ring changes its geometry from a planar sp^2 to a tetrahedral sp^3. Upon binding to avidin, the colour of dye changes from yellow to red and the yellow colour is restored upon displacement of the avidin-HABA complex by biotin [2].

We present the crystal structure of avidin-dye complex. Crystals of the complex were obtained by the hanging-drop vapor diffusion method. X-ray diffraction data were collected on the 14.1 beam line at the BESSY II synchrotron in Berlin, Germany. Diffraction data were processed up to 2.2Å resolution. The crystal belongs to hexagonal space group $P6_222$, with one protein molecule in the asymmetric unit. The functional tetramer is created by molecules related by two fold component of 6_2 axis and perpendicular to it two fold axis.

We have determined the three-dimensional X-ray structure of the avidin complex with dye. The general fold is similar to that of the recently described avidin-biotinylruthenocene complex [3]. Avidin is organized in an eight-stranded antiparallel β-barrel, characterized by the conventional right-handed twist. The β-barrel provides a well-defined cavity for dye binding, which is roughly oriented along the β-barrel axis. Each monomer is stabilized in the tetramer by interactions of extended loops and the external surfaces of the β-barrels. Several of the characteristic interactions observe in the avidin-biotin and avidin-biotinylruthenocene complexes are also present in the avidin-dye complex, but some differences are visible what is connected with the structural constitution of ligand and the L3-4 loop conformation change.

This work was supported by grant DEC-2013/11/N/ST5/01296 from the National Science Centre to PS.

References

[1] C. Rosano *et al.*, *Biomolecular Engineering*, **16** (1999) 5-12.
[2] S. Repo *et al.*, *Chem. Biol.*, **13** (2006) 1029-1039.
[3] P. Strzelczyk *et al.*, *Chem. Biol. Interact.,* **204** (2013) 6-12.

A-5

MOLECULAR CHAPERONE IN CONTROL OF PROTEIN DISAGGREGATION – HEAT SHOCK PROTEIN 104

Marta Orlikowska[1], **Krzysztof Liberek**[2], **Grzegorz Bujacz**[1]

[1]*Institute of Technical Biochemistry, Łódź University of Technology, Poland*
[2] *Department of Molecular and Cellular Biology, University of Gdańsk, Poland*

The process in which a newly synthesized polypeptide chain transforms itself into a perfectly folded protein depends both on the properties of the amino acid sequence and on multiple contributing influences from the crowded cellular milieu. Uncovering the mechanism of protein folding and unfolding is one of the grand challenges of modern science. The three-dimensional arrangement of the polypeptide chain and its conformation decide about the specific biological functions of the protein in the cell. Only correctly folded proteins are fully functional, randomly arranged polypeptide chain doesn't have biological activity. The state of protein folding is controlled and regulated by the protein quality control system. The system is formed by chaperones involved in protein folding and the proteasomal degradation system. The proper functioning of the system is required because its dysfunction may lead to neurodegenerative diseases (for example: Creutzfeldt-Jakob disease, Alzheimer's disease, Huntington's and Parkinson's disease).

Many chaperones are heat shock proteins. Their expression is increased when cells are exposed to elevated temperatures or other stress conditions [1]. Heat shock proteins are named according to their molecular weight (for example: Hsp40, Hsp70, Hsp100). The project is focused on the protein Hsp104, which belongs to the Hsp100 family and AAA+ super family. The importance of Hsp104 in the cell is due its ability to solubilize and refold, in cooperation with the Hsp70 chaperon system, proteins trapped in aggregates formed during heat stress. Active form is ring-shaped hexamer, which is thought to drive protein disaggregation by directly translocating substrates through its central channel. However, there is still no general consensus about the domain organization within hexameric molecular machine. A point of particular contention is the location and orientation of the unique M-domain, within hexameric assembly. Substantial efforts have been made to understand location of domain M and its role in the process but results are contradictory [2, 3]. The domain has been subjected to a number of genetic and biochemical analyses but to answer all outstanding questions we need detailed structural information.

We aim to provide details information about the molecular mechanism of protein disaggregation, in which protein Hsp104 is involved. We are going to show the location and the orientation of the unique M domain by solving crystal structure of the protein using X-ray crystallography. At this stage of the project we are trying to obtain good quality crystals of Hsp104 and its variant stabilized by disulfide bridge.

This work was supported by Grant 2013/08/S/NZ1/00750 from National Science Center (NCN)

References

[1] K. Liberek *et al*., *EMBO J*., **27** (2008) 328-335.
[2] S. Lee *et al., J. Struct. Bio.*, **146** (2004) 99-105.
[3] P. Wendler *et al*., *Cell*., **28** (2007) 1366-1377.

A-6

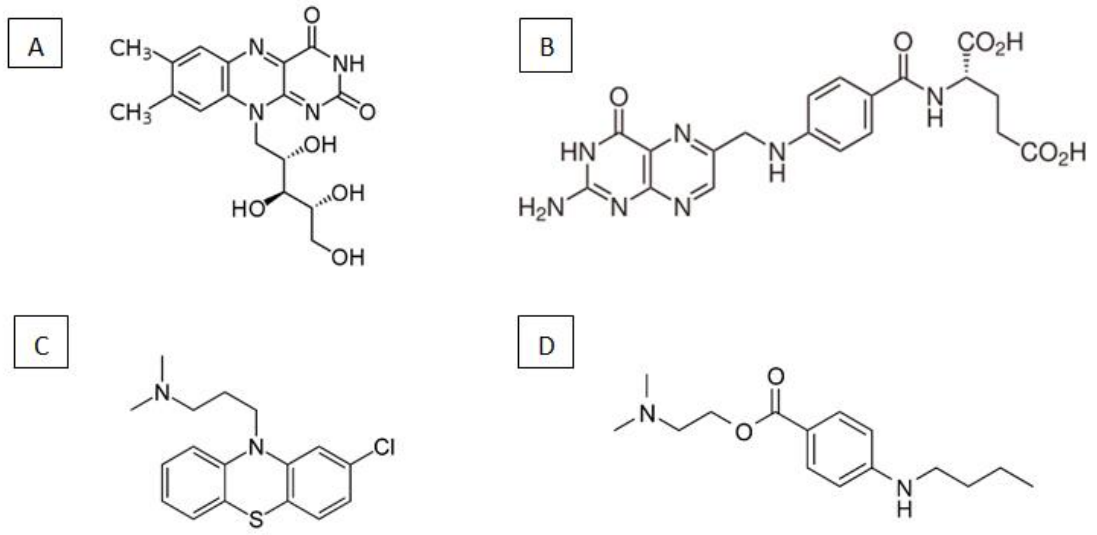
OPTYMALIZACJA WARUNKÓW KRYSTALIZACJI BIAŁKA WIĄŻĄCEGO RYBOFLAWINĘ WYIZOLOWANEGO Z JAJA KURZEGO

Joanna Lipowska, Joanna Loch, Krzysztof Lewiński

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

Białko wiążące ryboflawinę (Riboflavin-binding protein, RfBP) pełni funkcję transportową. W jaju kurzym występuje zarówno w białku jak i w żółtku. Podobne białka znaleziono również w jajach indyków, pingwinów, kaczek, pelikanów i wielu innych ptaków. RfBP z białka jaja kurzego to glikoproteina składająca się z 219 reszt aminokwasowych, tworzących dwie odrębne domeny: większą, N-końcową domenę wiążącą ryboflawinę, oraz mniejszą, ufosforylowaną domenę C-końcową, odpowiedzialną za transport białka do oocytu. Obie domeny połączone są za pomocą mostka disiarczkowego [1], [2].

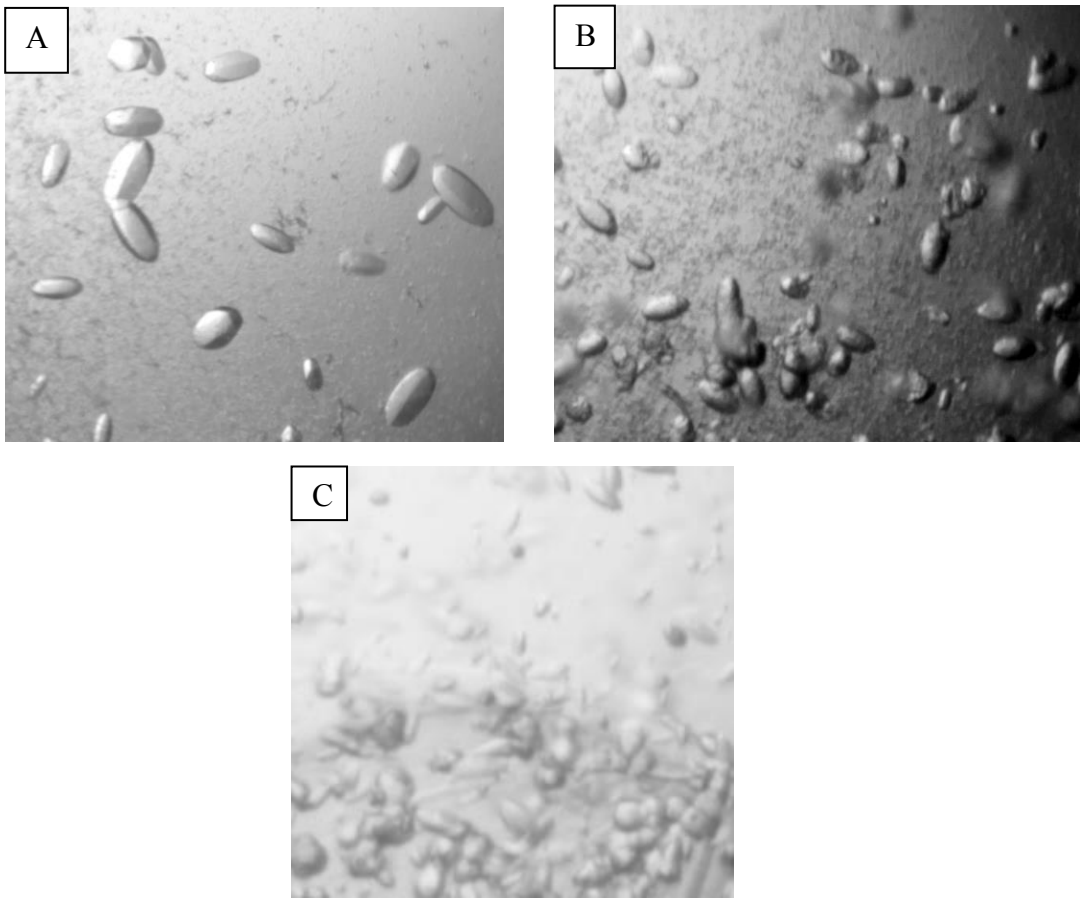
Naturalnym ligandem dla RfBP jest ryboflawina (wit. B2), wiążąca się w hydrofobowej kieszeni [3]. Kształt kieszeni oraz strukturalna homologia RfBP do białek wiążących kwas foliowy sprawiły, że RfBP zyskało zainteresowanie badaczy jako potencjalny transporter leków. Aby lepiej poznać mechanizm wiązania się i uwalniania cząsteczek z kieszeni wiążącej RfBP, przeprowadzono szereg prób wykrystalizowania tego białka z różnymi ligandami (Rys. 1).



Rys. 1. Ligandy z którymi kokrystalizowano RfBP: A) ryboflawina, B) kwas foliowy, C) chloropromazyna, D) tetrakaina.

RfBP wyizolowano z białka jaja kurzego, przy użyciu metod chromatograficznych, z zastosowaniem złóż DEAE Sepharose oraz CM Sepharose. Białko krystalizowano techniką wiszącej kropli, używając różnych stężeń białka, buforów, stężeń precypitanta oraz ligandów, a także różnego zakresu pH. Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że RfBP krystalizuje w roztworach siarczanu

amonu o stężeniach między 50% a 60% (v/w) w buforach Tris oraz Hepes. Otrzymano kryształy formy „apo" białka (Rys. 2A.) oraz kryształy białka w kroplach z dodatkiem chloropromazyny (Rys. 2B.). Otrzymano również kryształy w kroplach z dodatkiem kwasu foliowego, jednak kryształy te były bezbarwne, co prawdopodobnie oznacza że w zastosowanych warunkach RfBP nie wiąże kwasu foliowego.



Rys. 2. Kryształy RfBP kokrystalizowane bez liganda (A), z chloropromazyną (B) oraz z kwasem foliowym (C).

Literatura

[1] Hamazume Y. Mega T., Ikenaka T. *J Biochem **95** (2004)1633-1644.*
[2] M. Wasylewski. *Biochim Biophys Acta.* **1702** (2004)137-143.
[3] H.T. Monaco. *EMBO J. **16** (1999)1475-1483.*

A-7

WIĄZANIE DIKLOFENAKU PRZEZ OWCZĄ I KOZIĄ SUROWICZĄ ALBUMINĘ

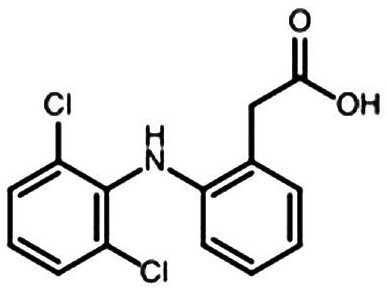
Julita Tałaj, Anna Bujacz

Instytut Biochemii Technicznej, Politechnika Łódzka,
ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź

Albumina surowicza jest dominującym białkiem osocza krwi, stanowiącym aż 60% wszystkich jego białek. Jest białkiem bardzo dobrze rozpuszczalnym w wodzie, posiadającym zdolność wiązania szerokiej gamy cząsteczek: kwasów tłuszczowych, hormonów, produktów przemiany materii oraz leków. Albuminy surowicze krwi ssaków są trzy-domenowymi białkami heliakalnymi o masie około 67 kDa. Mimo, iż budowa poszczególnych domen jest niemalże identyczna, to każda z domen charakteryzuje się innymi właściwościami wiążącymi.[1]

Albumina, jako główna cząsteczka transportująca leki w krwioobiegu, wpływa znacznie na farmakokinetykę tych cząsteczek. Siła wiązania leku do tego białka ma wpływ na stężenie wolnej, niezwiązanej frakcji leku, a zatem i na jego terapeutyczne działanie.

Diklofenak (Rys.1) jest niesteroidowym lekiem przeciwzapalnym zaliczanym do grupy kwasów karboksylowych. Liczne badania, między innymi: ITC, DSC, CD, czy spektroskopia fluorescencyjna, potwierdzają wiązanie się diklofenaku do albumin surowiczych z dość wysokim powinowactwem (Ka= 10^5 - 10^4 M^{-1}) [2]. Dotychczas jednakże nie została określona struktura przestrzenna kompleksu ludzkiej surowiczej albuminy (HSA) z diklofenakiem.



Rys.1. Cząsteczka diklofenaku.

Prezentowane struktury krystaliczne kompleksów surowiczych albumin: owczej (OSA) i koziej (CSA) z diklofenakiem pozwoliły na porównanie sposobu jego wiązania z wcześniej otrzymaną w naszym zespole strukturą analogicznego kompleksu końskiej albuminy surowiczej (ESA) z tym lekiem. Związane cząsteczki ligandu oddziaływują z albuminą zarówno poprzez kontakty polarne, jak i hydrofobowe.

OSA i CSA są ewolucyjnie blisko ze sobą spokrewnione a identyczność sekwencyjna między nimi wynosi aż 98.5%. Albuminy te wykazują jednakże inne powinowactwo do diklofenaku, zarówno w liczbie miejsc wiążących, jak i ich umiejscowieniu. Ciekawa też jest obserwacja zmian konformacyjnych łańcuchów bocznych aminokwasów w kieszeniach wiążących ligand w obu albuminach w porównaniu do ich natywnych struktur.

Literatura

[1] A. Bujacz, *Acta Crystallographica Biological Crystallography*, **D68** (2012) 1278-1289.
[2] V.S. Indurthi, E. Leclerc, S.W. Vetter, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, **59** (2014) 58-68.

A-8

THE STRUCTURAL STUDIES OF EQUINE AND LEPORINE SERUM ALBUMIN COMPLEXES WITH SUPROFEN

Kamil Zieliński, Bartosz Sekuła and Anna Bujacz

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

Serum albumins are the most abundant and the most extensively investigated proteins present in the blood plasma of vertebrates. These macromolecules show remarkable binding capacity and therefore they are responsible for the transport and reversible binding of various drugs, metabolites, hormones, nutrients, fatty acids and other molecules [1]. Three reproduced domains (each composed of two subdomains) constitute the albumin spatial structure. Interaction with two principal regions, named Drug Site I (located in subdomain IIA) and Drug Site II (located in subdomain IIIA) controls the free, active concentration of a drug and provides a reservoir for a long duration of its action.

Two crystal structures of ESA and LSA complexes with suprofen (SUP) (Fig. 1) are presented. Suprofen belongs to the class of nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) with analgesic activity. It is used as a drug for the reduction of pain and inflammation and also to prevent miosis during and after ophthalmic surgery.

The diffraction data of both complexes, ESA/SUP and LSA/SUP, were collected on synchrotron BESSY in Berlin. The crystal of ESA/SUP complex diffracted to 2.78 Å resolution, while LSA/SUP to 2.25 Å. The crystal structure of HSA/SUP complex has not been determined yet, although Maruyama and coworkers have proven from the dialysis, spectroscopic techniques and thermodynamic analysis that a one suprofen molecule is bound in Drug Site 2 (DS2) of HSA [2].

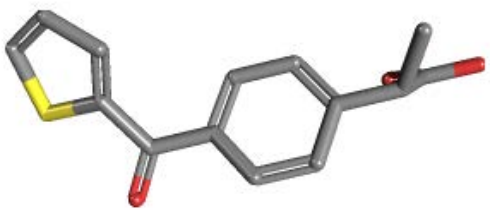


Fig. 1. The structural formula of suprofen.

The crystal structures of ESA/SUP and LSA/SUP determined in our laboratory, show also that suprofen molecule has affinity only to one place, DS2, of ESA and LSA, where various NSAIDs bind to HSA and other mammalian serum albumins. A comparison of the crystal structures of serum albumin from different species with naproxen (NPS) [3], diclofenac (DIC) and 3,5-diiodosalicylic acid (DIS) with suprofen presented here reveals numerous differences in the mode of ligand binding by albumins. It is interesting that these two albumins, from quite distinct organisms, show similarity in terms of suprofen binding.

This work was supported from the National Science Centre by the grant 2013/11/B/ST5/02271 for A.B. and Ph.D. scholarship for B.S. 2014/12/T/ST5/00136

Literature

[1] F. A. de Wolf, G. M. Brett, *Pharmacol Rev.*, **52** (2000) 207.
[2] T. Maruyama, C.C. Lin, K. Yamasakia, T. Miyoshia, T. Imaia, M. Yamasakib, M. Otagiri, *Biochem. Pharmacol.* **45** (1993) 1017.
[3] A. Bujacz, K. Zielinski, B. Sekula, *Proteins*, **82** (2014) 2199.

A-9

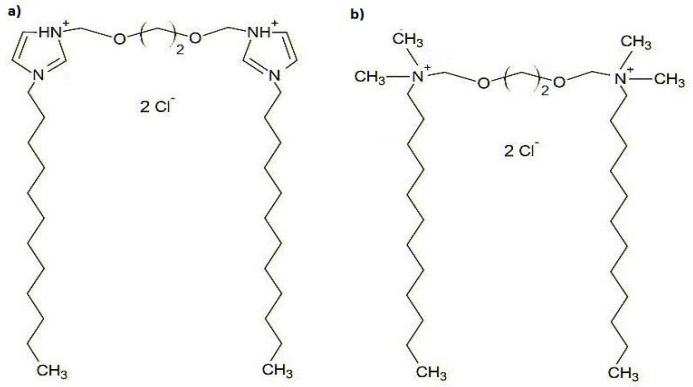
WPŁYW RODZAJU GRUPY HYDROFILOWEJ SURFAKTANTÓW GEMINI NA ICH ZDOLNOŚĆ KOMPLEKSOWANIA OLIGOMERÓW siRNA

Weronika Andrzejewska, Michalina Skupin, Magdalena Murawska, Zuzanna Pietralik, Maciej Kozak

Zakład Fizyki Makromolekularnej, Wydział Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Umultowska 85, Poznań

Surfaktanty gemini to grupa intensywnie badanych związków amfifilowych stosowanych do tworzenia układów transferu materiału terapeutycznego (tzw. „transgenu") wykorzystywanych w terapii genowej. Dzięki tej nowatorskiej metodzie możliwe jest leczenie chorób o podłożu genetycznym w szczególności chorób nowotworowych. Układy te, zaliczane do niewirusowych wektorów transfekcyjnych, charakteryzują się między innymi wysoką biokompatybilnością, niską toksycznością oraz zdolnością do stabilnego wiązania kwasów nukleinowych. Dzięki temu potrafią nieinwazyjnie wspierać wprowadzenie do komórki materiału leczniczego [1,2].

Ze względu na swoją charakterystyczną budowę (dwie hydrofilowe głowy połączone łącznikiem posiadające dodecylowe łańcuchy hydrofobowe) cząsteczki surfaktantu wykazują zdolność do samoorganizacji w roztworach wodnych. Tworzą one fazy lamelarne, micelarne, czy liposomy, a ponad to posiadają zdolność do organizacji w struktury typu np. hexagonalnego lub regularnego [3-5]. Właściwości te jednak są uzależnione od rodzaju każdej z budujących tę cząsteczkę grup, ponieważ możliwe jest manipulowanie zarówno ich długością jak i różnorodnością atomów składowych.



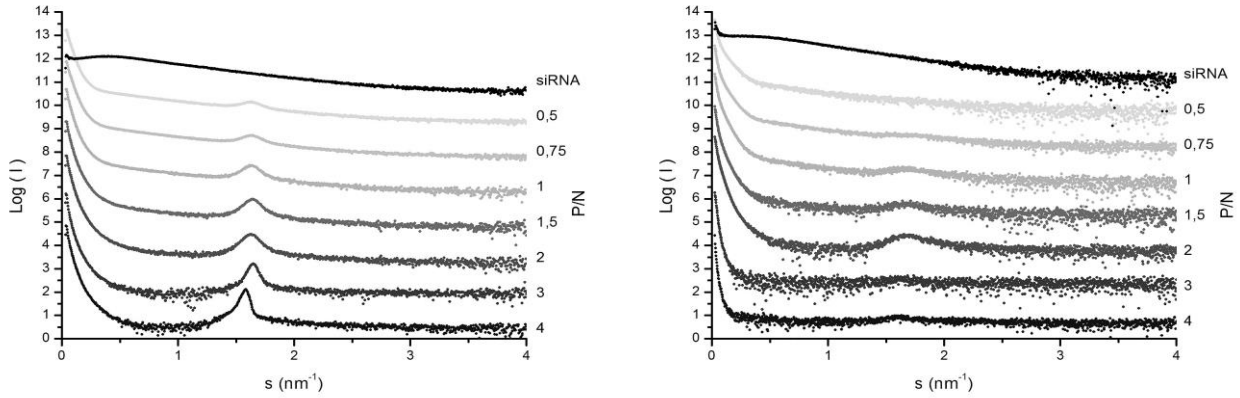
Rys. 1. Struktura chemiczna a) dichlorku 3.3'-[1,6-(2,5-dioksadekanu)]bis(1-dodecyloimidazoliowego) (C12JC2) oraz b) dichlorku 3.3'-[1,6-(2,5-dioksadekanu)]bis(1-dodecyloazotowego) (C12NC2) [6].

Przedstawione w niniejszej pracy badania dotyczą porównania zdolności kompleksowania oligomeru siRNA (21-meru) przez dwa wybrane surfaktanty gemini tj. dichlorek 3.3'-[1,6-(2,5-dioksadekan)]bis(1-dodecyloimidazoliowy) oraz dichlorek 3.3'-[1,6-(2,5-dioksadekan)]bis(1-dodecyloazotowy), które różnią się rodzajem grupy polarnej (Rys.1). W eksperymentach wykorzystano spektroskopię dichroizmu kołowego

(CD), małokątowe rozpraszanie promieniowania synchrotronowego (SR-SAXS) (Rys. 2) oraz elektroforezę na żelu agarozowym.

W oparciu o badania SAXS określono symetrię i strukturę badanych układów. Wykazano, iż oba surfaktanty powodują tworzenie się kompleksów z siRNA w postaci różnego typu struktur przestrzennych np. micelarnych, lamelarnych, które charakteryzuje wysoka stabilność. Ponad to proces ich formowania jest powtarzalny i wydajny.

a) b)



Rys. 2. Krzywe SH-SAXS dla kompleksu a) dichlorku 3.3'-[1,6-(2,5-dioksadekanu)]bis(1-dodecyloimidazoliowego z siRNA oraz b) dichlorku 3.3'-[1,6-(2,5-dioksadekanu)]bis(1-dodecyloazotowego) z siRNA.

Na podstawie analizy wszystkich uzyskanych wyników stwierdzono, że lepszą zdolnością kompleksowania siRNA charakteryzuje się dichlorek imidazoliowy [7-8]. Taki sam efekt udało się uzyskać na etapie badań wstępnych również dla surfaktantów trikationowych, co potwierdza powyższe wnioski. Określenie optymalnej struktury związków wiążących kwasy nukleinowe w terapii genowej to jeden z kluczowych etapów rozwoju tej dziedziny medycyny. Niniejsze badania to kolejny, pomyślny krok ku realizacji tego celu.

Finansowanie: Badania sfinansowano ze środków Narodowego Centrum Nauki - grant UMO-2011/01/B/ST5/00846.

Literatura

[1] S. Szala (ed.), Terapi genowa, *PWN*, 2003, Warszawa
[2] Ch. Wang, X. Li, D. Wettig, I. Badea, M. Foldvarid, M.E. Verrall, *Phys. Chem.* 9 (2007) 1616.
[3] R. Zieliński, Surfaktanty – struktura, właściwości, zastosowanie, *WUP* (2009) Poznan.
[4] C. Amoruso, T. Lagache, D. Holcman, *SIAM J. on App. Math.* 71(6) (2011) 2334-2358.
[5] B. Ma, S. Zhang, H. Jiang, B. Zhao, H. Lv, *J. of Cont. Rel.* 123 (2007) 184-194.
[6] Pietralik, Z; Taube, M; Skrzypczak, A; Kozak, M. *Acta Physica Polonica A* 117 9 (2011) 311-314.
[7] W. Andrzejewska, Z. Pietralik, M. Taube, A. Skrzypczak, M. Kozak, *Polimers* 59 (7-8) (2014) 39-44.
[8] Z. Pietralik, R. Krzysztoń, W. Kida, W. Andrzejewska, M. Kozak, *Int. J. Mol. Sci*. 14 (2014) 7642-7659.

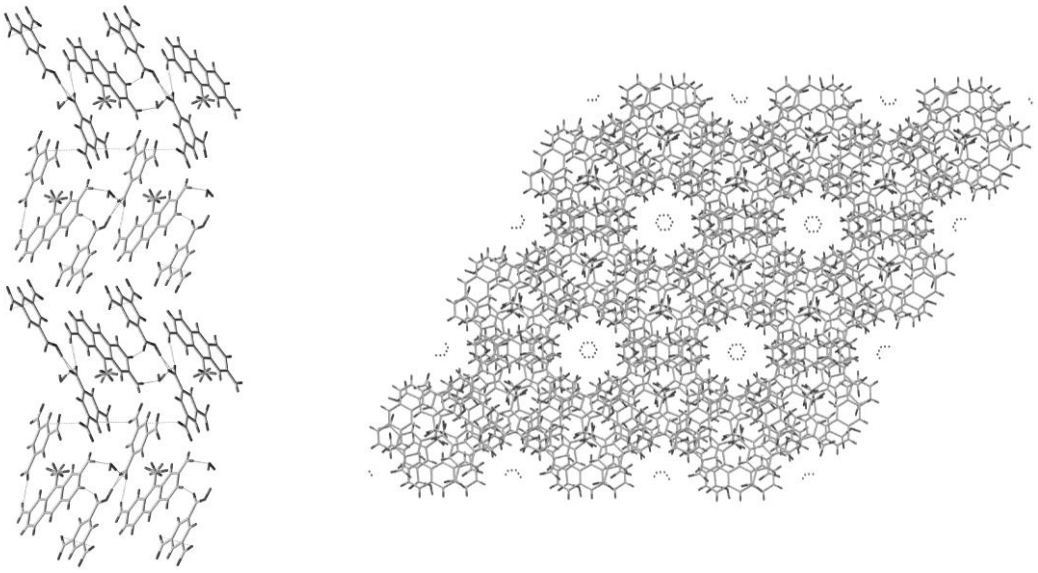
A-10

CHIRALNE KRYSZTAŁY WIELOSKŁADNIKOWE WYWODZĄCE SIĘ OD AROMATYCZNYCH ZASAD AZOTOWYCH ORAZ KWASU 3,5-DINITROBENZOESOWEGO

Kinga Stachewicz, Kornelia Kowalska, Damian Trzybiński i Artur Sikorski

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, ul. W. Stwosza 63, 80-308 Gdańsk

Tworzenie chiralnych kryształów przez achiralne cząsteczki jest zjawiskiem dobrze znanym i powszechnie występującym w przyrodzie [1]. Analiza bazy CSD dowodzi, że jeden na dziesięć achiralnych związków krystalizuje w chiralnej grupie przestrzennej [1–2]. Zjawisko to ma również miejsce w przypadku kryształów dwu- lub więcej składnikowych – zawierających wyłącznie achiralne cząsteczki – które znajdują zastosowanie w asymetrycznej syntezie oraz projektowaniu nowych materiałów funkcyjnych [3].



(a) (b)

Rys. 1. Upakowanie cząsteczek w sieciach krystalicznych kokryształów wywodzących się od kwasu 3,5-dinitrobenzoesowego oraz: akryflawiny (a) i akrydyny (b).

W tej prezentacji przedstawiona zostanie synteza, struktury oraz analiza oddziaływań międzycząsteczkowych dla kokryształów wywodzących się od kwasu 3,5-dinitrobenzoesowego oraz aromatycznych zasad azotowych: akryflawiny i akrydyny (Rys.1).

Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki, grant SONATA Nr. 2011/01/D/ST4/04943 (umowa Nr.UMO-2011/01/D/ST4/04943).

Literatura

[1] K. Ziach, J. Jurczak, *Chem. Commun.*, **51** (2015) 4306.
[2] E. Pidcock, *Chem. Commun.*, (2005) 3457.
[3] T.-F. Tan, J. Han, M.-L. Pang, H.-B. Song, Y.-X. Ma, J.-B. Meng, *Cyst. Growth Des.*, **6** (2006) 1186.

A-11

ELECTRON DENSITY ANALYSIS OF CHROMONE AND OXAPHOSPHINANE DERIVATIVES

Magdalena Małecka

University of Łódź, Faculty of Chemisty, Department of Theoretical and Structural Chemistry, Pomorska 163/165, 90-236 Łódź
malecka@uni.lodz.pl

An experimental electron-density study of three chromone derivatives and one oxaphosphinane derivative were made on the basis of a topological analysis of its electron density distributions. The electron density was determined from a high-resolution X-ray diffraction data sets measured with synchrotron radiation at 100K collected at beamline F1 at Hasylab/DESY. Firstly, the spherical refinement was performed with SHELXL[1] and then the obtained model (IAM) was used as the input for the aspherical atom multipole refinement according to Hansen and Coppens multipole formalism [2].

A common characteristic feature of the crystal structure of chromone and oxaphosphinane derivatives is the intramolecular hydrogen bond which is a part of planar six-membered rings and which could be classified as resonance assisted hydrogen bond (RAHB).[3] An analysis of the experimental electron density by the Source Function [4] allowed to characterized the intra-molecular hydrogen bonds.

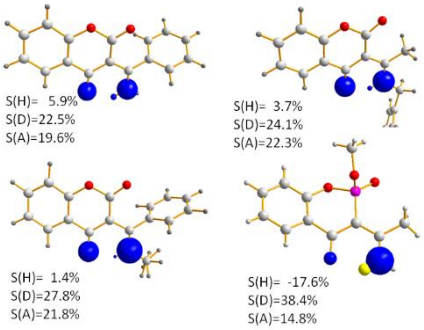


Fig. 1 The Source Founction (SF) values S(**r**,Ω) are often reported in terms of their percentage contribution to the electron density at point r (in this case in bond critical point-BCP): Percentage atomic source contributions in BCP are displayed as spheres whose sizes are proportional to the percentage contribution from each atom involved in the hydrogen bond. Blue color represents a positive contribution and yellow represents negative contribution of the source function.

The charge density distribution and analysis of topological properties revealed that the P-O bond is of the transit closed shell type with partially ionic character. Additionally, the spatial arrangement of valence shell charge concentration (VSCC) together with the ellipticity value indicates that bond between P atom and O atom seems to be a banana or bent bond.

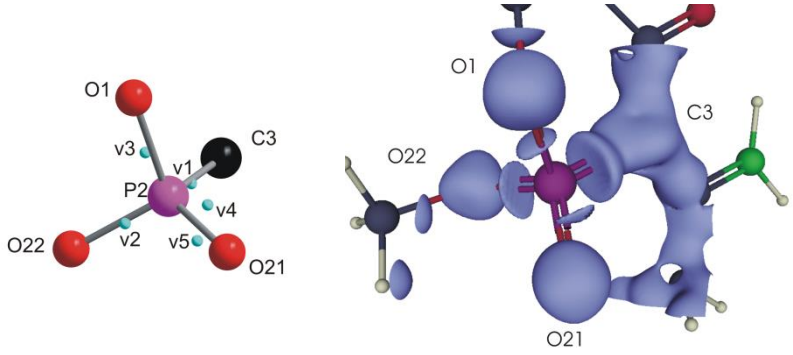


Fig. 2 Graphical representation of the VSCCs around the P atom with numbering scheme. The values of ∇^2 are: v1 = -14.04, v2 = -8.30, v3 = -3.32, v4 = -1.12, v5 = -0.41 e/Å^5; (b) isosurface of negative Laplacian in VSCC of the P atom at -0.5 e/Å^5 isolevel.

A-11

References
[1] G.M. Sheldrick, SHELXS97 and SHELXL97, 1997, University of Göttingen, Germany.
[2] N. K. Hansen,P. Coppens, Acta Cryst., 1978, A34, 909.
[3] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 10405.
[4] C. Gatti, "The Source Function Descriptors as a Tool to Extract Chemical Information from Theoretical and Experimental Electron Densities", Struct. & Bond., (2012). 1-93.

A-12

STRUCTURAL PROPERTIES OF SULFAMETHAZINE AND SULFATHIAZOLE COCRYSTALS

Dorota Pogoda[1], Jan Janczak[2], Veneta Videnova-Adrabińska[1]

[1]Departament of Chemistry, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland
[3]Institute of Low Temperatures and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 2 Okólna St., 50-950 Wrocław, Poland

The development of pharmaceutical solid forms (polymorphs, salts, solvates/ hydrates and cocrystals) is related to principles of supramolecular chemistry and crystal engineering and requires a deep understanding of intermolecular interactions and crystal packing forces [1]. Cocrystals containing active pharmaceutical ingredients (API) are emerging as promising materials in drug discovery. In particular, they allow to modify the physicochemical properties (solubility, melting point, stability, bioavailability, dissolution), without disrupting the structural integrity of drugs [1-2].

We present the crystal structures of two novel cocrystals of sulfamethazine and sulfathiazole with 5-nitroisophtalic acid (5NIPH). The SFZ-5NIPH crystallizes in the centrosymmetrical *P*21/*n* space group, while SFT -5NIPH in the orthorhombic *Pbcn* space group. The SFZ molecules in the first crystal are organized into (100) monolayers via $N_{amine}\cdots N_{pyrimidine}$ and $N_{amine}\cdots O_{sulfone}$ synthons. The 5NIPH molecules serve to interlink the monolayers via $O\text{-}H\cdots N_{pyrimidine}$ and $N_{amide}\cdots O{=}C$ forming a heterosynthon $R_2^2(8)$. There are OFF interactions between the benzene and the pyrimidine rings inside the SFZ layers and the aromatic rings of 5NIPH are arranged in stacks along [001] direction. On the other hand the 5NIPH in the second crystal are arrayed in 1D chains using a single $(C)O\text{-}H\cdots O{=}C$ interaction, while the SFZ molecules are forming dimers (via $N_{amid}\cdots N_{pyrimidine}$ homosynthon $R_2^2(8)$) that interlink the acid chains to form 3D network. Unlike the former crystal OFF interactions are established between the aromatic rings of different ingredients of the crystal. Both cocrystals are characterized by structural, spectroscopic (FT and Raman) and thermal methods (TG-DTA).

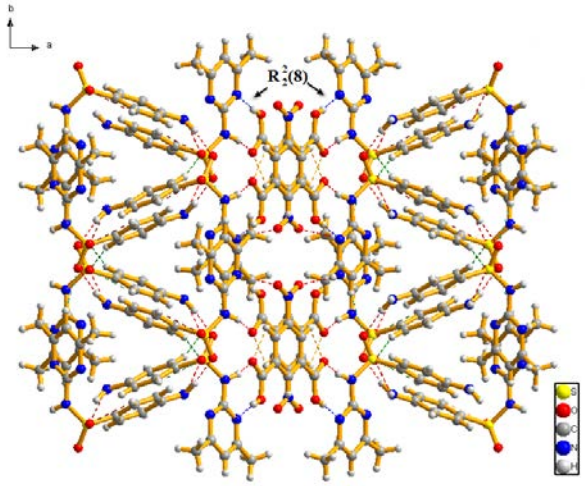


Figure 1. The crystal packing of SFZ-5NIPH cocrystals viewed along the c-axis.

Literature

[1] O. Almarsson, M. Peterson, M.J. Zaworotko, *Pharm.Pat.Analyst*.,1,(2012), 313-327.
[2] N. Shan, M.J. Zaworotko, *DrugDiscov.Today*,13, (2008), 440-446.

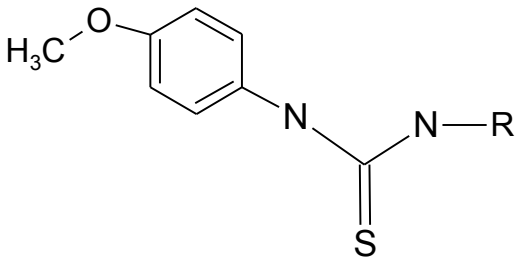
A-13

MODYFIKACJA ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH POCHODNYCH *N*-(4-METOKSYFENYLO)-TIOMOCZNIKA

Oleksandra Savchenko, Anna E. Kozioł

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, 20-031 Lublin

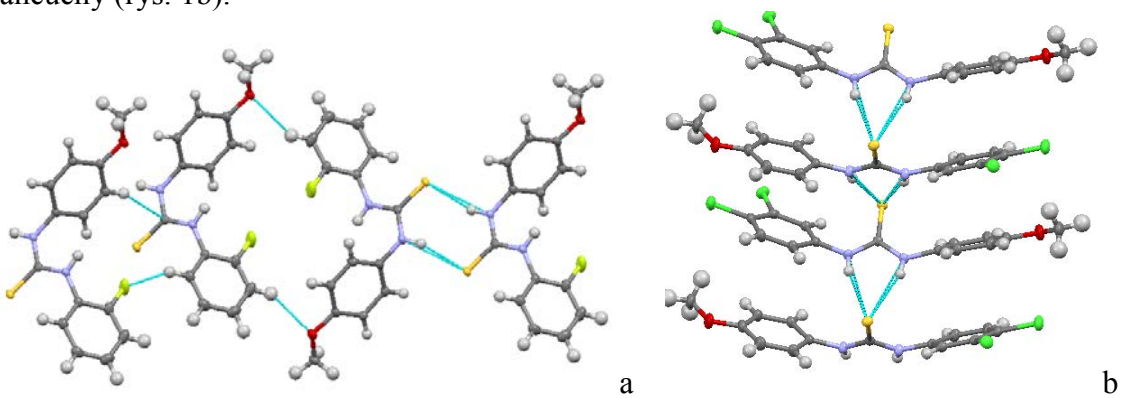
Jednym z najważniejszych zastosowań jest możliwość wykorzystywania grup tiomocznikowych jako bloków budulcowych cząsteczek biologicznie aktywnych. Wraz ze zwiększeniem liczby chorób, nadal trwa projektowanie i otrzymywanie pochodnych tiomocznika nowej generacji o bardziej efektywnie działających własnościach leczniczych i zmniejszonej ilości skutków ubocznych. Podstawą dla zrozumienia większości procesów zachodzących w żywych komórkach jest badanie oddziaływań niekowalencyjnych. Badano grupę nowych pochodnych tiomocznika, w których jednym z podstawników jest 4-metoksyfenyl, a drugim - hydrofobowa grupa arylowa **R** (**I** - **VI**).



	R	Konformer
I	-phe-2-Cl	*cis-trans*
II	-phe-3-Cl-4-Cl	*trans-trans*
III	-phe-2-F	*cis-trans*
IV	-phe-3-F	*cis-trans*
V	-phe-2-CF_3	*cis-trans*
VI	-phe-3-CF_3	*trans-trans*

We wszystkich analizowanych strukturach krystalicznych występuje motyw oddziaływań tiomocznik...tiomocznik. W zależności od kombinacji podstawników można obserwować tworzenie centrosymetrycznych dimerów $R^2_2(8)$, które są stabilizowane poprzez pary wiązań wodorowych N–H…S w strukturach konformerów *cis-trans* (rys. 1a). W kryształach pochodnych **III** i **IV** dimery są tworzone też poprzez wiązania wodorowe C–H…O pomiędzy pierścieniem fenylowym i grupą metoksylową.

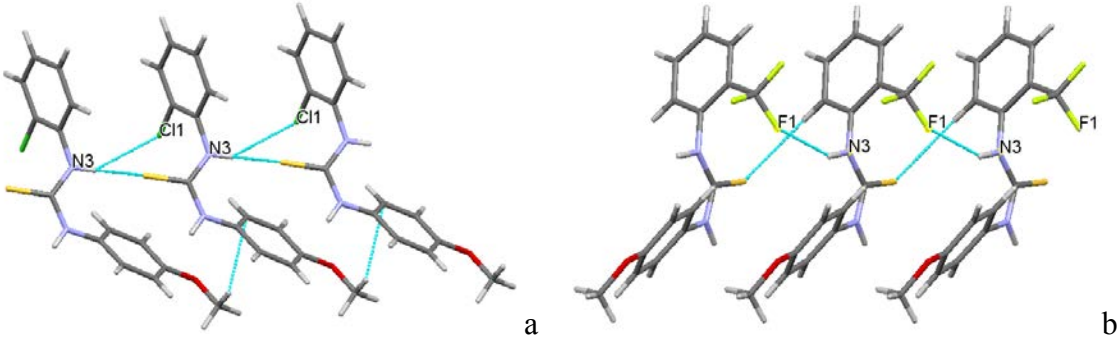
W przypadku konformerów *trans-trans* (**II** i **VI**) wiązania N–H…S tworzą łańcuchy (rys. 1b).



a b

Rys. 1. Oddziaływania międzycząsteczkowe w krysztale **III** – a, **II** - b.

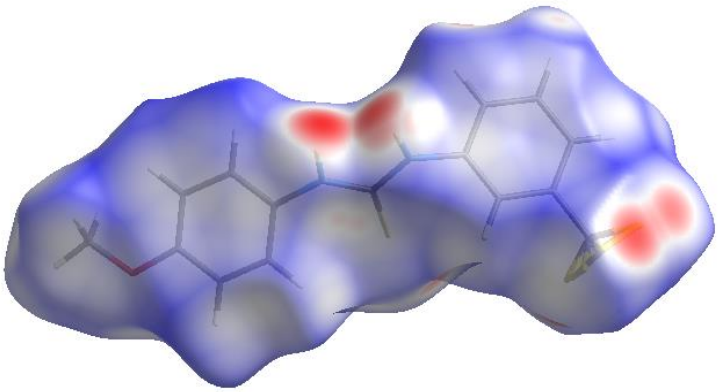
Ponadto, w kryształach pochodnych **I** i **V** drugie z wiązań NH tiomocznika oddziałuje z atomem Cl (rys. 2a) i F (rys. 2b) sąsiadującej cząsteczki.



a b

Rys. 2. Oddziaływania międzycząsteczkowe w krysztale **I** – a, **V** - b.

W zależności od rodzaju podstawników w kryształach obserwowane są także i inne rodzaje kontaktów międzycząsteczkowych (C-H…F, C-H…S). Interesujące są oddziaływania elektrostatyczne F...F, które występują tylko w krysztale **VI** (rys. 3).



Rys. 3. Powierzchnia Hirshfelda dla pochodnej **VI**.

A-14

BADANIA STRUKTURALNE ORAZ SPEKTROSKPOWE NOWYCH PRZEWODNIKÓW PROTONOWYCH

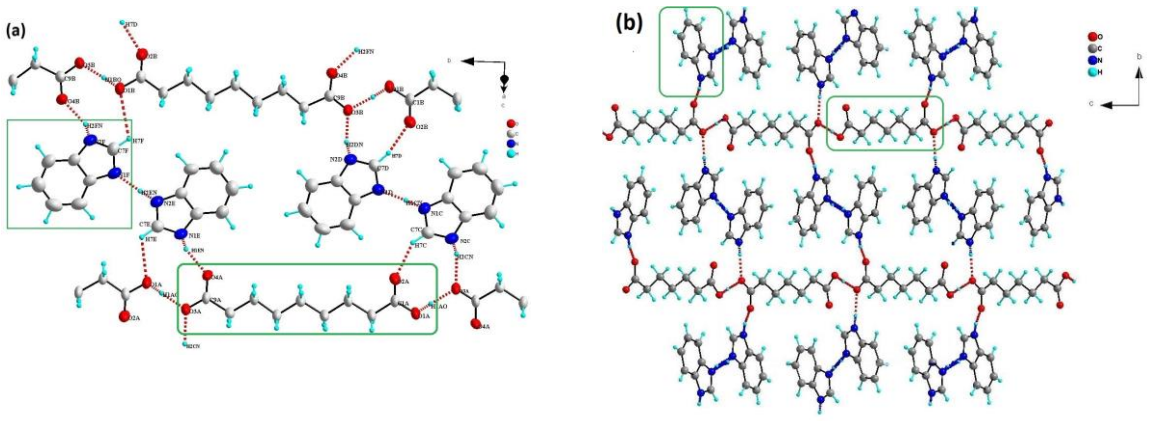
Katarzyna Pogorzelec-Glaser[1], Kamila Nowicka[1], Adam Mizera[2], Sylwia Zięba[2], Andrzej Łapiński[1], Adam Pietraszko[3]

[1]Instytut Fizyki Molekularnej PAN, ul. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań
[2]Politechnika Poznańska, Wydział Fizyki Technicznej, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań
[3]Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

Przewodniki protonowe budzą duże zainteresowanie od ponad dwudziestu lat ze względu na możliwości ich zastosowania jako elektrolitów w ogniwach paliwowych. Obecnie poszukuje się materiałów, które byłyby wysokotemperaturowymi przewodnikami protonowymi. Bardzo istotne, w tego typu badaniach, jest znalezienie takich układów, w których transport protonów nie byłby związany z obecnością cząsteczek wody.

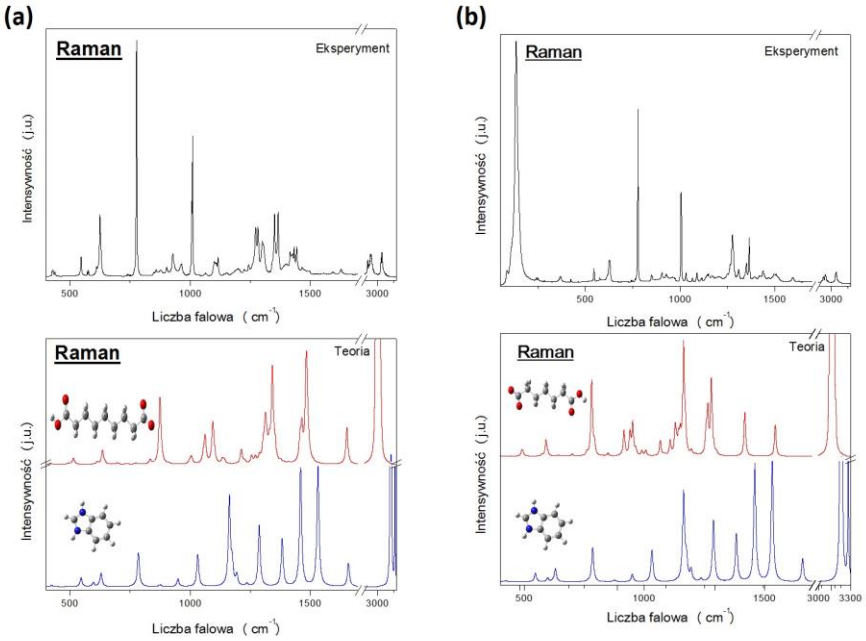
Tematem naszych zainteresowań jest nowa grupa bezwodnych przewodników protonowych opartych na połączeniu kwasów dikarboksylowych z benzimidazolem [1]. W pracy zostaną przedstawione wyniki badań strukturalnych oraz spektroskopowych nowych soli benzimidazoliowych kwasów pimelinowego, glutarynowego, azealinowego oraz sebacynowego.

Badane przewodniki protonowe są izostrukturalne i krystalizują w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/n$. Na Rys. 1 przedstawiono warstwy krystalograficzne, w których możliwy jest transport protonów opisywany w literaturze mechanizmem Grotthusa.



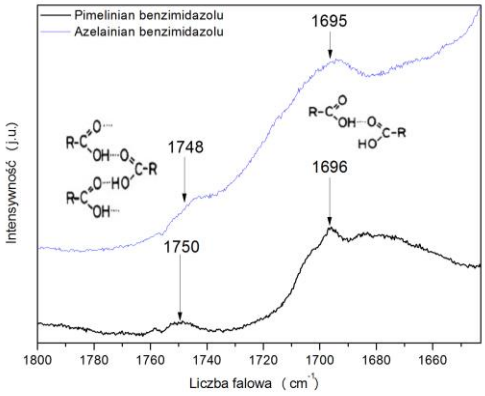
Rys. 1. Warstwy przewodzące azealinianu benzimidazolu (a) oraz pimelinianu benzimidazolu (b).

Na Rys. 2 zaprezentowano przykładowe widma rozpraszania Ramana dla dwóch zsyntetyzowanych soli. W badaniach widm oscylacyjnych użyto również techniki komplementarnej w podczerwieni. Otrzymane rezultaty zinterpretowano w oparciu o obliczenia DFT drgań normalnych.



Rys. 2. Widma rozproszenia Ramana zarejestrowane dla dwóch przewodników protonowych azealinianu benzimidazolu (a) oraz pimelinianu benzimidazolu (b). Teoretyczne widma reszty kwasu azealinowego (a) oraz pimelinowego (b) wraz z uwodornionym benzimidazolem.

Szczególną uwagę w opisie własności fizycznych zwrócono na rolę wiązań wodorowych oraz na ich siłę biorąc pod uwagę kryteria spektroskopowe oraz geometryczne. Na Rys. 3 oraz w Tabeli 1 przedstawiono dane eksperymentalne wykorzystywane do analizy siły wiązań wodorowych i ich natury.



Rys. 3. Widma rozpraszania Ramana azealinianu benzimidazolu oraz pimelinianu benzimidazolu zareiestrowane dla wzbudzania 632.8 nm.

Obecność w widmie rozproszenia Ramana pasm 1750 oraz 1695 cm^{-1} świadczy o występowaniu odpowiednich motywów utworzonych przez grupy karboksylowe [2] pokazanych schematycznie na Rys. 3. Natomiast długości wiązań oraz kąty wiązania wodorowego sugerują występowanie silnych wiązań wodorowych O-H···O.

Tabela 1. Długości wiązań O-O, O-H oraz kąty w wiązaniu wodorowym O-H···O obserwowane dla dwóch przewodników protonowych.

Badana sól	Długość wiazania O-O (Å)	Długość wiązania O-H (Å)	Kąt wiązania O-H - - O (deg.)
pimelinian benzimidazolu	2,5	1	178
azealinian benzimidazolu	2,5	1	176

Literatura

[1] K. Pogorzelec-Glaser *et al, CrystEngComm*, **15** (2013) 1950.
[2] N. Tanaka *et al, Journal of Physiacal Chemistry*, **94** (1990) 6290.

A-15

MOLECULAR STRUCTURE AND PROTON CONDUCTIVITY OF IMIDAZOLE-MALONIC ACID SALT

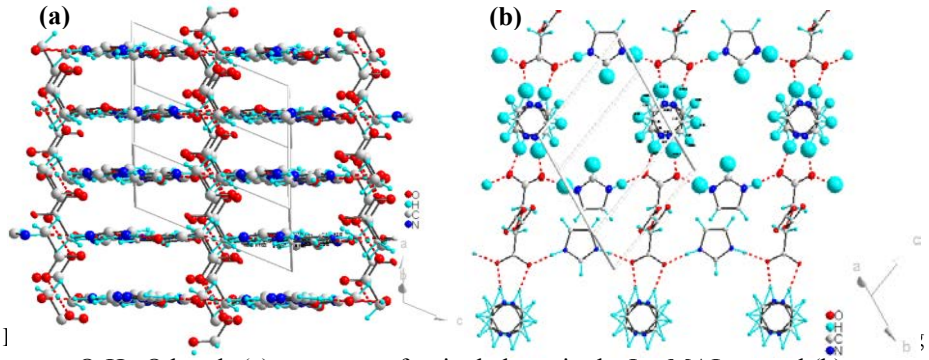
Katarzyna Pogorzelec-Glaser[1], Adam Pietraszko[2], Paweł Ławniczak[1] and Bożena Hilczer[1]

[1]*Institute of Molecular Physics PAS, M. Smoluchowskiego 17, 60-195 Poznań*
[2]*Institute of Low Temperature and Structure Research PAS, Okólna 2, 50-422 Wrocław*

Imidazole salt of malonic (propanedioic) acid (Im-MAL) has been synthesized and the molecular structure was determined at 14 K, 120 K, 295 K and 320 K (X-ray four-circle XCALIBUR Diffractometer, MoK_α radiation). Moreover, the electric conductivity of polycrystalline samples was measured by means of impedance spectroscopy (Alpha-A High Performance Frequency Analyzer - Novocontrol GmbH, Quatro Cryosystem) in the temperature range 273 – 378 K.

Imidazole (Fluka, 98 %) and the malonic acid (Aldrich, 98 %) were dissolved in distilled water at room temperature. The crystallization of the salts was carried out by slow evaporation of the solvent at room temperature and plate-like crystallites ~5 mm in length and ~ 0.3 mm thick were obtained. For electric measurements the powder was pressed (30 MPa, room temperature) into the form of pellets, the surfaces of which were electroded with Hans Wolbring GmbH silver paste.

The Im-MAL crystal structure is of layer type and belongs to a triclinic system with P-1 space group. The unit cell contains two malonic acid groups and two imidazole rings. The Im- rings and one dicarboxylic acid molecule lie on the (-13 -7 -7) layers (Fig. 1) which are linked by chains of O-H...O bonded MAL groups.



O-H...O bonds (a); structure of a single layer in the Im-MAL crystal (b).

One of the two heterocyclic molecules (Im-I) is ordered, whereas the second Im-II ring, located in the center of symmetry, can be considered as disordered since its atoms occupy two symmetrically equivalent position with the probability of 0.5. The disorder of the Im-II molecules in Im-MAL has been reported by us at room temperature [1] and later by S.M. Callear et al [2] at 120 K. Now we confirmed the disorder in Im-MAL even at 14 K. The carboxyl groups of non-planar MAL acid are involved in N-H...O bonds both with Im-I and Im-II rings. A layer, normal to the *a* axis, is composed of zig-zag type chains formed by O-H...O bonded two MAL acid molecules and disordered Im-II rings attached to the carboxyl groups with N-H...O bonds and linked with ordered Im-I by O...H-N bonds. Two layers rotated by 180° around the *a* axis form sandwiches,

which are stacked into a 3-D structure of Im-MAL. The structural motif of the crystal was found to be similar in the temperature range from 14 K to 320 K and the rise in temperature resulted only in an increase in thermal vibrations: considerable changes in the thermal vibration ellipsoids were observed in the range 295 – 320 K (Fig. 2).

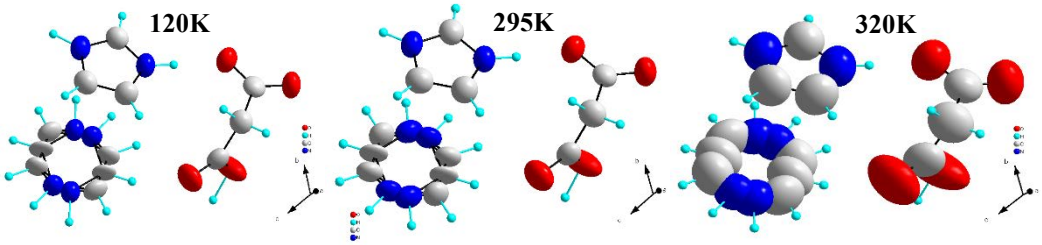


Fig. 2. Thermal vibration ellipsoids of ordered Im-I, disordered Im-II and malonic acid at various temperatures.

One may expect that the N-H...O hydrogen bonds between the Im-rings and malonic acid play an important role in proton transport in the Im-MAL crystals. The conductivity of polycrystalline samples was measured in the frequency range 1 Hz – 1 MHz and the complex impedance plots at various temperatures were analyzed approximating the sample by connected in series two double RC parallel equivalent circuits. Fig. 3 show Arrhenius plot of electric conductivity σ_{total} of the polycrystalline sample at 1 Hz and the contributions to σ_{total} from the grain boundary σ_{gb} and that from the grain interior σ_{gi}. One can observe that the conductivity in the range 273 – 313 K is characterized by rather low activation energy $E_a = 0.49$ eV which decreases to $E_a = 0.17$ eV above 313 K. In the temperature range from 313 K to 363 K Im-MAL can be considered as a superprotonic conductor.

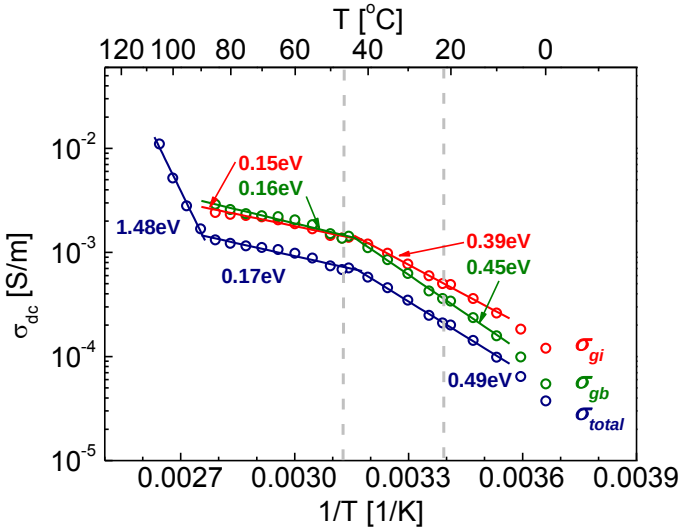


Fig. 3. Arrhenius plot of electric conductivity σ_{total} of polycrystalline Im-MAL sample at 1 Hz; σ_{gb} and σ_{gi} denote the contributions to σ_{total} from the grain boundary and grain interior, respectively. The vertical dash gray lines mark the temperatures 295 K and 320 K at which the structure was determined.

References

[1] K. Pogorzelec-Glaser, J. Garbarczyk, Cz. Pawlaczyk, E. Markiewicz, *Mater. Sci. Poland*, **24** (2006) 245.

[2] S.K. Callear, M.B. Hursthouse, T.L. Threlfall, *CrystEngComm*, **12** (2010) 898.

A-16

STRUCTURAL DIVERSITIES OF CHARGE TRANSFER COMPLEXES

Michał A. Dobrowolski[1], Arkadiusz Ciesielski,[2], Michał K. Cyrański[1]

[1]Faculty of Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland; miked@chem.uw.edu.pl
[2] Institute of Biochemistry and Biophysics Polish Academy of Sciences, Pawińskiego 5a, 02-106 Warsaw, Poland

Organic charge-transfer complexes show large variety of physical properties such as charge ordering, spin density waves (SDW) and superconductivity. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are typical examples of π-electron systems able to donate electron depending on their ionization potential *I*. 7,7,8,8-tetracyanoquino-dimethane (TCNQ) is an example of an acceptor molecule which can be easily reduced to form the open shell electron radical $TCNQ^{\bullet-}$ when it is exposed to contact with electron donors. Benzenoid hydrocarbons containing in their crystal structures molecules of TCNQ exhibit semiconducting properties with a relatively small band gap and moderate charge-transfer between the counterions. Moreover, the electron transfer can be tuned by composition, stoichiometry, temperature or pressure. In this report we present synthesis and structural analyses of novel TCNQ complexes with two different benzenoid hydrocarbons (naphthalene and perylene or pyrene and perylene) in the crystal lattice. They both crystallize in triclinic P-1 space group and form face-to-face stacking between perylene and TCNQ molecules. Additionally we also present the structure of 1:1 TCNQ complexes with naphthalene, phenanthrene, pyrene or chrysene, which enabled us to estimate the degree of charge transfer in these kind of complexes. Interestingly, we obtained a complex of pyrene and TCNQ with stoichiometry 3:2.

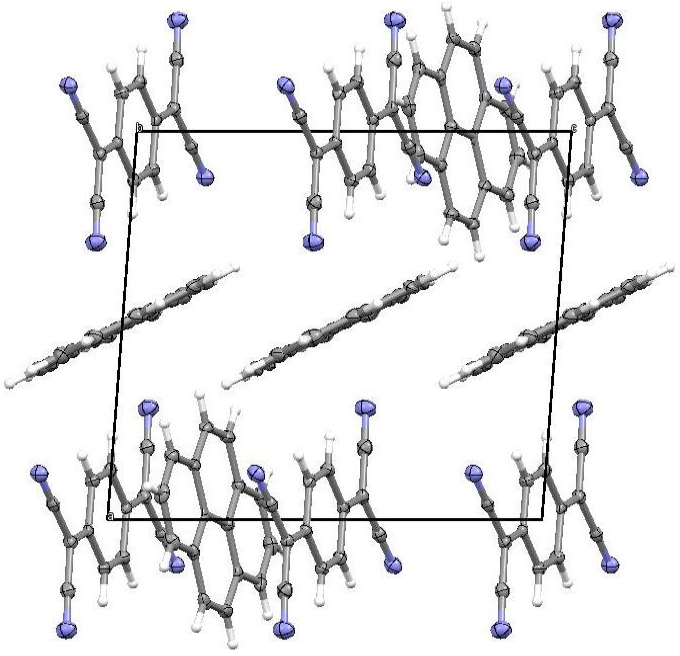


Fig. 1. The crystal packing along [010] direction in pyrene-TCNQ 3:2 complex.

The grant from the Polish Ministry of Higher Education and Science (649/MOB/2011/0) is gratefully acknowledged.

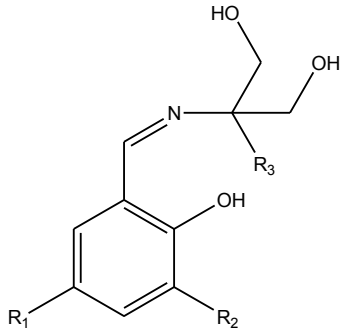
A-17

BADANIA STRUKTURALNE KOMPLEKSÓW Cu(II) / Mn(II/III) O POTENCJALNYCH WŁAŚCIWOŚCIACH MAGNETYCZNYCH

Anna Kozakiewicz, Andrzej Wojtczak, Rahman Bikas

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

Związki typu polimeru koordynacyjnego (CP) oraz struktury metaloorganiczne (MOF) stanowią obecnie szeroką grupę materiałów intensywnie badanych. Związki powstałe w wyniku łączenia jonów metali (węzłów) poprzez różnorodne łączniki (ligandy mostkujące), mogą posiadać różnorodne właściwości fizykochemiczne [1]. Znajdują one zastosowanie jako materiały luminescencyjne, katalizatory, przewodniki, sensory oraz jako materiały magnetyczne (magnesy molekularne). Funkcje łączników mogą pełnić ligandy organiczne i nieorganiczne. Do łączników organicznych należą ligandy wielokleszczowe, które posiadają co najmniej dwa, odpowiednio rozmieszczone atomy donorowe. Jako łączniki nieorganiczne zastosowanie znalazły m.in. azydki, cyjanki, tiocyjaniany [2,3]. Łączniki nieorganiczne wiążą jony metali na wiele sposobów, a ponadto wykazują zdolność do transmisji oddziaływań magnetycznych.



	R_1	R_2	R_3	Me	Ligandy mostkujące
(**1**)	H	OCH_3	CH_2OH	Mn	OAc^-
(**2**)	Br	H	CH_2OH	Cu	N_3^-
(**3**)	Br	H	CH_3	Cu	OAc^-
(**4**)	Br	H	CH_3	Cu	-

Określono strukturę serii kompleksów **1**-**4** zawierających wielokleszczowe zasady Schiffa. Łącznikami nieorganicznymi w badanych kompleksach są jony azydkowe (N_3^-) oraz octanowe (OAc^-).

Badania strukturalne wykazały, że kompleks (**1**) zbudowany jest z dwóch jonów Mn^{3+} i jednego jonu Mn^{2+}. Jony centralne, połączone mostkami μ-$_{1,3}$-OAc, wykazują geometrię oktaedryczną. W sferze koordynacyjnej jonu Mn^{3+} dwa aksjalne wiązania Mn–O są dłuższe niż cztery wiązania ekwatorialne Mn–O/N jest to rezultatem efektu Jahna–Tellera dla jonów o konfiguracji elektronów walencyjnych $3d^4$. W czterojądrowych kompleksach Cu(II) (**2**-**3**) dwa z czterech jonów Cu(II) mają geometrię płasko-kwadratową. Pozostałe jony Cu(II) w kompleksie **2** są pięciokoordynacyjne i wykazują geometrię pośrednią pomiędzy bipiramidą trygonalną a piramidą tetragonalną (τ = 0.5). Pięciokoordynacyjne centra Cu(II) w kompleksie **3** mają otoczenie zaburzonej piramidy tetragonalnej (τ – 0.2). W pięciokoordynacyjnej sferze jonów Cu(II) w kompleksie **2** aksjalnie wiązany jest jon N_3^-, natomiast w kompleksie **3** cząsteczka rozpuszczalnika (CH_3OH).

W kompleksach **2** i **3** obserwuje się wydłużenie wiązania Cu–$N_{N_3^-}$ i Cu–O_{CH_3OH}, co jest rezultatem silnego efektu Jahna-Tellera charakterystycznego dla jonów o konfiguracji elektronów walencyjnych d^9. W kompleksie **2** jony Cu(II) połączone są pojedynczym mostkiem typu μ-$_{1,3}$-N_3 (EE, end-to-end). Jony centralne w kompleksie **2** połączone są mostkami μ-$_{1,3}$-OAc. W kompleksie **4** wszystkie cztery jony Cu(II) mają geometrię zdeformowaną płaskokwadratową, w której ligandy czterokleszczowo wiążą się z jonami centralnymi (NO_3).

Badania strukturalne kompleksów **1**-**4** wskazują, że geometria sfery koordynacyjnej metalu oraz liganda mostkującego może mieć związek z typem i wielkością oddziaływań magnetycznych centrów paramagnetycznych w strukturach badanych kompleksów.

Literatura

[1] R. Bikas, P. Aleshkevych, H. Hosseini-Monfared, J. Sanchiz, R. Szymczak, T. Lis, *Dalton Transations* 44 (2015) 1782.
[2] H. Hosseini-Monfared, R. Bikas, R. Szymczak, P. Aleshkevych , A.M. Owczarzyk, M. Kubicki, *Polyhedron* 63 (2013), 74.
[3] D. Liu, Q. Zhou, Y. Chen, F. Yang, Y. Yu, Z. Shi, S. Feng *Dalton Transations* 39 (2010) 5504.

A-18

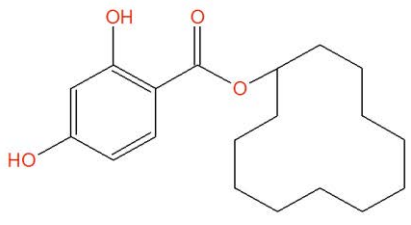
CDHB (CYKLODODECYL-2,4-DIHYDROKSYBENZOESAN) JAKO STRUKTURALNY ODPOWIEDNIK ZEARALENONU DO METODY MIP

A. Ludwiczak, K. Kwaśniewska, R. Gadzała-Kopciuch, A. Wojtczak

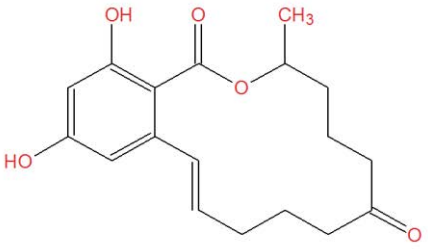
Wydział Chemii UMK, Gagarina 7, 87-100 Toruń

Metoda MIP (Molecularly-Imprinted Polymer) polega na syntezie polimerów specyficznie wiążących określone anality. Podczas procesu polimeryzacji monomerów funkcyjnych i monomerów sieciujących w obecności cząsteczek wzorca tworzą się kompleksy prepolimeryzacyjne, które przekształca się w usieciowane polimery. Otrzymywane w ten sposób złoża monolityczne zapewniają wielokrotne i selektywne wiązanie badanych związków w utworzonych przez cząsteczki wzorca kieszeniach wiążących [1]. W celu zmniejszenia kosztów syntezy matryc z odciskiem molekularnym, cząsteczki wzorca zastępuje się cząsteczkami o podobnej strukturze. Metoda MIP pozwala na opracowanie tanich i efektywnych chromatograficznych metod oznaczania patogenów w złożonych próbkach biologicznych i środowiskowych. Wśród wielu środowiskowych patogenów duże znaczenie ma zearalenon (ZEA). Jest to mykotoksyna silnie działającą na ludzi i zwierzęta, powodująca m.in. efekty hiperestrogeniczne. Badania wykazały, że cyklododecyl-2,4-dihydroksybenzoesan może z powodzeniem funkcjonować jako szablon zastępujący zearalenon [2]. Cząsteczka CDHB nie tylko oddziałuje chemicznie z matrycą polimeru, ale dodatkowo poprzez dwunastowęglowy pierścień alifatyczny tworzy przestrzeń w polimerze.

Określono strukturę krystaliczną CDHB (R=0.042) oraz przeprowadzono analizę porównawczą konformacji CDHB i ZEA. Część asymetryczna komórki elementarnej zawiera dwie cząsteczki CDHB i cząsteczkę wody. Konformacja dwóch cząsteczek CDHB jest odmienna. W obu cząsteczkach wykazano wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe pomiędzy atomami ugrupowania fenolowego i karbonylowego. Analogiczne wiązanie wodorowe wpływa na konformację cząsteczki zearalenonu [3]. Podobny układ przestrzenny pierścienia aromatycznego i polarnego ugrupowania estrowego w cząsteczce zearalenonu i CDHB oraz obecność ugrupowania cyklododecylowego w CDHB naśladującego do pewnego stopnia pierścień makrolidowy zearalenonu tłumaczy możliwości zastosowania cząsteczki CDHB jako szablonu w metodzie MIP.



CDHB



Zearalenon

Literatura

[1] Utracki, L. A., *Polym. Eng. Sci*. 35, 2–17 (1995).
[2] Urraca, J.L., *Biosensors and Bioelectronics* 24(1), 155-161 (2008).
[3] Köppen, R., et al., *Acta Cryst*. E68: o832-o832 (2012).

A-19

SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE NOWEGO MATERIAŁU POROWATEGO NA BAZIE KOBALTU(II) I KWASU TEREFTALOWEGO

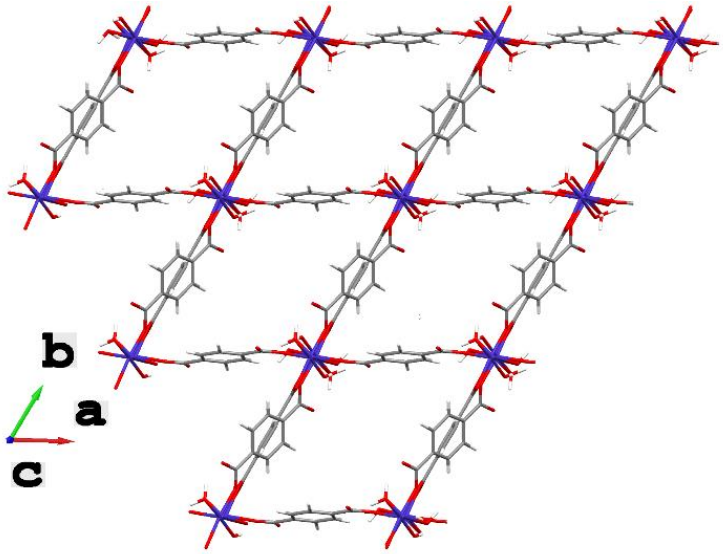
Michał Andrzejewski, Andrzej Katrusiak

Zakład Chemii Materiałów, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań; mand@amu.edu.pl

Porowate sieci metaloorganiczne (metal-organic frameworks, MOF) są intensywnie badane od wielu lat z uwagi na ich potencjalne możliwości zastosowania w wielu dziedzinach technologii chemicznej takich jak magazynowanie gazów, rozdział mieszanin czy kataliza [1,2]. Synteza takich materiałów wymaga zazwyczaj prowadzenia reakcji w autoklawie w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia. Synteza taka jest o tyle skomplikowana, że zależy od wielu zmiennych (ciśnienie, temperatura, prekursory, rozpuszczalnik, a nawet kolejność dodawanych reagentów).

W wyniku reakcji prowadzonej w autoklawie pomiędzy uwodnionym $CoCl_2$, a kwasem tereftalowym w temperaturze 110°C otrzymano nowy związek w o wzorze $Co(bdc)_2(H_2O)_2 \cdot dmf$. Stosunkowo niska temperatura spowodowała, że nie wszystkie cząsteczki wody zostały usunięte ze sfery koordynacyjnej kobaltu. Warunki te jednak wystarczyły, aby utworzyć wiązania z kwasem tereftalowym i stworzyć trójwymiarową sieć metaloorganiczną.

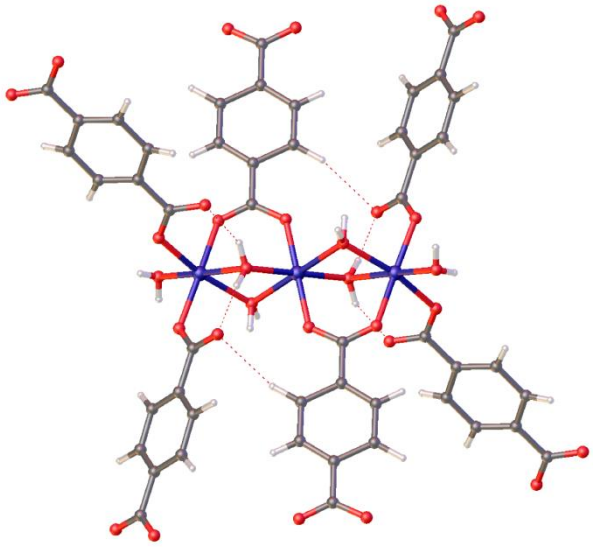
Badania strukturalne pozwoliły na określenie symetrii kryształu. Związek ten krystalizuje w stosunkowo niskiej jak na MOFy symetrii P-1. Objętość komórki elementarnej wynosi 1139.8 $Å^3$, z czego aż 526.2 $Å^3$ to pusta przestrzeń co stanowi 46.2 % objętości (Rys. 1). Wewnątrz luk znajdują się cząsteczki DMFu, w którym prowadzono reakcję, ich położenie udało się określić tylko dla cząsteczek leżących na pozycjach ogólnych. Cząsteczki leżące na centrum symetrii zostały usunięte przy pomocy algorytmu PLATON/SQUEEZE w OLEX2 [3,4].



Rys. 1. Struktura badanego MOFa, widok wzdłuż osi c na luki wewnątrz materiału, dla przejrzystości usunięto z luk rozpuszczalnik.

A-19

Kompleksy kobaltu, jak wielokrotnie udowodniono mogą wykazywać właściwości magnetyczne [5,6,7]. Atomy kobaltu znajdujące się w krysztale odpowiednio blisko mogą ze sobą oddziaływać magnetycznie za pomocą oddziaływań wymiany. Odpowiednia geometria oktaedrów może skutkować tym, że kryształ posiadać będzie właściwości ferromagnetyczne, antyferromagnetyczne bądź metamagnetyczne.



Rys. 2. Klaster złożony z trzech kompleksów oktaedrycznych kobaltu tworzących przestrzenną strukturę w badanym MOFie.

Literatura

[1] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.*, **116**, (2004), 2388-2430.
[2] J.L.C. Rowsell, A.R. Millward, K.S. Park, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, (2004), 5666-5667.
[3] P. van der Sluis, A.L.Spek, *Acta Cryst.,* A**46**, (1990), 194-201.
[4] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst*. **42**, (2009). 42, 339-341.
[5] X.-F. Wang, Y.-B. Zhang, W. Zue, X-L. Qi, X.-M. Chen, *CrystEngComm*, **12**, (2010), 3834-3839.
[6] X.-F. Wang, Y.-B. Zhang, W.-X. Zhang, W. Xue, H.-L. Zhou, X.-M. Chen, *CrystEngComm*, **13**, (2011), 4196-4201.
[7] M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev*., **38**, (2009), 1353-1379.

A-20

CHARAKTERYSTYKA STRUKTURALNA KOKRYSZTAŁU 1,4-DIAZABICYKLO(2.2.2)OKTANU (DABCO) Z KWASEM 2,6-NAFTALENODIKARBOKSYLOWYM

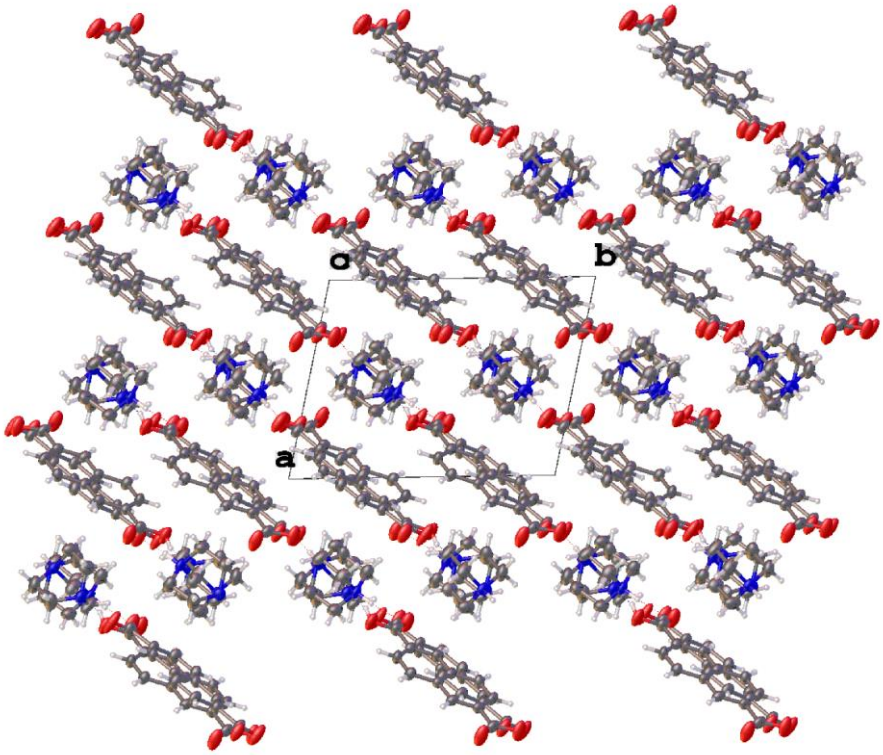
Michał Andrzejewski, Andrzej Katrusiak

Zakład Chemii Materiałów, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań, mand@amu.edu.pl

Tworzenie kokryształów jest jednym z najważniejszych wyzwań inżynierii kryształów, szczególnie w przemyśle farmaceutycznym [1]. Pozwala to na uzyskanie związków o większej aktywności, lepiej przyswajalnych, bądź takich które łatwiej przygotować w formie tabletek.

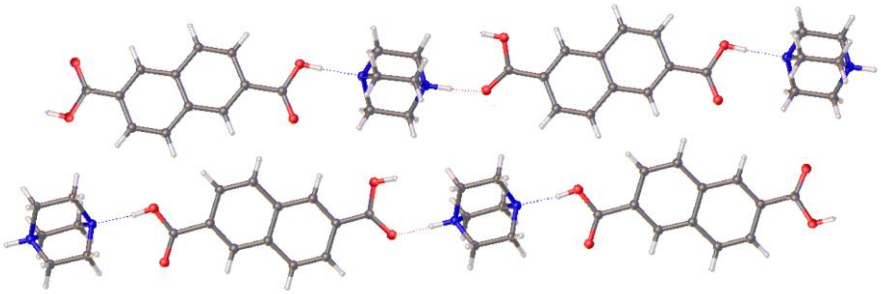
Zarówno kwas 2,6-naftalenodikarboksylowy (kwas ndc) jak i1,4-diazabicyklo(2.2.2)oktan (dabco), posiadają zdolność do tworzenia kokryształów, ze względu na właściwości donorowo-akceptorowe protonu [2]. Dodatkowo wysoka symetria cząsteczki dabco skutkuje występowaniem polimorfizmu [3,4].

Badany kokryształ otrzymano podczas solwotermalnej syntezy w autoklawie w 110℃. Związek posiada strukturę warstwową (Rys. 1) w której cząsteczki połączone są wiązaniami NH···O w nieskończone łańcuchy wzdłuż kierunku [110] (Rys. 2). Dystans pomiędzy donorem (tlen w kwasie) i akceptorem (azot w aminie) wynosi ok 2.5 Å. Drugim typem oddziaływań występujących w krysztale są słabe odziaływania CH···π występujące pomiędzy warstwami łańcuchów, a angażujące protony z dabco i pierścień naftalenowy.



Rys. 1. Struktura badanego kokryształu, widok wzdłuż kierunku [001].

A-20



Rys. 2. Łańcuchy cząsteczek kwasu 2,6-naftalenodikarboksylowego złączonych z dabco.

Literatura

[1] S. L. Childs and M. J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.,* **9**, (2009), 4208–4211.
[2] H.-Y. Ye, J.-Z. Ge, F. Chen, R.-G. Xiong, CrystEngComm, **12**, (2010), 1705-1708.
[3] B.Wicher, M. Gdaniec *Acta Cryst.*, C**66**, (2010), 270-273.
[4] A. Olejniczak, A. Katrusiak, *CrystEngComm*, 12, (2010), 2528-2532.

A-21

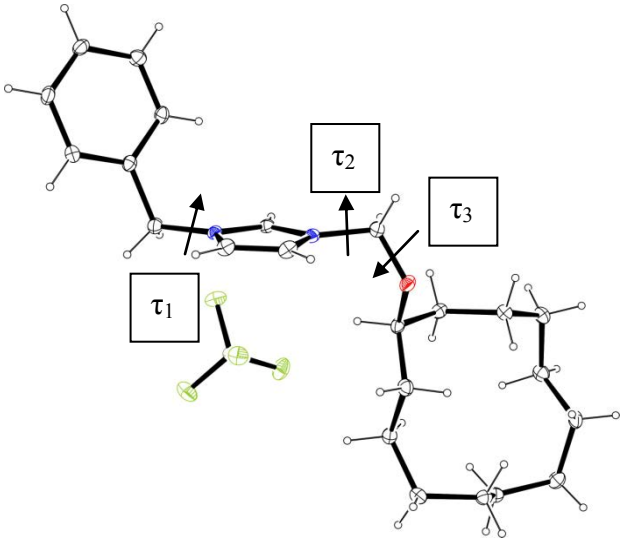
MODELOWANIE MOLEKULARNE TERTRAFLUOROBORANU 1-BENZYLO-3-CYKLODODECYLOKSYMETYLOIMIDAZOLIOWEGO

Sylwia Chmielewska[1], Józef Garbarczyk[1,2], Mirosława Królikowska[1]

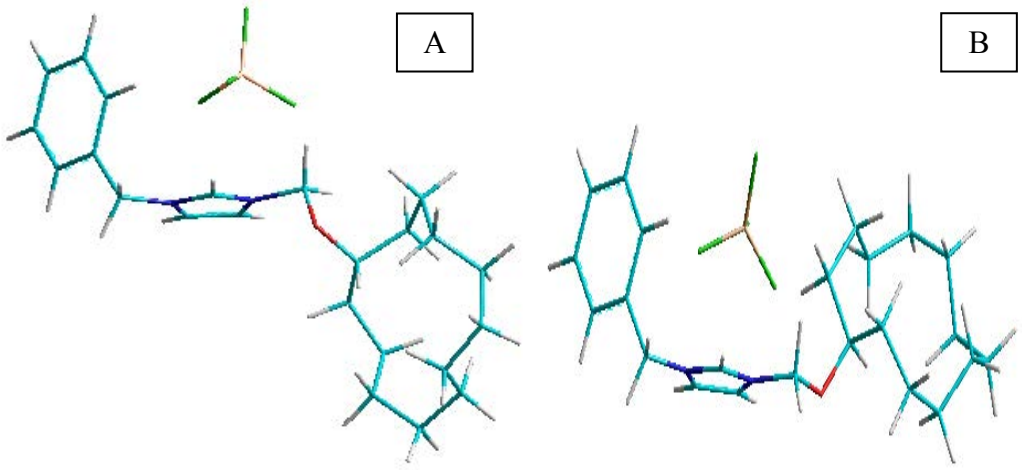
[1]Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2]Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Gnieźnie im. Hipolita Cegielskiego ul. Ks. Kard. Stefana Wyszyńskiego 38, 62-200 Gniezno

Celem pracy była analiza zmian konformacyjnych kationu soli tetrafluoroboranu 1-benzylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowego o wyznaczonej i znanej strukturze [1]. Pierwszy etap badań obejmował symulacje metodą mechaniki molekularnej [2] z zastosowaniem ładunków cząstkowych obliczonych metodą DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) [3-5], gdzie analizowano energię układu samego kationu oraz układu kation - anion w funkcji 3 kątów torsyjnych, a mianowicie kąta τ_1 (kąt między płaszczyznami imidazolu i podstawnika benzylowego) obejmujący obrót wokół wiązania N3−C20, τ_2 (między imidazolem, a podstawnikiem eterowym) obejmuje obrót wokół wiązania N1−C6, natomiast τ_3 obejmuje obrót wokół wiązania C6-O7 (Rys. 1). Obroty wykonywano w przedziale 0-180^o, zmieniając wartości τ_1, τ_2, τ_3 co 60^o.

Następny etap obejmował analizę: oddziaływań między kationem i anionem oraz możliwości położenia anionu względem kationu. W tym modelowaniu kation podzielono na 2 fragmenty: benzyloimidazol i podstawnik eterowy, do każdego z nich dodawano anion BF_4^-. Powstałe układy optymalizowano z uwzględnieniem ładunków cząstkowych.



Rys. 1. Struktura cząsteczki tetrafluoroboranu 1-benzylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowego określona rentgenograficznie [1], τ_1, τ_2, τ_3 oznaczają kąty torsyjne brane pod uwagę w analizie konformacyjnej.



Rys. 2. Konformacje tetrafluoroboranu 1-benzylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowego (arimBF_4) A) antyperiplanarna $E_{ukł}$= -57,1 kJ/mol, B) synklinalna $E_{ukł}$= -51,0 kJ/mol.

Przeprowadzone badania wykazały, że sól imidazoliowa posiada kilka konformerów kationu 1-benzylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowego o najniższych energiach. Natomiast jak pokazano to na rysunku 1, cząsteczka kationu w krysztale przyjmuje konformację antyperiplanarną [1], co odpowiada jednemu z rezultatów modelowania (Rys. 2A). Obliczenia energii w funkcji kątów torsyjnych wskazały, że jest możliwość przejść między konformerami.

Analiza oddziaływań i położenia anionu w relacji do kationu, potwierdziła lokalizacje anionu przy pierścieniu imidazoliowym.

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach proj. badawczego 03/32/DSPB/0503/2015.

Obliczenia wykonano w Poznańskim Centrum Superkomputerowo – Sieciowym. Numer projektu 179. Temat projektu: Analiza aranżacji molekuł w krysztale.

Literatura

[1] Królikowska M., Skrzypczak A., Chmielewska S., Crystal structure of 1-butylo-3-cyclododecyloxymethylimidazolium tetrafluoroborate, $[C_{23}H_{35}N_2O][BF4]$., Z. Kristallogr. NCS 228 (2013) 29-30.
[2] Hyperchem Professional 8, Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA.
[3] Frisch M. J. et al. Gaussian 09, revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2010.
[4] Becke A. D.: *Phys. Rev. 38* (1988) 3098.
[5] Lee C., Yang W., Parr R. G.: *Phys. Rev. B 37* (1988) 785.
[6] Michael N. Burnett and Carroll K. Johnson, ORTEP-III: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895, 1996.

A-22

STRUKTURA HEKSAFLUOROFOSFORANU 1-BENZYLO -3-CYKLODODECYLOKSYMETYLOIMIDAZOLIOWEGO

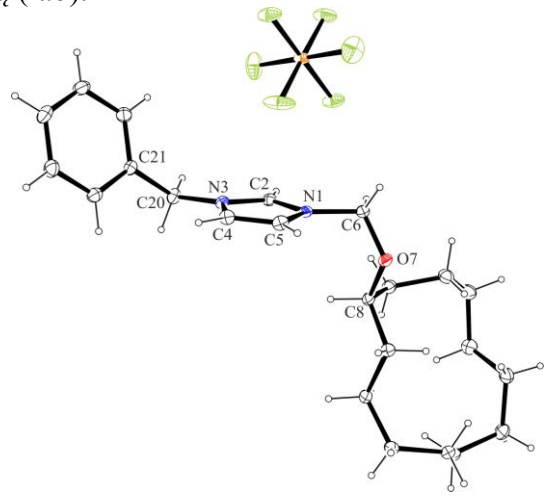
Sylwia Chmielewska[1], Andrzej Gzella[2], Józef Garbarczyk[1,3]

[1]Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2]Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu, Katedra i Zakład Chemii Organicznej, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
[3]Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Gnieźnie im. Hipolita Cegielskiego ul. Ks. Kard. Stefana Wyszyńskiego 38, 62-200 Gniezno

Praca dotyczy badań struktury przestrzennej cząsteczek kationu 1-benzylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowego i sposobu ich agregacji w związku o charakterze soli, w którym rolę anionu pełnią jednostki heksafluorofosforanu. Badany związek został otrzymany w Zakładzie Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej [1,2].

Badana sól imidazoliowa należy do grupy pochodnych imidazolu, cieszących się dużym zainteresowaniem chemików ze względu na szeroką gamę ich zastosowań w fizykochemii polimerów [3,4], w katalizie [5,6], w biotechnologii [7,8] oraz elektrochemii [9]. Warto zauważyć, iż właściwości związków tej grupy zależą zarówno od ich składu chemicznego, jak i konformacji kationu.

Za pomocą analizy rentgenograficznej wykazano, że w krysztale kation 1-benzylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowy posiada konformację przedstawioną na rysunku 1. W cząsteczce płaski układ imidazoliowy tworzy ze średnimi płaszczyznami układów cyklododecylowego i fenylowego kąty dwuścienne wynoszące odpowiednio 62.17(4) i 66.55(5)°. Jednocześnie kąty torsyjne C21–C20···C6–O7 i C21–C20···C6···C8 wynoszące odpowiednio -117.56(14) i -141.89(12)° co oznacza, że wiązania C21–C20 i C6–O7 oraz pary atomów C21/C20 i C6/O7(C8) wykazują konformację antyklinalną (-*ac*).



Rys. 1. Budowa cząsteczki heksafluorofosforanu 1-benzylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowego (arimPF_6) z numeracją wybranych atomów.

A-22

Obliczenia przeprowadzone metodą mechaniki molekularnej [10], za pomocą której dokonano analizy energii układu kationu wraz z anionem PF_6^- w funkcji 3 kątów torsyjnych τ_1: C21–C20–N3–C2, τ_2: C2–N1-C6-O7 oraz τ_3: N1-C6-O7-C8 (Rys. 1) i porównano ze strukturą arimPF_6^-. Jedna z modelowanych konformacji zbliżona jest do struktury wyznaczonej rentgenograficznie.

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach proj. badawczego 03/32/DSPB/0503/2015.

Obliczenia wykonano w Poznańskim Centrum Superkomputerowo – Sieciowym. Numer projektu 179. Temat projektu: Analiza aranżacji molekuł w krysztale.

Literatura

[1] Urbanik, E.; Zabielska-Matejuk, J.; Skrzypczak, A.; Pernak, J.; Antifungal properites of new imidazolium chlorides against Coniophora puteana (Schum,; Fr.) Krast.; Trametes versicolor (L.; Fr.) Pilat and Chaetomium globosum (Kunze; Fr.), Mater, Organismen 31 (1997) 246-263.
[2] Benson, R. E.; McKusick, B. C.; Chloroethyl ethyl ester. In: Organic Synthesis. Coll. Vol. 4 (Ed. N. Rabjohn), p. 748-749, John Wiley and Sons, New York 1963.
[3] Yun Zhu, et. al. Materials Chemistry and Physics 144 (2014) 194-198.
[4] Jianmei Lu, et. al., Progress in Polymer Science 34 (2009) 431–448.
[5] D. Zhao et al., Catalysis Today 74 (2002) 157–189
[6] T. Welton, Coordination Chemistry Reviews 248 (2004) 2459–2477
[7] R. A. Sheldon et. al.,Green Chemistry, 4 (2002) 147–151
[8] C. Roosen, et. al., Appl Microbiol Biotechnol 81(2008) 607–614
[9] M. Galiński et al., Electrochimica Acta 51 (2006) 5567–5580
[10] Hyperchem Professional 8, Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA.
[11] Michael N. Burnett and Carroll K. Johnson, ORTEP-III: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895, 1996.

A-23

HIGH-PRESSURE PREFERENCE FOR ANHYDROUS PINACOL

Szymon Sobczak*, Andrzej Katrusiak

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

The formation of hydrates of organic and inorganic compounds is widely studied due to the importance of such materials for their applications in pharmaceutical industry [1]. Hydration can significantly change the stability and properties of chemicals, for example the solubility and bio-accessibility of active pharmaceutical ingredients (API's) [2]. It is known that the hydration can be changed by temperature and concentration of components, however little is known about the effects of pressure. It was shown that high-pressure recrystallization can efficiently change the preference both for precipitation of hydrates and anhydrates. For example, two hydrates of thiourea can be obtained at high pressure; monohydrate $(NH_2)_2CS{\cdot}H_2O$ above 0.60 GPa and $3(NH_2)_2CS{\cdot}2H_2O$ at 0.70 GPa [3]. It was also shown that above 1.20 GPa anhydrous thiourea becomes stable again. Presently we report the effect of pressure for the recrystallization of a well-known organic substrate pinacol. This 2,3-dimethyl-2,3-butandiol has been thoroughly studied as a function of temperature. Several crystalline forms of pinacolone has been characterized by X-rays diffraction [4]: the anhydrous (monoclinic, C2/c), hemihydrate (hexagonal, $P6_522$), monohydrate (monoclinic, P2/n) and a hexahydrate (tetragonal, $P4_2/mnm$). We have performed *in situ* high-pressure crystallizations of pinacol in a diamond-anvil cell (DAC) [5].

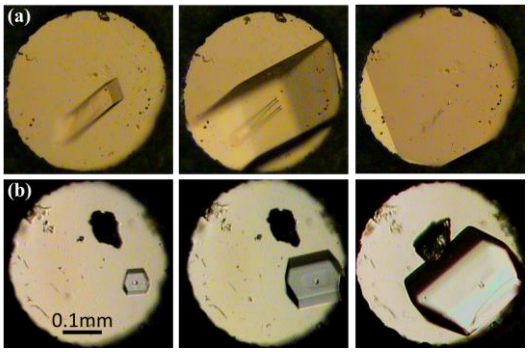


Fig. 1. *In situ* single crystal growth of pinacolone (a) anhydrous and (b) hexahydrate

Literatura

[1] N. Blagden, M. de Matas, P. T. Gavan, P. York, *Adv. Drug Deliv. Rev*., **59**, (2007), 617–630.
[2] R. K. Khankari and D. J. W. Grant, "Pharmaceutical hydrates," *Thermochim. Acta*, **248**, (1995), 61–79.
[3] H. Tomkowiak, A. Olejniczak, and A. Katrusiak, "Pressure-dependent formation and decomposition of thiourea hydrates," *Cryst. Growth Des*., **13**, (2013), 121–125.
[4] X. Hao, S. Parkin, and C. P. Brock, "The unusual phases of anhydrous and hydrated pinacol," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci*., **61**, (2005), 689–699.
[5] L. Merrill, W. A. Bassett, *Rev. Sci. Instrum*. **45**, (1974), 290−294.

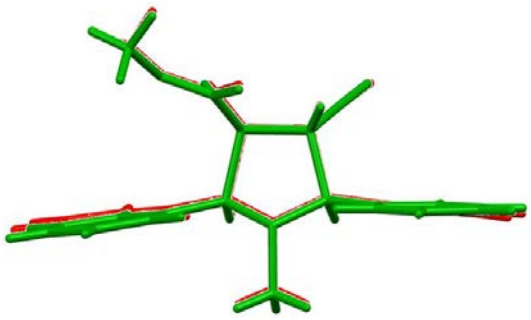
A-24

STRUKTURA KRYSTALICZNA NOWEJ ODMIANY POLIMORFICZNEJ METYLOWEJ POCHODNEJ KWASU 3,4-DICYJANO-1-METYLO-2,5-DIFENYLOPIROLIDYNO-3-KARBOKSYLOWEGO

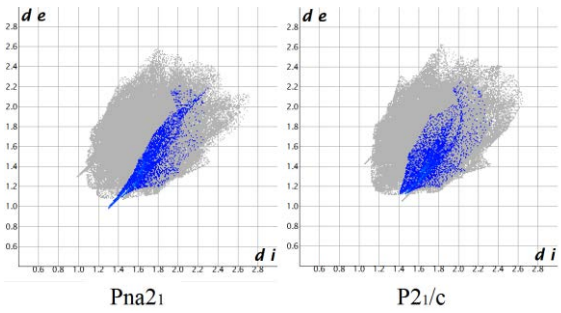
Agnieszka Kupińska[1], Małgorzata Domagała[1], Marcin Palusiak[1], Katarzyna Urbaniak[2], Grzegorz Mlostoń[2]

Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii
[1]Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, 90-260 Łódź, ul. Pomorska 163/165
[2]Katedra Chemii Organicznej i Stosowanej, 91-403 Łódź, ul. Tamka 12

Metylowa pochodna kwasu 3,4-dicyjano-1-metylo-2,5-difenylopirolidyno-3-karboksylowego, rekrystalizowana z dwóch różnych układów rozpuszczalników etanol/chlorek metylenu [1] i eter naftowy/chlorek metylenu, krystalizuje w dwóch odmianach polimorficznych o symetrii w grupie przestrzennej, odpowiednio, $P2_1/c$ oraz $Pna2_1$. Przeprowadzone obliczenia krystalograficzne oraz analiza porównawcza geometrii cząsteczek pokazują wyraźną różnicę w ich organizacji oraz tworzeniu oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych. Znikome różnice w geometrii cząsteczek oraz wyraźne różnice w sposobie ich upakowania w kryształach sugerują polimorfizm upakowania. Analiza powierzchni Hirshfelda i tzw. „odcisków palca" oraz wyniki obliczeń periodycznych symulujących strukturę krystaliczną badanych kryształów potwierdzają tę tezę.



Rys. 1. „Superpozycja cząsteczek odmian polimorficznych. Kolorem czerwonym – $Pna2_1$, kolorem zielonym – $P2_1/c$.



Rys. 2. „Fingerprint plots" dla oddziaływań typu O···H istniejących w obu odmianach polimorficznych.

Podziękowania
Obliczenia z wykorzystaniem oprogramowania Crystal09 zostały wykonane we Wrocławskim Centrum Sieciowo-Superkomputerowym.

Literatura

[1] G. Mlostoń, K. Urbaniak, M. Domagała, A. Pfitzner, M. Zabel and H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta,* **92** (2009) 2631.

A-25

THE NITRO GROUP INTERACTIONS IN HYDRAZONES AND TRIAZOLOPHTHALAZINES OF HYDRALAZINE

Agata Trzęsowska-Kruszyńska

Department of X-Ray Crystallography and Crystal Chemistry, Institute of General and Ecological Chemistry, Łódź University of Technology, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland

Hydralazine has an antihypertensive properties and it belongs to the hydrazinophthalazine class of drugs. The possible metabolism pathway of hydralazine includes the acetylation and reactions with endogenous compounds such as pyruvic acid, α-ketoglutaric acid, acetoacetic acid, and acetaldehyde, yielding hydrazones and triazolophthalazines[1, 2].

In terms of solid-state packing and expected features of non-covalent interactions, the presence of fused aromatic ring systems in triazoles, instead of central aliphatic hydrazone moiety, and the distinct number of hydrogen bond donors between these compounds, make phthalazinylhydrazones and triazolophthalazines structurally different. Since in the Cambridge Structural Database[3] there are only few examples of crystal structures of both groups of compounds, a systematic crystal-engineering study is required. Hence, the solid state characterization of a series of new phthalazinylhydrazones (hydrazonium chlorides and pure hydrazones) and triazolophthalazines, both derived from aromatic nitro aldehydes, is reported here. This work is focused mainly on factors which influence their solid state molecular and crystal structures and the potency of a nitro group to from non-covalent interactions and construct supramolecular networks.

The examination of the family of crystal structures of compounds possessing a nitro group at different positions and without this group allows determination of the steric and geometrical preferences for the occurrence of hydrogen and non-hydrogen bonding intermolecular interactions formed by NO_2 group, and their effect on the molecular self-assembly of the solid state. The nitro group is considered as a functional group forming weak non-covalent interactions. The hydrogen bonds involving the nitro group are weaker than comparable bonds involving groups with greater electron density on oxygen such as carbonyl group[4]. The interaction properties of the nitro group originate from both, the native electronic properties of the nitro group itself and the character of the hydrogen bond donor, which interacts with the nitro group[5]. Other structural motifs containing nitro groups include the nitro···nitro (N···O) supramolecular homosynthon[6-8] and halogen···nitro heterosynthon[9-11]. The energy of these interactions is comparable to the energy of weak hydrogen bonds. The nitro group can also form bonding interactions with aromatic rings. According to quantum-mechanical calculation results the nitro···π stacking interactions are stronger than π···π stacking interactions in a benzene dimer, but in both interactions the dispersion forces play crucial role[12].

Condensation of hydralazine hydrochloride with aldehydes (three isomers of nitrobenzaldehyde, 4-nitrocinnamaldehyde and cinnamaldehyde) gave hydrazones, which upon heating in methanol/acetonitrile or methanol/dimethylformamide solutions underwent intramolecular cyclization to triazolophthalazines.

A-25

Hydrogen bonding governs the crystal packing of phthalazine hydrazones because of the presence of NH and OH donors, whereas the π interactions play the major role in the crystal packing of triazolophthalazines. The nitro group acts as an acceptor of C-H···O hydrogen bond in all studied compounds, and it participates in $NO_2\cdots\pi$ interactions regardless of the size of π-surface area. The possibility of existence of $O_{NO_2}\cdots\pi(N)_{NO_2}$ interactions[6, 13] was excluded in studied compounds. Moreover, the nitro group does not form conventional hydrogen bonds, even when strong hydrogen bond donors, such as N-H or O-H, are present. In case of phthalazine hydrazones, the interactions formed by the nitro group appear to be forced by stronger interactions (the conventional hydrogen bonds), which govern the supramolecular aggregation. The molecules are packed in a way enabling the formation of weak C-H···O hydrogen bonds by the nitro group, even at the expense of the short O···O contacts of repulsive character. In triazolophthalazines, the nitro group seems to have larger influence on crystal packing motifs, than in phthalazine hydrazones. The lack of stronger hydrogen bond donors results in supramolecular assembly *via* π-interactions and non-classical hydrogen bonds. The nitro group forms both types of interactions in triazolophthalazines.

The nitro group takes part in the formation of comparable number of intermolecular interactions and it coexists with stronger and weaker interactions in both types of structurally different compounds, phthalazinylhydrazones and triazolophthalazines. The similarity of calculated energies of C-H···O/N hydrogen bonds[4, 14], $\pi\cdots\pi$ stacking interactions and $NO_2\cdots\pi$ interactions[12] suggest that the NO_2 intermolecular interactions play significant roles in stabilizing the crystalline state and its importance in crystal engineering can not be discounted.

References

[1] P. A. Reece, *Med. Res. Rev.*, 1981, **1**, 73.
[2] Y. Imamura, A. Noda, T. Imamura, Y. Ono, T. Okawara and H. Noda, *Life Sci.*, 2003 **74**, 29.
[3] F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.*, 2002, **58**, 380.
[4] F. H. Allen, C. A. Baalham, J. P. M. Lommerse, P. R. Raithby and E. Sparr, *Acta Crystallogr., Sect. B-Struct. Sci.*, 1997, **53**, 1017.
[5] J. M. A. Robinson, D. Philp, K. D. M. Harris and B. M. Kariuki, *New J. Chem.*, 2000, **24**, 799.
[6] M. Daszkiewicz, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 10427.
[7] K. Wozniak, H. He, J. Minowski, W. Jones and E. Grech, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 13755.
[8] J.A. Platts, S.T. Howard and K. Woźniak, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **232**, 479.
[9] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, **34**, 2311.
[10] C. V. Ramana, Y. Goriya, K. A. Durugkar, S. Chatterjee, S. Krishnaswamy and R. G. Gonnade, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 5283.
[11] F. H. Allen, J. P. M. Lommerse, V. J. Hoy, J. A. K. Howard and G. R. Desiraju, *Acta Crystallogr., Sect. B-Struct. Sci.*, 1997, **53**, 1006.
[12] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru and M. Mikami, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 124304.
[13] I. Mossakowska and G.M. Wójcik, *J. Mol. Struct.*, 2010, **967**, 119.
[14] O. O. Brovarets', Y. P. Yurenko and D. M. Hovorun, *J. Biomol. Struct. Dyn.*, 2014, DOI: 10.1080/07391102.2014.968623.

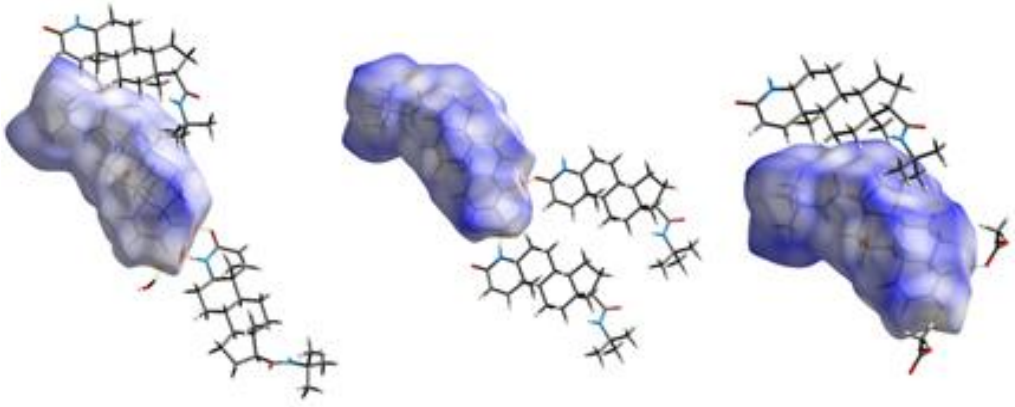
A-26

ANALYSIS OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN FINASTERIDE CRYSTALS

Joanna Bojarska, Waldemar Maniukiewicz

Institute of General and Ecological Chemistry, Łódź University of Technology, Żeromskiego St. 116, Łódź, Poland

Finasteride is a synthetic 4-*aza*-steroid drug, well-known as the most potent 5*α*-reductase inhibitor [1], that interferes with the effects of certain male hormones (e.g. androgens) [2]. It is used in treatment for male hair loss and in treatment for benign prostatic hypertrophy [3]. Finasteride has been known so far in various crystalline modifications such as: five polymorphs and six solvates. In this research we have determined the crystal structure of finasteride *N,N*-dimethylformamide solvate hemihydrate and compared with those previously reported. Additionally, in order to resolve ambiguity concerning H-bond interactions, the crystal structure of finasteride hemihydrate has been redetermined with higher precision. Both new pseudopolymorphs crystallize as orthorhombic in chiral $P2_12_12_1$ space group, similar to majority of other solvates, with two very similar host molecules in the asymmetric unit. There is a fairly close resemblance of the molecular geometry for all analyzed compounds, arising due to the rigid host molecule. Inter- and intramolecular O—H···O, N—H···O hydrogen bonds and C—H···O interactions form 3D net conferring stability to the crystal packing. Noteworthy, finasterides can be classified as synthon pseudopolymorphs. Isostructural solvates crystallizing in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$, with $Z`=2$, exhibit $R^2_2(8)C^2_2(15)$ network, monoclinic solvate ($Z`=1$) possess $D^1_1(2)$, while both orthorhombic and monoclinic polymorphs have C(4) motifs, respectively. The structural similarities and subtle differences have been interpreted in view of the 3D Hirshfeld surface analysis and associated 2D fingerprint plots, which enabled detailed qualitative and quantitative insight into the intermolecular interactions. The 97−100% of Hirshfeld surface areas are due to H···H, O···H/H···O, C···H/H···C and N···H/H···N contacts. Furthermore, the electrostatic potential has been mapped over the Hirshfeld surfaces to decode the electrostatic complementarities, which exist in the crystal packing [4].



References

[1] J.R. Brooks, C. Berman, R.L. Primka, G.F. Reynolds, G.H. Rasmusson, Steroids 47 (1986) 1–19.
[2] N. Schultheiss, J.P. Smit, J.A. Hanko, Eur. J. of Pharm. Sciences 38 (2009) 498-503.
[3] C.A. Coltman, I.M. Thompson, P. Feigl, Eur. Urol. 35 (1999) 544-547.
[4] J. Bojarska, W. Maniukiewicz, *J. of Molecular Structure*, In Press.

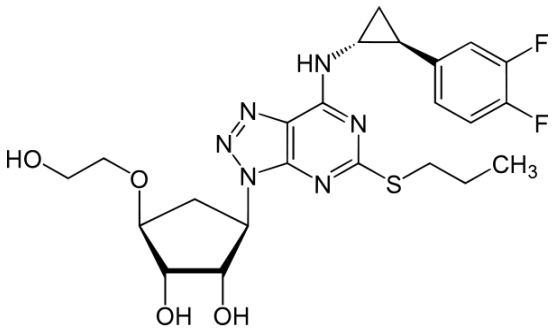
A-27

THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF TICAGRELOR

Joanna Bojarska, Lesław Sieroń, Waldemar Maniukiewicz

Institute of General and Ecological Chemistry, Faculty of Chemistry, Łódź University of Technology, Zeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland

Ticagrelor, is a new antiplatelet agent, that blocks ADP-induced platelet aggregation by selective, reversible binding to the $P2Y_{12}$ receptor. Currently, it was approved for treatment in patients with acute coronary syndromes (ACS). Routinely recommended treatment for ACS consists of dual antiplatelet therapy with aspirin and thienopyridines, such as: clopidogrel or prasugrel, which are oral prodrugs that need to be converted to active metabolites to irreversibly bind to the $P2Y_{12}$ receptor. Unfortunately, the thienopyridines have a number of important limitations [1]. Ticagrelor, contrary to mentioned above drugs, does not require metabolic activation and in addition has a faster and more pronounced platelet inhibition [2,3]. Chemically, Ticagrelor [scheme below] is a nucleoside analogue that has 6 stereocenters. The literature reports confirm that it can exists in four polymorphs and numerous pseudopolymorphs [4].



The main scientific goal of our study was to determine the crystal structure of this new drug and to describe its structural features in details. The compound crystallizes in the orthorhombic, Sohnke space group $P2_12_12$, with unit cell dimensions a =22.1281, b = 32.7856 and c = 13.4208 Å. Numerous and diverse intra- and intermolecular interactions, such as: O-H···O, O-H···N, C-H···O, C-H···F, C-H···S and C-H···N, seem to be effective in creation of three-dimensional network, in which $R^2_2(10)$, $R^2_2(9)$, $R^2_2(13)$ and $R^2_2(16)$ graph-set motifs can be identified.

References

[1] S. Husted and J. van Giezen Cardiovascular Therapeutics (2009) **27** 259–274.
[2] G. Hollopeter, H.M. Jantzen, D. Vincent, G. Li, L. England, V. Ramakrishnan, R.B. Yang, P. Nurden, A. Nurden, D. Julius, P.B. Conley. *Nature* (2001) 409, 202-7.
[3] R.T. Dorsam, S.P. Kunapuli. *J. Clin. Invest.* (2004) 113, 340-5.
[4] Patent WO 2014006091 A1, 2014.

A-28

PRESSURE-INDUCED TRANSFORMATIONS OF α-D-GLUCOSE

Ewa Patyk, Andrzej Katrusiak

Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry,
Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-649 Poznań

Carbohydrates plays many important roles in Nature. Their representative-glucose is exceptionally significant. It is building block and energy carrier in human organism, and also takes part in many important biochemical processes. Its properties and function depends on its unique structural pattern of hydroxyl groups and ability to create multiple intermolecular contacts. Thanks to them glucose can be recognized and processed by enzymes. Previous report on (+)-sucrose, has shown how the solid-state preferences of bonding pattern can be significantly modified by high pressure[1]. Similar study of *α*-D-glucose crystals [2] has proved that its high-pressure behavior is similar to one observed for (+)-sucrose.

α-D-Glucose single crystals were mounted in the modified Merrill-Bassett diamond-anvil cell (DAC) [3] and gradually compressed. 4-circle diffractometer equipped in molybdenum X-ray tube was used for sample measurement in the 0.2 - 6.2 GPa pressure range.

Observed discontinuity of *α*-D-glucose unit-cell volume and parameters at 5.40 GPa revealed its phase transition. Though orthorhombic symmetry, space group $P2_12_12_1$ (Z'=1), of *α*-D-glucose crystals is preserved on transformation from phase I to phase II, other changes can be observed. Pressure-induced rearrangement of molecular aggregation enforced modification of intermolecular contacts pattern. While strong O-H···O hydrogen-bonds decrease their number above 5.4 GPa, weaker C-H···O contacts get more numerous.

High-pressure behavior of *α*-D-glucose, in some extent, is similar to one observed for (+)-sucrose. It is plausible that structural similarities of carbohydrates can be reflected in the nature of their pressure-induced transformations.

References

[1] E. Patyk, J. Skumiel, M. Podsiadlo, A. Katrusiak, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **51** (2012) 2146.
[2] E. Patyk, A. Katrusiak, *Chem. Sci.* **6** (2015) 1991.
[3] L. Merrill, W.A. Bassett, *Rev. Sci. Instrum.* **45** (1974) 290.

A-29

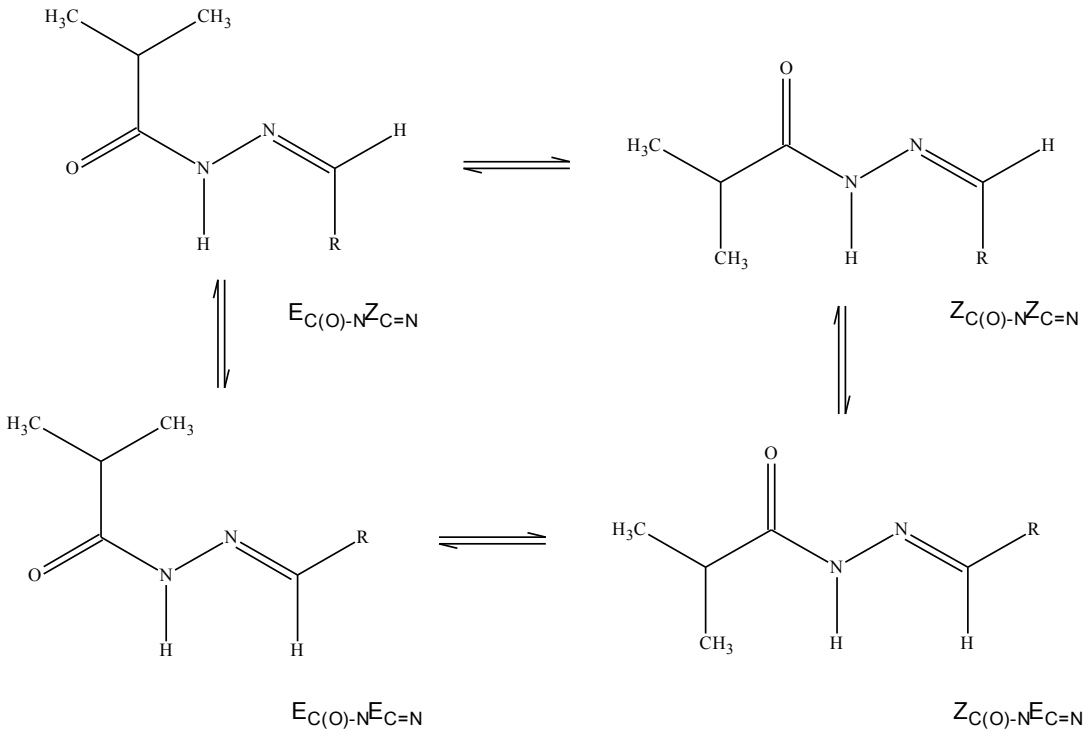
SYNTEZA I BADANIA KONFORMACYJNE NOWYCH POCHODNYCH HYDRAZYDÓW

Robert Wróbel, Katarzyna Wajda-Hermanowicz, Zbigniew Ciunik

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

Przedmiotem badań były nowe hydrazony, pochodne 2-metylo-N'-[(arylo)metylidieno]propanu. Przedstawiono metody ich otrzymywania, opisano ich struktury zarówno w roztworze jak i ciele stałym, wyznaczono podstawowe parametry termodynamiczne związane z barierą rotacji.

Występowanie izomerów w związkach amidowych jest wywołane barierą rotacyjną wokół wiązania $R_3R_2N—C(O)R_1$. Prowadzi ona do nierównocenności zarówno geometrycznej jak i magnetycznej podstawników gdy $R_2 = R_3$, a w przypadku gdy $R_2 \neq R_3$ można również obserwować obecność izomerów optycznych: diastereoizomerów amidów. Najczęściej mamy jednak do czynienia z równowagą izomerów geometrycznych E i Z [1]. W roztworach, metodą NMR można uzyskać informacje dotyczące stereochemii amidów oraz wpływu czynników sterycznych na ich strukturę. Widma protonowe hydrazonów charakteryzują się obecnością dwóch grup sygnałów, pochodzących od różnych izomerów. Wiąże się to ze zjawiskiem interkonwersji, zahamowaniem rotacji wokół wiązania N-C(O), które ma charakter częściowo podwójny [2]. Hydrazony, w których obecne jest dodatkowo podwójne wiązanie C=N mogą występować jako izomery geometryczne E i Z wzdłuż tego wiązania. Mogą się tworzyć cztery izomery [3] co pokazano na rysunku 1. Z roztworów acetonitrylowych uzyskano dwa związki w postaci monokryształów.

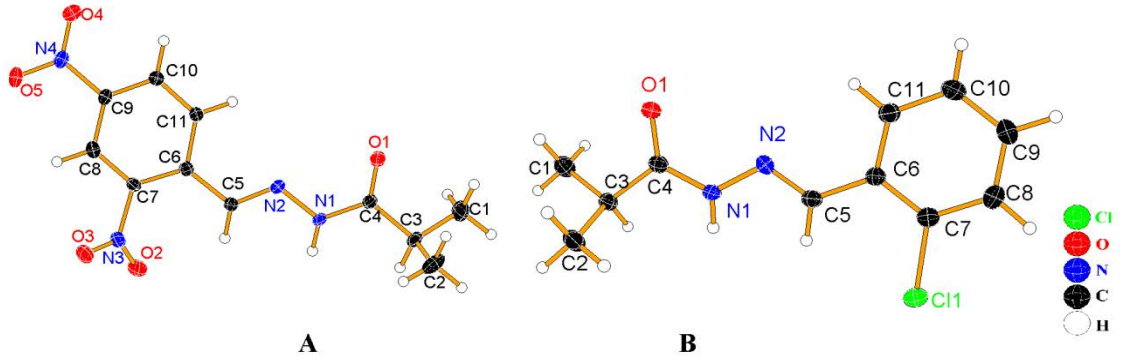


Rys. 1. Struktury izomerów optycznych hydrazonów.

A-29

2-Metylo-N'-[(2,4-dinitrofenylo)-metylidieno]-propanohydrazon krystalizuje w układzie krystalograficznym jednoskośnym w typie grup przestrzennych *Pbca* (rys. 2A). Kąt torsyjny między atomami C4-N1-N2-C5 wynosi -178.13(9)^{o} co wskazuje na konfigurację antyperiplanarną. Długość wiązania C4-N1 równa 1.368(2) Å odpowiada częściowo podwójnemu jego charakterowi, a długość wiązania C5=N2 wynosi 1.285(2) Å co odpowiada wiązaniu podwójnemu. W cząsteczce występuje wewnątrz-cząsteczkowe wiązanie wodorowe między C5-H5A…O2 o długości 2.879(1) Å.

2-Metylo-N'-[(2-chlorofenylo)-metylidieno]-propanohydrazon krystalizuje zaś w układzie krystalograficznym tetragonalnym w typie grup przestrzennych $I4_1/a$ (rys. 2B). Kąt torsyjny między atomami C4-N1-N2-C5 wynosi -177.14(1)^{o} co również, tak jak poprzednio wskazuje na konfigurację antyperiplanarną. Zamiana podstawnika przy atomie N1 na 2-(chloro)benzylidieneaminowy powoduje skrócenie wiązanie C4-N1 (1.349(2) Å), a co za tym idzie na zwiększenie podwójnego charakteru tego wiązania. Atomy C5=N2 połączone są wiązaniem o długości 1.282(2) Å.



Rys. 2. Struktury krystaliczne otrzymanych związków. Elipsoidy drgań termicznych dla atomów nie wodorowych narysowane zostały z 50% prawdopodobieństwem.

Literatura

[1] Gasparro F., Kolodny N. *J. Chem. Educ*. (1977), **54**, 258.

[2] Silverstein R., Webster R., Kiemle D., S*pektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych,* Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013

[3] Syakaev V. V., Podyachev S. N., Buzykin B. I., Latypov S. K., Habicher W. D., Konovalov A. I., *J. Mol. Struct*. (2008), **885** 111.

A-30

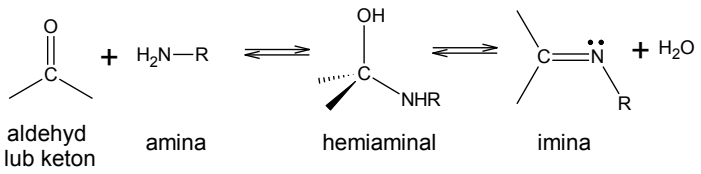
STRUKTURA KRYSTALICZNA (2-CHLORO-6-NITROFENYLO) (PIRYD-4-YLOAMINO)METANOLU

Anna Kwiecień, Zbigniew Ciunik

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

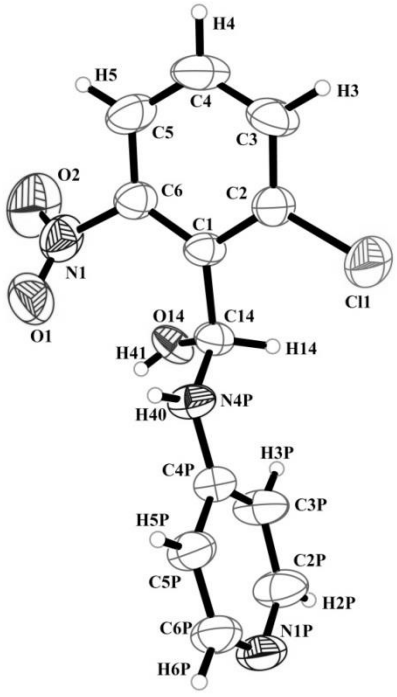
(2-chloro-6-nitrofenylo)(piryd-4-yloamino)metanol (**2Cl6nb4ap**) jest hemiaminalem, produktem pośrednim reakcji addycji nukleofilowej 4-aminopirydyny do aldehydu 2-chloro-6-nitrobenzoesowego.

Charakterystyczną grupą funkcyjną hemiaminali jest tetraedryczny atom węgla (rysunek 1) połączony z grupą hydroksylową oraz aminowym atomem azotu. Hemiaminale, jako produkty pośrednie, są zazwyczaj nietrwałe i ulegają reakcji eliminacji wody, prowadzącej do powstania iminy, zawierającej podwójne wiązanie C=N [1].



Rysunek 1. Addycja nukleofilowa aminy do związku karbonylowego.

W określonych sytuacjach możliwe jest jednak otrzymanie trwałych hemiaminali. Jedną z nich jest odpowiedni dobór reagentów ze względu na ich właściwości elektronowe [2,3].



Rysunek 2. Struktura molekularna 2Cl6nb4ap.

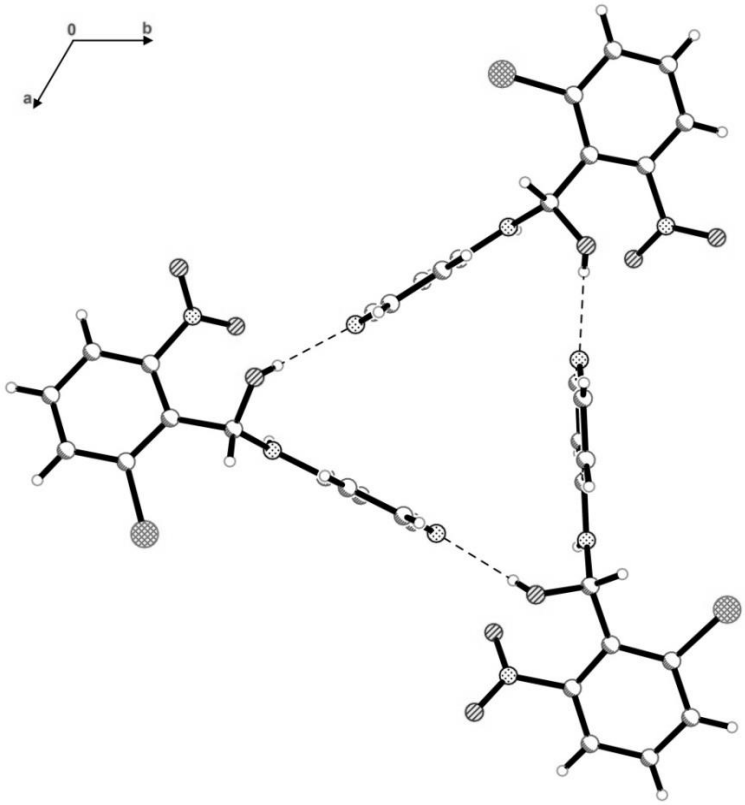
Podczas reakcji addycji nukleofilowej z dwóch achiralnych substratów powstaje produkt zawierający centra asymetryczne na atomach węgla i azotu lub tylko węgla [4]. W zdecydowanej większości przypadków oba otrzymane streroizomery produktu krystalizują w grupach centrosymetrycznych. Związek tytułowy **2Cl6nb4ap** jest jednym z niewielu wyjątków, krystalizującym w grupie chiralnej *R*3 układu trygonalnego.

Cząsteczki **2Cl6nb4ap** zbudowane są dwóch pierścieni – fenylowego i pirydylowego, połączonych za pomocą łańcucha atomów C1-C14-N4P-C4P, rysunek 2. Centrum stereogeniczne wyraźnie zaznaczone jest na atomie węgla C14. W przypadku atomu azotu N4P, występuje on w geometrii bardzo zbliżonej do planarnej. Wyznaczone z różnicowej mapy gęstości elektronowej położenie atomu wodoru H40 jest nieznacznie odchylone od płaszczyzny wyznaczonej

przez atomy C14–N4P–C4P co pozwala na określenie konfiguracji absolutnej *S* na atomie N4P.

W przypadku **2Cl6nb4ap** mamy do czynienia z rozdziałem spontanicznym, w związku z czym w krysztale się jednakowe enancjomery. Obecność atomów chloru w strukturze związku pozwala na wyznaczenie konfiguracji absolutnej przy zastosowania do pomiaru rentgenograficznego promieniowania lampy molibdenowej. W krysztale wybranym do badań, związek występuje w postaci enancjomeru o konfiguracji *S* na atomie węgla C14 [parametr Flacka 0.00(7)].

Struktury krystaliczne hemiaminali stabilizowane są za pomocą wiązań wodorowych O-H···N, N-H···N/O, słabszych oddziaływań typu C-H···O/N oraz stakingu, z których dominującą rolę zdaje się odgrywać wiązanie typu O-H···N, występujące we wszystkich otrzymanych kryształach i tworzące charakterystyczne motywy strukturalne. Wiązanie tego typu łączy cząsteczki związku **2Cl6nb4ap** w trimery cząsteczek o jednakowych konfiguracjach. (rysunek 3)



Rysunek 3. Trimery cząsteczek **2Cl6nb4ap**.

Badania finansowane przez **Wrocławskie Centrum Badań EIT**+ w ramach programu badawczego „Biotechnologie i zaawansowane technologie medyczne” (nr projektu **POIG 01.01.02-02-003/08**), finansowanego ze środków **UE w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.**

Literatura

[1] J. McMurry, *Chemia organiczna*. [tłum.] W. Boczoń, H. Koroniak i J. Milecki. Warszawa: PWN, 2003, str. 737. Tom 4.
[2] M. Barys, Z. Ciunik, K. Drabent, A. Kwiecień, *New J. Chem.*, **34** (2010) 2605.
[3] A. Kwiecień, M. Barys, Z. Ciunik, *Molecules*, **19** (2014) 11160.
[4] A. Kwiecień, *Synteza, struktura i właściwości hemiaminali zawierających pierścień N-heterocykliczny*, Wrocław: praca doktorska, Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, 2015.

A-31

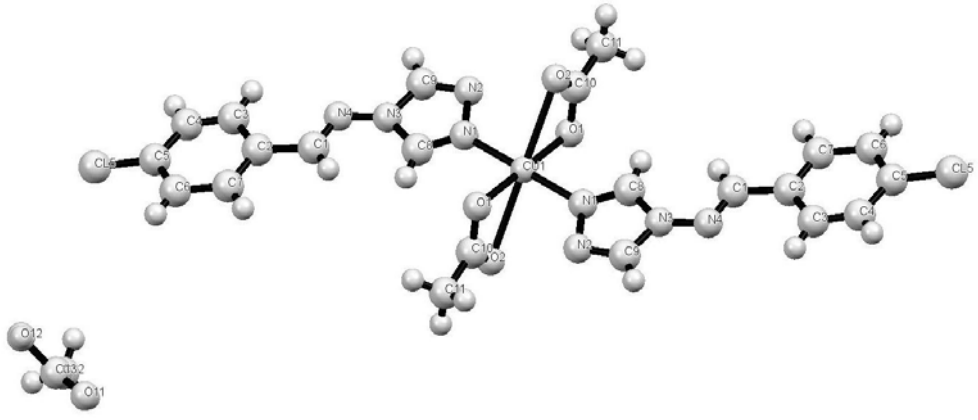
STRUKTURA KRYSTALICZNA ZWIĄZKU KOORDYNACYJNEGO OCTANU MIEDZI (II) Z *N*-[(*E*)-(4-CHLOROFENYLO)METYLIDENO]-4*H*-1,2,4-TRIAZOLO-4-AMINĄ

Agata Białońska, Sebastian Koniarz

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

Związki koordynacyjne miedzi na +I stopniu utlenienia z zasadą Schiffa opartą na 4-amino-1,2,4-triazolu i p-chlorobenzaldehydzie wykazują zdolność do tworzenia sieci krystalicznych o interesujących właściwościach sorpcyjnych i powiązanych z tym efektem „oddechu" [1]. Związki miedzi(II) w zależności od koordynacji podstawionych 1,2,4-triazoli ujawniają właściwości antyferromagnetyczne [2]. Istotny wpływ na budowę molekularną tychże związków ma stopień utlenienia miedzi i rodzaj anionu. Te godne uwagi właściwości i zależności dotyczące kompleksów miedzi z tą zasadą Schiffa przyczyniły się do dalszego poszukiwania układów o podobnych cechach.

Na posterze zostanie przedstawiona struktura krystaliczna kompleksu octanu miedzi(II) z *N*-[(*E*)-(4-chlorofenylo)metylideno]-4*H*-1,2,4-triazolo-4-aminą. Kryształy wykazują symetrię grupy przestrzennej $P2_1/c$. Koordynacja ligandów triazolowych w prezentowanym związku różni się od uprzednio otrzymanych kompleksów – brak ligandów mostkujących, co sprawia że otrzymany związek jest monomerem. W związku tym dwa ligandy triazolowe koordynują wyłącznie monodentnie poprzez atom azotu N1. Sferę koordynacyjną miedzi(II) uzupełniają dwa łączące się bidentnie jony octanowe, czego wynikiem jest tetragonalnie zniekształcone oktaedryczne otoczenie tego metalu. W krysztale ponadto znajdują się cząsteczki niezdysocjowanego kwasu octowego. Wskazuje to na potencjalne wykazywanie przez kryształy właściwości sorpcyjnych związanych z wymianą rozpuszczalnika.



Rysunek. Struktura molekularna kompleksu miedzi(II).

Literatura

[1] A. Białońska, K. Drabent, B. Filipowicz, M. Siczek, *CrystEngComm, 2013, 15, 9859-9862*
[2] K. Drabent, Z. Ciunik, A. Ożarowski, *Inorg. Chem*. 2008, 47, 3358-3365

A-32

HIGH-PRESSURE PHASE TRANSITION OF 2,4,5-TRIIODOIMIDAZOLE

Kacper Rajewski, Michał Andrzejewski, Andrzej Katrusiak

Adam Mickiewicz University, Department of Materials Chemistry, Unultowska 89b 61-614 Poznań; kacper.rajewski@amu.edu.pl

Switchable polarization of NH···N hydrogen bonds remains in a great interest of crystallographers due to their ferroelectric properties. This effect has been recently reported for dabco salts and halobenzimidazoles [2]. Halogen interactions are kind of electrostatic interaction that can be as strong as hydrogen bonds and may force different molecules arrangement in space. What is more X···X interactions can significantly shorten NH···N bond length and allow proton transfer along hydrogen bond chains. We have recently reported structural studies of several imidazole haloderivatives [2].

2,4,5-Triiodoimidazole (TIIm) at ambient conditions crystallize in $P2_1/a$ space group with Z'=3. High pressure experiments led to a new 2,4,5-triiodoimidazole ring arrangement. Phase transition is isostructural and nondestructive.

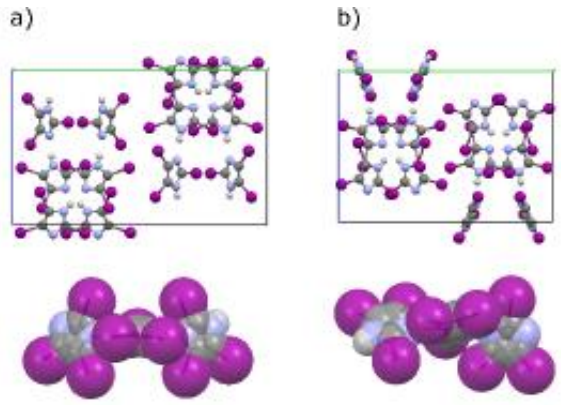


Figure 1. (a) structure of TIIm at ambient conditions, (b) high-pressure structure of new phase

Literatura

[1] S. Horiuchi, F. Kagawa, K. Hatahara, K. Kobayashi, R. Kumai, Y.i Murakami Y. Tokura, *Above-room-temperature ferroelectricity and antiferroelectricity in benzimidazoles*, 2012, Nature Communications 3, Article number: 1308.

[2] M. Andrzejewski, J. Marciniak, K. Rajewski, A. Katrusiak, *Halogen and hydrogen bonds architectures in switchable chains of di- and trihaloimidazoles,* 2015, Cryst. Growth Des. 15 1658-1665

A-33

STRUCTURAL STUDIES ON PALLADIUM COMPLEX WITH AIR STABLE PHOSPHOROUS C,P-LIGAND BisNap-Phos – A GREENER CATALYST FOR CROSS-COUPLING REACTIONS

Barbara Mirosław[1], Oleg Demchuk[1], Janusz Lipkowski[2]

[1]Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
[2]Instytut Chemii Fizycznej PAN, Zakład Fizykochemii Kompleksów Supramolekularnych w Warszawie

The palladium-catalyzed coupling reactions are one of the most important methods of C–C bond formation. They are widely used both in academic studies, as well as in industry in a course of preparation of biaryl compounds having application in medicine, agriculture and functional materials production. The importance of this organic chemistry area has been highlighted by the Nobel Prize in Chemistry in 2010, which was awarded to Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi and Akira Suzuki for their work on palladium-catalyzed cross coupling reactions.

Catalysts used in coupling reactions are usually palladium-phosphine complexes. Additionally, the asymmetric cross-coupling reactions require the usage of catalysts based on chiral non-racemic ligands [1]. The disadvantages of commonly used phosphine ligands are as follows: 1) they are rarely recoverable; 2) most of phosphine ligands are expensive and toxic; 3) they are sensitive to oxygen. Therefore, a lot effort was made to find new classes of ligands such as novel air stable C,P-ligating phosphines, Arduengo-type carbene complexes, nitrogen containing palladocycles or Salen type complexes [1-3].

The presented here monophosphine biaryl C,P-chelating ligand BisNap-Phos belongs to air stable chiral compounds. Additionally, the preliminary tests showed that this ligand may be regarded as a "greener catalyst", since the Suzuki and Heck reactions in the presence of BisNap-Phos may be carried out in water at moderate temperature under open flask conditions providing sufficiently high regio- and stereoselectivity [1].

We present here a crystal and molecular structure of the title coordination compound [Fig. 1]. BisNap-Phos may coordinate as a C,P-chelating ligand, but in the presented palladium complex with *N*,*N*-dimethyl-1-(naphthalen-1-yl)ethanamine, it occupies only one of the four coordination sites at Pd, ligating only through the P atom. This coordination compound crystallizes as a solvate of a pure diastereoisomer in the monoclinic $P2_1$ space group with two neutral coordination units, nine methanol molecules and two water molecules in the asymmetric part $2(C_{48}H_{55}ClNO_2PPd)\cdot 9(CH_3OH)\cdot 2(H_2O)$. Ligands in both coordination units have the same configuration *S*,*Sa*-. The geometry of coordination sphere of Pd in both symmetrically independent units differs only slightly, but the molecules are surrounded by different number and type of solvent molecules.

The structural features of the presented palladium complex of BisNap-Phos and other related monophosphine biaryl C,P-chelating ligands are discussed in the context of their catalytic activity and air sensitivity.

A-33

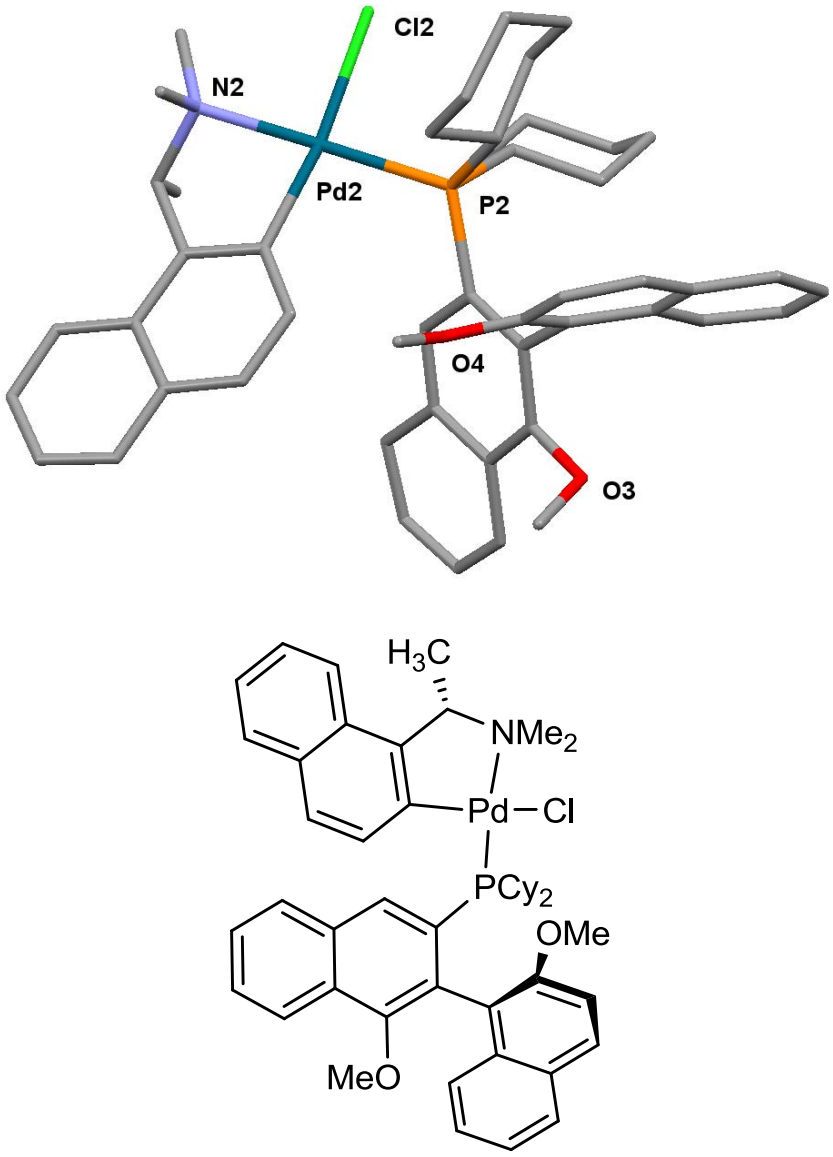


Fig. 1. Molecular structure of the coordination unit in the palladium complex of BisNap-Phos and *N*,*N*-dimethyl-1-(naphthalen-1-yl)ethanamine.

Acknowledgements
The presented work was financially supported by the Polish Ministry of Science and Higher Education, the research grant NCN-2012/05/B/ST5/00362.

Literature
[1] O.M. Demchuk, K. Kielar, K.M. Pietrusiewicz, *Pure Appl. Chem.*, **83** (2011) 633.
[2] C. Barnard, *Platinum Metals Rev*.,**52** (2008) 38.
[3] N.T.S. Phan, P. Styring, *Green Chem.*, **10** (2008) 1055.

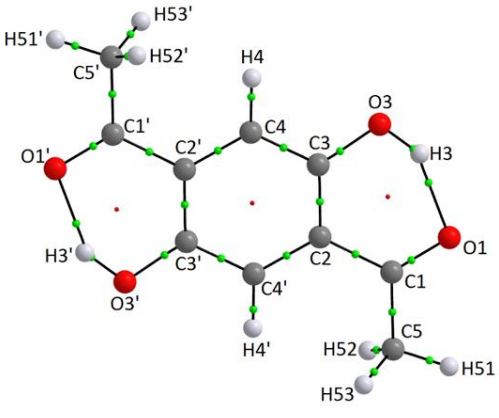
A-34

IN THE SEARCH OF THE MOST APPROPRIATE DFT METHOD FOR ELECTRON DENSITY DISTRIBUTION ANALYSIS - COMAPARTIVE EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDIES ON 2,5-DIACETHYLHYDROQUINON

Agnieszka Rybarczyk-Pirek, Magdalena Małecka, Agnieszka Czyżykowska, Marcin Palusiak

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

The quantum theory of Atoms in Molecules (QTAIM) provides a powerful tool for topological analysis and interpretation of electron density distribution. Such analysis can be performed on the basis of experimental X-ray diffraction data and theoretical wavefunctions determined by high level quantum theoretical calculations. The latter can be obtained by various types of theoretical methods including *ab initio* Hartree-Fock (HF) and post HF (for example MP2) studies as well as density functional calculations (DFT). DFT is among the most popular methods currently available in computational modeling but the variety of possible functionals give the reason for searching the most convenient and fast method which provides results consistent with experimental data. In turn, high resolution X-ray diffraction, a tool for experimental determination of electron density distribution in molecules in the crystal state (charge density studies), has many limitations including quality of crystal, special equipment, high brilliance X-ray source and usually long time of experiment - such experiments in comparison with standard measurements are characterized by very high costs. Therefore, it seems that combination of standard X-ray crystallographic studies with modern quantum chemistry computations will be the most appropriate, relatively easy achievable way of obtaining reliable electron density distribution of molecular structures. However, the possibility of using this method always raises the relevant question about the most appropriate level of theoretical calculations, including time.



In this study we have analyzed results of various theoretical methods and functionals in order to compare obtained data with experimentally determined topology of electron density. 2,5-Diacethylhydroquinon was chosen as an object of the study because of its simplicity (a small molecule symmetrical by inversion) as well as because of existence of interesting intramolecular O-H…O hydrogen bond. It is known that despite recent improvements in DFT methods, there are still some difficulties in describing intermolecular interactions. Moreover, a relevant X-ray crystallographic problem with proper determination of hydrogen atom positions was analyzed from the point of view of QTAIM theory.

A-35

ON THE GOVERNING OF THE SELF-ASSEMBLY OF ZINC COORDINATION COMPOUNDS WITH PHENANTHROLINE AND IODOACETATES/IODIDES

Rafał Kruszyński

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

The iodoacetic acid ions are the inhibitors of the enzymatic reactions involving the thiol peptidases. The inhibition is irreversible and the mechanism is based on the alkylation of the catalytically active cysteine end of the enzyme. The advantage of the iodoacetate over the other, similarly acting, compounds is the slower alkylation of peptidase, and consequently more versatile usage (e.g. after one injection the compound can be distributed through the body, before its starts to act). The formation of the coordination compound can increase the time of the iodacetate ion action (due to slow dissociation of the compound into the ions), as well as decrease the speed of iodide ions evolution (due to lower availability of the iodacetate ions for alkylation reaction).

The iodoacetate ions themselves posses the anticancer properties [1], and the combination of them with the other biologically-active species can increase the formed compounds activity and suitability for medicinal applications. Thus the compound with the iodoacetate anions (Iac^-), zinc cations and the neutral phenanthroline (phen) ligand was synthesised and studied. The direct reaction between zinc carbonate and iodoacetic acid, followed by the coordination of complex cation by phenanthroline, leads to formation of the $[Zn(phen)(Iac)_2(H_2O)]$ in the solid state. Solutions of halogenoacetic acids are stable even at high temperature, but their salts solutions easily decompose to the chalogenide ions and acetato moieties, especially at elevated temperature [2]. This was the first reason of usage of iodacetate ions for alkylation of thiol peptidases, and it was the reason of the studying of the behaviour of the synthesized compound solution at different temperatures and different heating periods. Upon heating the solutions of $[Zn(phen)(Iac)_2(H_2O)]$, it undergoes transformation to three subsequently formed compounds, separated in solid state as $[Zn(phen)(Iac)(H_2O)_2]^+ \bullet [Zn(phen)_2(Iac)]^+ \bullet I^- \bullet Iac^- \bullet H_2O$, $[Zn(phen)_2(Iac)]^+ \bullet I^- \bullet H_2O$ and $[Zn(phen)_2(I)]^+ \bullet I^-$ (Fig. 1).

The all compounds were analysed *via* the X-ray crystallography, TG-DTA technique and UV-Vis-IR spectroscopy. The mutual dependences between the thermal, spectral and structural properties were elucidated, as well as were referred to the synthesis reactions and kinetics.

References

[1] F. A. Fahim, A. Y. Esmat, E. A. Mady, E. K. Ibrahim, *Biological Research* **36** (2003) 253.
[2] R. Eichloff, *Lieb. Ann. Chem.* **342** (1905) 115.

A-35

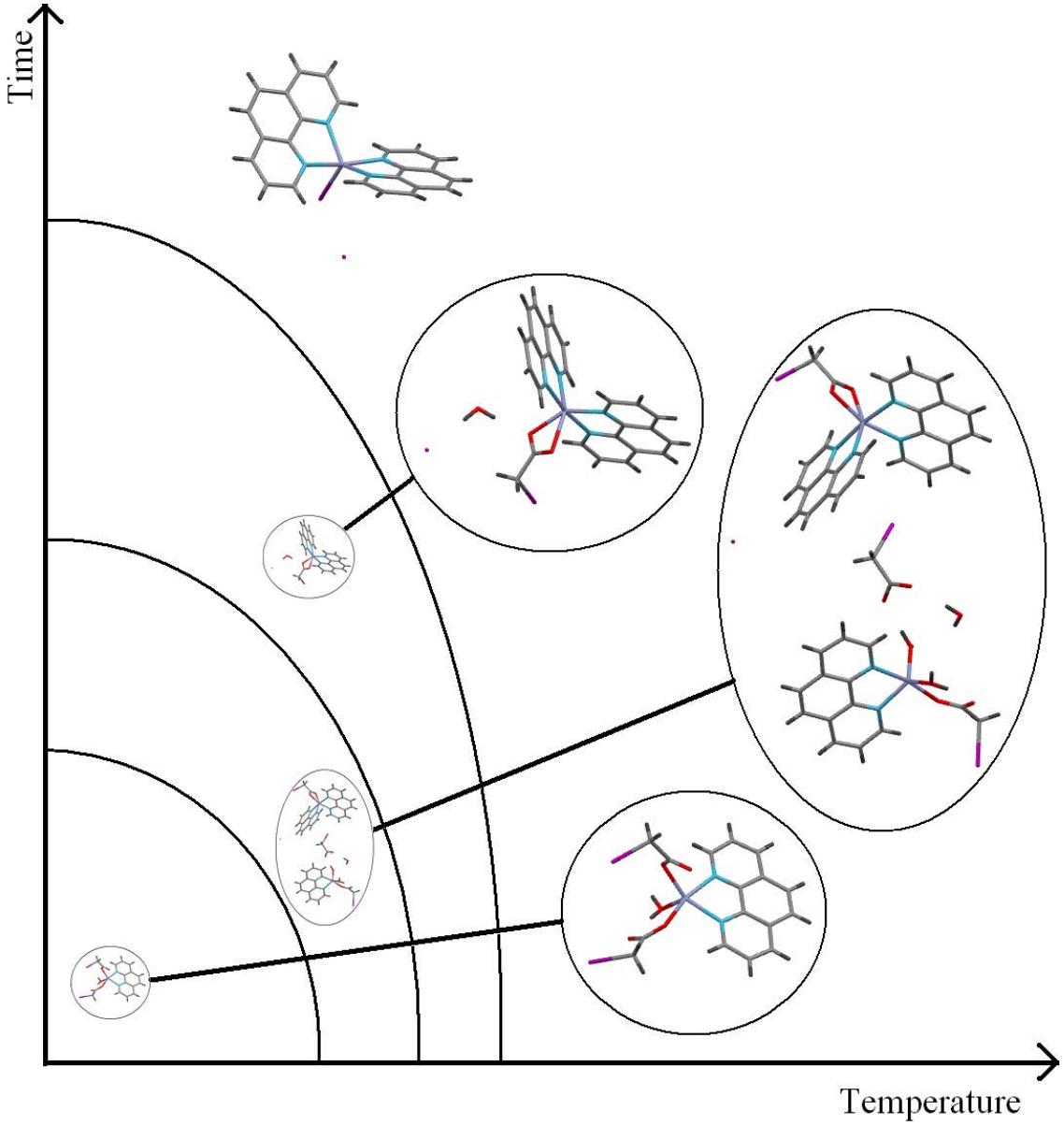


Fig. 1. The dependence between the temperature, heating time and molecular solid-state structure.

A-36

ON THE GOVERNING OF THE ASSEMBLY OF THE CADMIUM DINUCLEAR COORDINATION COMPOUNDS *VIA* CARBOXYLATES AND 1,10-PHENANTHROLINE

Marcin Świątkowski, Rafał Kruszyński

Institute of General and Ecological Chemistry, Łódź University of Technology, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Carboxylic acids are widely used as a source of carboxylate anions in modern synthesis of coordination compounds [1, 2]. Carboxylate anions exhibit resonance effect, which causes that the negative charge (formed after deprotonation of carboxyl group) is delocalized evenly between two oxygen atoms [3]. In consequence, both C-O bonds have the same (or very similar) length. This phenomenon makes the carboxylate anions excellent difunctional O-donor ligands. They can act as both, chelating and/or bridging ligands [4]. The functionality of carboxylate group is not limited to two, because this group can be also mono-, tri-, tetra-, penta- and even hexafunctional [5-7].

Caboxylate anions coordinating as bridging ligands are very useful in construction of polinuclear coordination compounds, clusters and coordination polymers [8]. Such compounds draw much attention not only due to various structural topologies, but also due to many interesting properties, like molecular magnetism and luminescence [9, 10], as well as due to practical application as e.g. catalysts, precursors of nanomaterials and growth inhibitors of many microorganisms and pathogenic line cells [11-13]. To limit the dimensionality and nuclearity of the compounds based on the metal carboxylates, the different ligands are used, mainly the non-bridging ones. The size and functionality of the ligand also affects the dimensionality and nuclearity of formed compounds. As a ligand, suitable to decrease the nuclearity of cadmium carboxylate to two, was chosen the 1,10-phenanthroline (the flat, but relatively bulky, stiff chelating difunctional ligand).

Three new coordination compounds of cadmium carboxylates [formate (form), butyrate (but) and isobutyrate (ibut)] with 1,10-phenanthroline (phen) were synthesized, characterised and compared with known compounds containing the anions from homologous series [i.e. the acetate (acet) and propionate (prop) anions] [14, 15]. Structural investigations proof that the dinuclear arrangement dominate among this group of coordination compounds (Table 1). Central atoms possess less common coordination number 7, and the most popular coordination number 6 occurs only in the one case. Carboxylate anions exhibit five different types of coordination. In all compounds exist π-stacking interactions, which assemble the coordination entities to the supramolecular nets. Thermal decomposition of the discussed compounds leads, in each case, to formation of the cadmium oxide as a final product.

Table 1. The coordination compounds of cadmium carboxylates with 1,10-phenanthroline (* - compounds from current study).

formate	$[Cd_2(form)_4(H_2O)_2(phen)_2]$ *
acetate	$[Cd_2(acet)_4(phen)_2]$ [14] $[Cd(acet)_2(H_2O)(phen)]\bullet H_2O$ [15]
propionate	$[Cd_2(prop)_4(phen)_2]\bullet 2Hprop$ [15]
butyrate	$[Cd_2(but)_4(phen)_2]$ *
isobutyrate	$[Cd_2(ibut)_4(phen)_2]$ *

References

[1] T. Loiseau, I. Mihalcea, N. Henry, C. Volkringer, *Coordin. Chem. Rev.,* **266-267** (2014) 69.
[2] M.-L. Hu, A. Morsali, L. Aboutorabi, **255** (2011) 2821.
[3] P. Mastalerz, *Chemia organiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa (1984).
[4] E. Rivera, M.A. Kennedy, R.D. Adams, P.D. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.,* **112** (1990) 1400.
[5] A.B. Corradi, L. Menabue, M. Saladini, M. Sola, L.P. Battaglia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.,* (1992) 2623.
[6] E. Fursova, O. Kuznetsova, G. Romanenko, Y. Schvedenkov, V.I. Ovcharenko, *J. Cluster Sci.,* **16** (2005) 319.
[7] E. Fursova, O. Kuznetsova, G. Romanenko, V.I. Ovcharenko, *Izv.Akad.Nauk SSSR (Russ. Chem. Bull.),* (2006) 1863.
[8] I.L. Malaestean, V.C. Kravtsov, M. Speldrich, G. Dulcevscaia, Y.A. Simonov, J. Lipkowski, A. Ellern, S.G. Baca, P. Kogerler, *Inorg. Chem.,* **49** (2010) 7764.
[9] I.L. Malaestean, M. Speldrich, A. Ellern, S.G. Baca, P. Kogerler, *Polyhedron,* **29** (2010) 1990.
[10] B. Xu, J. Xie, H.-M. Hu, X.-L. Yang, F.-X. Dong, M.-L. Yang, G.-L. Xue, *Cryst. Growth Des,* **14** (2014) 1629.
[11] B. Lian, L. Toupet, J.-F. Carpentier, *Chem.-Eur .J.*, **10** (2004) 4301.
[12] T.J. Boyle, L.A. Ottley, M.A. Rodriguez, *Polyhedron,* **24** (2005) 1727.
[13] M.I. Azocar, G. Gomez, P. Levin, M. Paez, H. Munoz, N. Dinamarca, *J. Coord. Chem.,* **67** (2014) 3840.
[14] M.A. Harvey, S. Baggio, M.T. Garland, R. Baggio, *Acta Crystallogr. E,* **64** (2008) m1450.
[15] R. Kruszynski, A. Malinowska, D. Czakis-Sulikowska, A. Lamparska, *J. Coord. Chem.*, **62** (2009) 911.

A-37

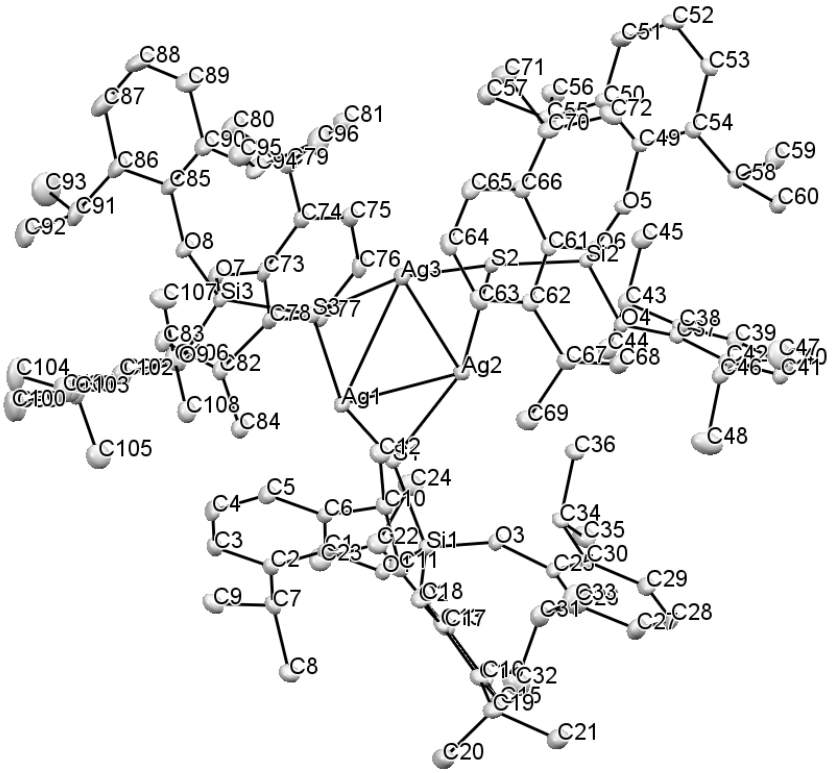
SYNTEZA I STRUKTURA KRYSTALICZNA TRÓJRDZENIOWEGO KOMPLEKSU SREBRA $Ag_3\{SSi(OAr)_3\}_3$

Anna Ciborska, Katarzyna Kazimierczuk, Anna Dołęga

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

Intensywny rozwój nowoczesnych technologii wzbudza zainteresowanie związkami o użytecznych właściwościach fizyko-chemicznych. Dużą uwagę w chemii koordynacyjnej przykłada się do kompleksów metali zawierających srebro, ponieważ w zależności od składu i struktury krystalicznej posiadają one niezwykłe właściwości. Ich aktywność biologiczna wykorzystywania jest w biologii, farmacji i medycynie, znajdują również zastosowanie w optyce, elektronice czy katalizie [1].

Przedstawiamy wyniki badań strukturalnych trójrdzeniowego kompleksu srebra $Ag_3\{SSi(OAr)_3\}_3$, gdzie Ar - 2,6-diizopropylofenyl (Rys. 1). Związek ten krystalizuje w układzie trójskośnym, grupa przestrzenna P-1. W skład komórki elementarnej wchodzą dwie cząsteczki związku i dwie cząsteczki toluenu (rozpuszczalnika).



Rys. 1. Struktura cząsteczkowa $Ag_3\{SSi(OAr)_3\}_3$.
Dla zachowania czytelności rysunku atomy wodoru zostały pominięte.
Elipsoidy termiczne 30%.

Rdzeń cząsteczki stanowi pierścień zbudowany z trzech atomów metalu Ag-Ag-Ag koordynowany trzema ligandami silanotiolanowymi. Kąty Ag-Ag-Ag wynoszą odpowiednio 60,04(1)°; 56,15(1)°; 63,80(1)°, natomiast długości wiązań Ag-Ag mieszczą się w zakresie od 2,900(4)Å do 3,133(4)Å. Wartości te pozostają zgodne z długościami wiązań Ag-Ag w innych połączeniach zawierających podobne jednostki koordynacyjne [2]. Na uwagę zasługuje geometria tego związku, w którym wszystkie atomy centralnego rdzenia Ag_3S_3 leżą w jednej płaszczyźnie. Długości wiązań Ag-S są porównywalne do długości wiązań w związkach w cytowanej literaturze [3,4]. Warto nadmienić, że kompleksy srebra(I) z ligandem tiolanowym ze strukturalnego punktu widzenia wykazują tendencję do tworzenia większych klastrów i polimerów [5]. Otrzymany związek jest pierwszym trójrdzeniowym kompleksem srebra(I) stabilizowanym przez ligandy tiolanowe. Znane są natomiast podobne trójrdzeniowe kompleksy srebra stabilizowane przez ligandy N-donorowe [6].

Badania finansowane przez NCN projekt OPUS nr 2013/09/B/ST5/03479

Literatura

[1] D. Chen, X. Qiao, X. Qiu, J. Chen, *J Mater Sci*, **44** (2009) 1076-1081.
[2] W. Wojnowski, M. Wojnowska, K. Peters, E.-M. Peters, and H.G. von Schnering, Z. anorg. Allg. Chem., **530** (1986) 79-88.
[3] J.-X. Chen, Q.-F. Xu, Y. Zhang, Z.-N. Chen, J.-P. Lang, *Journal of Organometallic Chemistry*, **689** (2004) 1071-1077.
[4] J. Chojnacki, B. Becker, A. Koniz, M. J. Potrzebowski and W. Wojnowski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1999) 3063-3068.
[5] R. Noguchi, A. Hara, A. Sugie, K. Nomiya, *Inorg. Chem. Commun.*, **9** (2006) 60-63.
[6] L.B. Munro, V.J. Catalano, *Eur. J. Inorg.Chem.*, (2014) 4994-5007.

A-38

AMMONIUM POLYTHIONATES WITH A MIXED CATIONIC OR ANIONIC NETWORK

Agnieszka Dąbrowska, Jarosław Chojnacki

Department of Inorganic Chemistry, Gdańsk University of Technology, G. Narutowicza Str. 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland

Aminium thiosulfates − the salts of thiosulfuric acid and protonated amines have been the subject of research in a recent years [1 – 5]. We previously reported receiving a salt with two types of cations present in the structure of {2 NH_4^+, $(H_3NC_6H_{12}NH_3)^{2+}$, 2 $S_2O_3^{2-}$} [2,4]. The focus of our latest investigation are quaternary ammonium polythionates. In this contribution we present two new structures of this class of compounds, namely {4 $(C_4H_9)_4N^+$, $S_4O_6^{2-}$, $S_5O_6^{2-}$} (**1**) and {$(C_2H_5)_4N^+$, K^+, $S_3O_6^{2-}$} (**2**) determined by single crystal X-ray diffraction analyses. In the compound (**1**) there are two types of anions: tetrathionate and pentathionate in approximately equal proportions, while in (**2**) cationic network is composed from potassium and tetraethylammonium cations.

Reaction of barium thiosulfate with tetrabutylammonium sulfate in the presence of air gave an unexpected product − mixed tetrabutylammonium tetrathionate-pentathionate (**1**). The salt (**1**) crystallizes in the *Pba*2 space group (a = 22.439(5) Å; b = 22.422(5) Å; c = 17.681(5) Å; V = 8895.79 Å^3; Z = 4; T = 295(2) K; R_1 = 12.11%). The centers of both anion species lie in the 2-fold rotation axes of the crystal (Fig. 1). The asymmetric unit of (**1**) consists of four tetrabutylammonium cations, two halves of independent tetrathionate anion and two halves of independent pentathionate anion. Rather high value of R factor could be contributed to disorder of the anions and *n*-butyl groups, which is hard to model. The received formula of (**1**) has been confirmed by the results of elemental analysis (calculated for $C_{64}H_{144}N_4S_9O_{12}$): C 52.88(52.99), H 10.05(10.01), N 3.96(3.86), S 19.56(19.90).

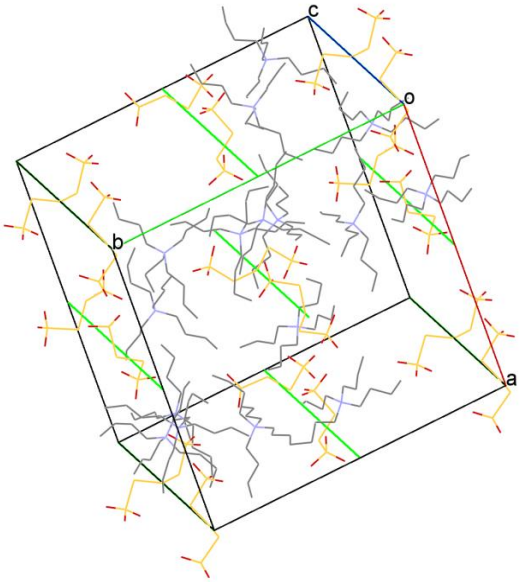


Figure 1. Crystal packing of the compound (**1**) with 2-fold rotation axes shown. Hydrogen atoms omitted for clarity.

A-38

The reaction of potassium tetrathionate and tetraethylammonium chloride gives the crystals of potassium-tetraethylammonium trithionate (**2**), which crystallize in the $P2_12_12_1$ space group (a = 6.6303(3) Å; b = 11.3431(4) Å; c = 20.6379(9) Å; V = 1552.14 Å^3; Z = 4; T = 120(2) K; R_1 = 4.32%). Each potassium cation is connected with oxygen atoms at both ends of trithionate anion forming rods within the structure with tetraethylammonium cations between the rods, compensating electrostatic charge (Fig. 2).

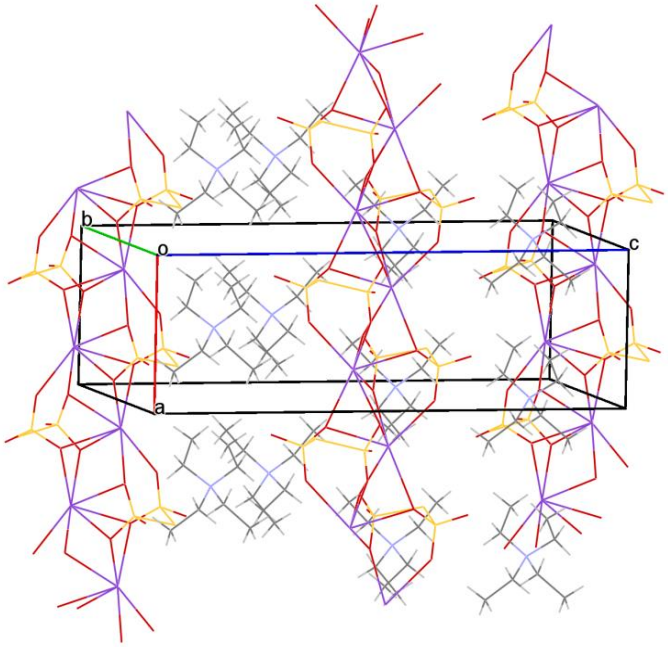


Figure 2. Crystal packing of the compound (**2**). Hydrogen atoms omitted for clarity.

References

[1] Okuniewski, A., Chojnacki, J., Baranowska, K., Becker, B., *Acta Cryst.*, **C69** (2013) 195.
[2] Dąbrowska, A. , Chojnacki, J., *Z. Kristallogr.*, **229(8)** (2014) 555–561.
[3] Srinivasan, B. R., Khandolkar, S. S., Jyai, R. N., Ravikumar, K., Sridhar B., Natarajan, S., *Spectrochim. Acta A*, **102** (2013) 235–241.
[4] Dąbrowska, A., Chojnacki, J., *55th Polish Crystallographic Meeting*, Wrocław, **A-54** (2013) 108.
[5] Dąbrowska, A., Chojnacki, J., *56th Polish Crystallographic Meeting*, Wrocław, **B-25** (2014) 181.

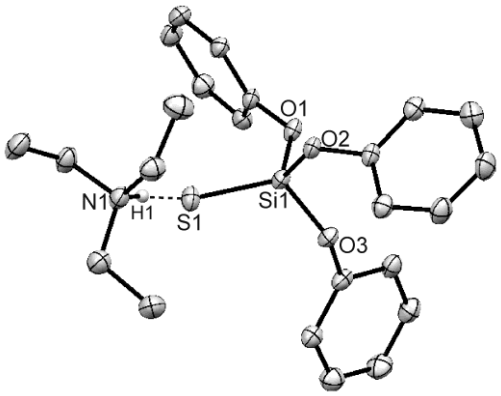
A-39

BADANIE ZALEŻNOŚCI GEOMETRII SŁABEGO WIĄZANIA WODOROWEGO OD TEMPERATURY W KRYSZTAŁACH TRIS(2,6-DIIZOPROPYLOFENOKSY)SILANOTIOLANU TRIETYLOAMINY

Agnieszka Mielcarek, Anna Dołęga, Katarzyna Kazimierczuk

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

Tris(2,6-dizopropylofenoksy)silanotiol (TDST) jest względnie odpornym na hydrolizę związkiem, zawierającym wiązanie krzem-siarka, po raz pierwszy zsyntezowanym w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej [1]. Ze względu na zdolność akceptowania pary elektronowej przez orbital antywiążący wiązania S-H, możliwe jest powstawanie słabych wiązań o charakterze wiązań wodorowych pomiędzy alkoksysilanotiolem a donorem pary elektronowej, takim jak trietyloamina (TEA) czy pirydyna (Rys.1).



Rys. 1. Struktura TDST-TEA. Atomy wodoru oraz grupy diizopropylowe zostały pominięto dla przejrzystości. Elipsoidy drgań termicznych 50%. Wiązanie wodorowe zaznaczono linią przerywaną.

W naszej pracy badamy wpływ temperatury na stabilność słabego oddziaływania pomiędzy TDST a trietyloaminą. W tym celu analizujemy odległości międzycząsteczkowe oraz długości wiązań w badanych cząsteczkach. Sprawdzamy również, czy zmieniają się znacząco parametry komórki elementarnej oraz jej upakowanie. Pomiary krystalograficzne zostały wykonane w czterech temperaturach: 120 K, 150 K, 180 K oraz 210 K.

Wiązania wodorowe, tworzone przez grupy funkcyjne zawierające siarkę, są rzadziej badane niż te, które zawierają tlen. Niemniej jednak już ponad sześćdziesiąt lat temu odkryto tworzenie się dimerów w roztworach tioli [2]. Pięćdziesiąt lat temu określono metodą protonowego NMR dla kilku tioli w rozcieńczonych roztworach czterochlorku węgla stałe asocjacji [3]. Bardziej systematyczne i szczegółowe badania w ostatnim czasie wykonywał Wategaonkar [4-6]. Analizę strukturalną układów alkoksysilanotiol-amina przeprowadziła Baranowska ze współpracownikami [7,8]. W oddziaływaniach tri(*tert*-butoksy)silanotiolu (TBST) z aminami drugorzędowymi [7]

i imidazolami [8] zaobserwowano, podobnie jak w przypadku badanego przez nas układu, przeniesienie protonu z grupy tiolanowej na atom azotu aminy. Odległości azot-siarka w obu pracach [7,8] były większe niż zaobserwowane w układzie TDST-TEA i wynosiły 3,16-3,34 Å dla oddziaływań TBST-amina drugorzędowa [7] i 3,121-3,213 Å dla oddziaływań TBST - odpowiedni imidazol. Zaobserwowane przez nas odległości wahały się od 3,087 Å w 120 K do 3,114 Å w 180 K.

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki, grant OPUS Nr 2013/09/B/ST5/03479

Literatura

[1] A. Dołęga, W. Marynowski, K. Baranowska, M. Śmiechowski, J. Stangret, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 836-843.
[2] R.A. Spurr, H.F. Byer, *J. Phys. Chem.* **62** (1958) 425-428.
[3] S.H. Marcus, S.I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 3719-3724.
[4] H.S. Biswal, P.R. Shirhatti, S. Wategaonkar, *J. Phys. Chem. A* **114** (2010) 6944-6955.
[5] S. Bhattacharyya, A. Bhattacherjee, P.R. Shirhatti, S. Wategaonkar, *J. Phys. Chem. A* **117** (2013) 8238-8250.
[6] A. Bhattacherjee, Y. Matsuda, A. Fujii, S. Wategaonkar, *J. Phys. Chem. A* **119** (2015) 1117-1126.
[7] K. Baranowska, J. Chojnacki, A. Konitz, W. Wojnowski, B. Becker, *Polyhedron* **25(7)** (2006) 1555-1560.
[8] K. Baranowska, N. Piwowarska, A. Herman, A. Dołęga, *New J. Chem.* **36** (2012) 1574-1582.

A-40

STRUKTURA HETEROLEPTYCZNYCH ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH CYNKU ORAZ KADMU Z BIS-IMIDAZOLEM I SILANOTIOLEM

Piotr Maślewski, Anna Dołęga i Katarzyna Kazimierczuk

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

Pierścień imidazolu pochodzący z reszt histydyny pełni istotną funkcję strukturalną N-donorowego liganda metali związanych w centrach aktywnych wielu metaloprotein. Znane są enzymy, w których do centralnego jonu metalu koordynuje jednocześnie kilka pierścieni imidazolowych. Z tych względów, duże znaczenie w modelowaniu centrów aktywnych mają ligandy z grupy bis-imidazoli. Mogą one pełnić rolę ligandów chelatujących, dzięki czemu dobrze naśladują biologiczne układy multi-histydynowe. Innym, licznie występującym w centrach katalitycznych oddziaływaniem, jest wiązanie pomiędzy atomem metalu a siarką, pochodzącą z łańcucha bocznego cysteiny [1,2].

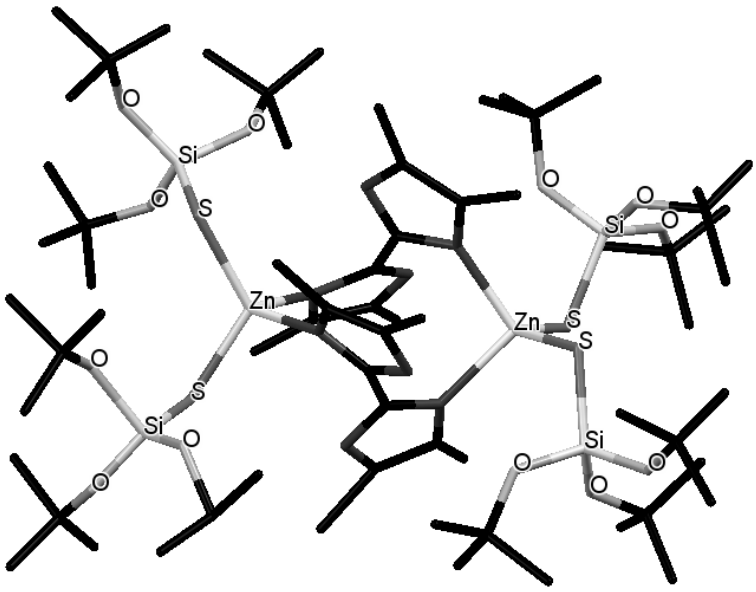
Celem przeprowadzonych syntez było otrzymanie heteroleptycznych związków kompleksowych z ligandami N- i S-donorowymi. Jako substraty wykorzystano 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol) oraz tri-*tert*-butoksysilanotiol (TBST), a także acetylo-acetonian cynku i octan kadmu. Atom cynku jest częścią struktury wielu metaloprotein, a od jego obecności zależna jest ich aktywność biologiczna. Z kolei kadm posiada właściwości toksyczne, a jego szkodliwość związana jest m.in. z negatywnym oddziaływaniem na procesy metaboliczne przebiegające z udziałem cynku [3].

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano dwa związki koordynacyjne: $[Zn_2(C_{10}H_{14}N_4)_2(TBST)_4]$ oraz $[Cd_2(C_{10}H_{14}N_4)_2(TBST)_4]$. Oba kompleksy mają podobną budowę strukturalną. Są to układy dwurdzeniowe, gdzie elementem mostkującym pomiędzy atomami metalu są dwie cząsteczki bis-imidazolu. Dodatkowo do każdego atomu cynku lub kadmu przyłączone są po dwa ligandy silanotiolanowe.

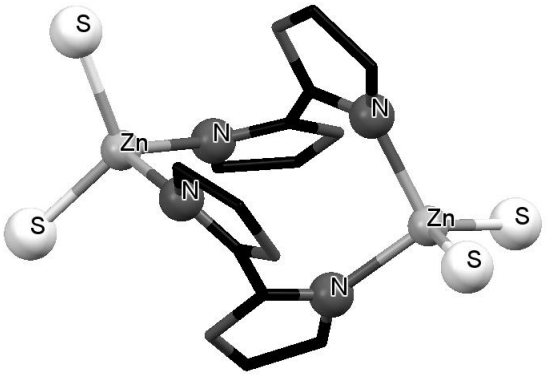
Wzór związku	$[Zn_2(C_{10}H_{14}N_4)_2(TBST)_4]$	$[Cd_2(C_{10}H_{14}N_4)_2(TBST)_4]$
Układ krystalograficzny	Trójskośny	Trójskośny
Grupa przestrzenna	*P*-1	*P*-1
Wymiary komórki elementarnej		
a [Å]	13.1868(5)	13.3522(5)
b [Å]	18.0187(8)	18.3127(7)
c [Å]	20.2915(12)	20.4152(6)
α [deg]	85.504(4)	85.869(3)
β [deg]	73.772(4)	74.089(3)
γ [deg]	74.385(4)	74.772(3)
Objętość [$Å^3$]	4458.46	4632.02

Tab. 1. Wybrane dane krystalograficzne otrzymanych związków kompleksowych.

A-40



Rys. 1. Struktura $[Zn_2(C_{10}H_{14}N_4)_2(TBST)_4]$.



Rys. 2. Mostkowanie atomów metalu przez 2,2'-bis(4,5-dimetyloimidazol).

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki, grant OPUS Nr 2013/09/B/ST5/03479.

Literatura

[1] S. Abuskhuna, M. McCann, J. Briody, M. Devereux, V. McKee, *Polyhedron*, **23** (2004) 1731-1737.
[2] A. Pladzyk, K. Baranowska, D. Gudat, S. Godlewska, M. Wieczerzak, J. Chojnacki, M. Bulman, K. Januszewicz, A. Dołęga, *Polyhedron*, **30** (2011) 1191-1200.
[3] M.P. Waalkers, *Mutat. Res.*, **533** (1999) 107-120.

A-41

STRUKTURA KRYSTALICZNA I WŁAŚCIWOŚCI ŻELUJĄCE BROMOOCTANU DICYKLOHEKSYLOAMONIOWEGO

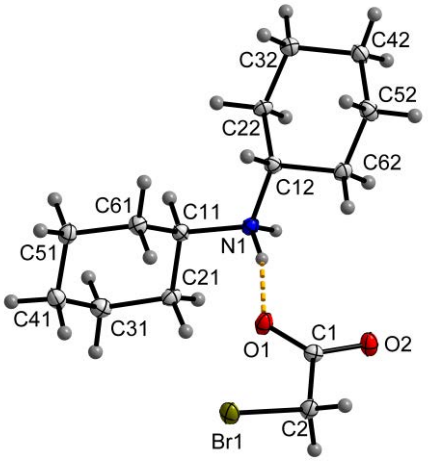
Tomasz Rojek[1], Tadeusz Lis[2], Ewa Matczak-Jon[1]

[1]Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
[2]Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

LMOGs (ang. *Low Molecular Mass Organic Gelators*) to związki organiczne, które poprzez słabe oddziaływania takie jak wiązania wodorowe, siły van der Waalsa, czy też oddziaływania typu π-π są zdolne do tworzenia żeli fizycznych. Na drodze procesu żelowania tworzą w przestrzeni żelu sieć, w której cząsteczki rozpuszczalnika są skutecznie unieruchamianie. W ostatnich latach rośnie zainteresowanie materiałami tego typu ze względu na ich potencjalne zastosowania [1].

Interesującą klasą związków typu LMOGs są układy dwuskładnikowe oparte na oddziaływaniach kwasowo-zasadowych [2] ze szczególnym uwzględnieniem soli amoniowych kwasów karboksylowych [3]. Analiza struktur krystalicznych pozwoliła stwierdzić, że najbardziej obiecujące właściwości żelujące wykazują sole, których sieci krystaliczne zbudowane są z jednowymiarowych łańcuchów opartych na motywie typu $[COO^{-}\cdots H–R_2N^{+}–H\cdots COO^{-}]$. Motyw ten jest charakterystyczny m.in. dla II-rzędowych soli amoniowych kwasów monokarboksylowych [4].

Rentgenowska analiza strukturalna monokryształu bromooctanu dicykloheksyloamoniowego (**1**) wykazała, że w części niezależnej komórki elementarnej kation dicykloheksyloamoniowy związany jest z anionem bromooctanowym wiązaniem wodorowym N1–H2*N*···O1. W krysztale, pary jonów połączone wiązaniem wodorowym N1–H1*N*···O2^{ii} (kod symetrii (ii) *x*, -*y*+½, *z*+½) tworzą łańcuchy typu zig-zag równoległe do osi *c*. Badania właściwości żelujących otrzymanej soli przyniosły pozytywne rezultaty dla polarnych, aprotycznych rozpuszczalników organicznych takich jak DMF i DMSO.



Rys. 1. Część niezależna komórki elementarnej w krysztale związku **1**.

Literatura

[1] D.J. Abdallah, R.G. Weiss, *Adv. Mater.*, **12** (2000) 1237.
[2] A.R. Hirst, D.K. Smith, *Chem.-Eur. J.*, **11** (2005) 5496.
[3] D.R. Trivedi, A. Ballabh, P. Dastidar, B. Ganguly, *Chem.-Eur. J.*, **10** (2004) 5311.
[4] D.R. Trivedi, P. Dastidar, *Cryst. Growth Des.*, **6** (2006) 1022.

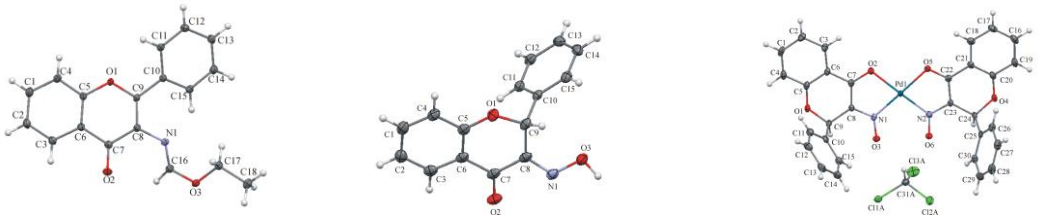
A-42

BADANIA STRUKTURALNE SYNTETYCZNYCH POCHODNYCH FLAWONU I FLAWANONU

Katarzyna Błaszczyk,[1] Lilianna Chęcińska,[1] Marcin Palusiak[1], Maria Kasprzak[2] i Justyn Ochocki[2]

[1] Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź
[2] Zakład Chemii Bionieorganicznej, Uniwersytet Medyczny, ul. Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź

Niniejszy projekt obejmuje badania strukturalne syntetycznych pochodnych flawonu i flawanonu (rys. 1). Celem badań było określenie budowy molekularnej badanych związków oraz motywów strukturalnych w kryształach.



(*a*) (*b*) (c)

Rys. 1. Cząsteczka związku 1 (*a*), związku 2 (*b*) oraz związku 3 (*c*) z uwzględnieniem elipsoid przesunięć atomowych narysowanych z prawdopodobieństwem 50%.

Pierwszy etap badań obejmował standardowe udokładnienie struktury trzech kryształów. Ponadto dla związków ligandowych 1–2, w oparciu o sferyczny model atomów niezależnych (IAM) wykonano również udokładnienie funkcji falowej z więzami pochodzącymi z dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XWR, *ang. X-ray wavefunction refinement*) [1-2]. Dla eksperymentalnego modelu asferycznego uzyskanego z metody XWR (związki 1–2) oraz dla modelu teoretycznego uzyskanego z optymalizacji geometrii badanych cząsteczek 1–3 (oba modele uzyskane na poziomie blyp/cc-pVTZ) przeprowadzono analizę topologiczną funkcji gęstości elektronowej w oparciu o Kwantową Teorię Atomów w Cząsteczkach (QTAIM, *ang*. *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) [2].

Literatura

[1] D. Jayatilaka, B. Dittrich, *Acta Cryst. A,* ***64*** (2008) 383.
[2] D. Jayatilaka, D.J. Grimwood, *Acta Cryst. A*, **57** (2001) 76.
[3] R. F. W. Bader, "Atoms in Molecules. A Quantum Theory" Oxford University Press (1990)

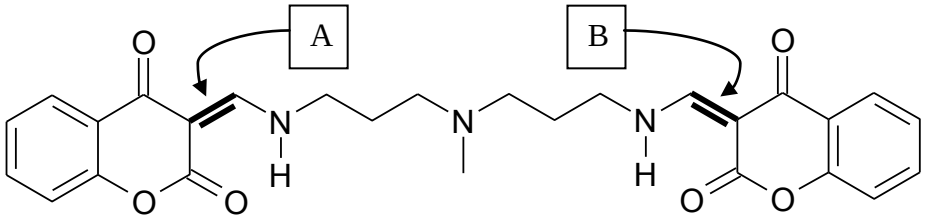
A-43

STRUKTURA NOWEJ POCHODNEJ POLIAMINOWEJ O DZIAŁANIU PRZECIWNOWOTWOROWYM NALEŻĄCA DO GRUPY BISINTERKALATORÓW

Adam Truchlewski[1], Marta Szumilak[2], Małgorzata Szczesio[1], Andrzej Olczak[1], Marek L. Główka[1]

[1]Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź
[2]Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Wydział Farmaceutyczny, Zakład Farmacji Szpitalnej, ul. Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź

Interkalatory stanowią grupę chemioterapeutyków oddziałujących z zasadami purynowymi i pirymidynowymi za pomocą słabych oddziaływań międzycząsteczkowych. Badany związek (Rys.) należy do grupy bisinterkalatorów (posiadają one dwa ugrupowania interkalujące połączone linkerem), działa cytostatycznie na komórki czerniaka. Ten nowotwór rozwija się bardzo szybko [1] i dlatego ważne jest zastosowanie szybkiej terapii celowanej. Związek został zbadany rentgenograficznie. Analizie zostały poddane trzy próbki różniące się barwą. Wszystkie próbki krystalizują w grupie przestrzennej $P2_1/c$ o zbliżonych parametrach komórki elementarnej (Tab.). We wszystkich kryształach występuje mieszanina izomerów E i Z w różnych stosunkach, co powoduje specyficzne nieuporządkowanie oraz zabarwienie.



Rys. Wzór strukturalny zbadanego związku (izomer Z,Z).

Kolor kryształu	a	b	c	β	R	Udział izomeru E	
						wiązanie A	wiązanie B
Biały	9,0977(2)	18,2919(4)	14,5411(3)	104,826(1)	6,4%	84%	50%
Żółty1	9,2170(1)	18,4043(2)	14,7041(2)	105,779(1)	5,0%	84%	40%
Żółty2	9,2162(3)	18,3999(7)	14,6974(6)	105,808(2)	5,2%	84%	39%
Czerwony	9,0905(4)	18,3042(8)	14,5551(6)	104,804(1)	5,6%	86%	48%

Tab. Podstawowe parametry krystalograficzne.

Literatura

[1] A. Szulawska-Mroczek, M. Szumilak, R. B. Nazarski, W. Lewgowd, M. Szczesio, M. Czyz, A. Olczak, A. Stańczak, *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, **34** (2013), 346.

A-44

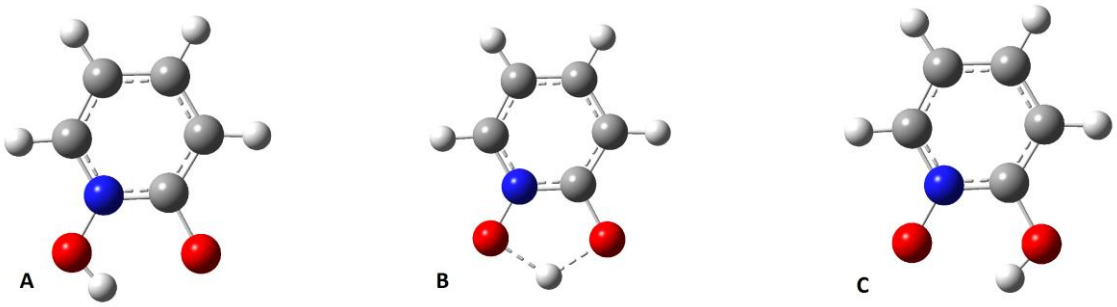
WEWNĄTRZCZĄSTECZKOWE PRZENIESIENIE PROTONU W *ORTO*-PODSTAWIONYCH POCHODNYCH *N*-TLENKU PIRYDYNY

Marlena Łukomska[1], Agnieszka Rybarczyk-Pirek[1], Sławomir Wojtulewski[2], Marcin Palusiak[1]

[1] Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, ul. Pomorska 163/165, 90-263 Łódź
[2] Zakład Chemii Teoretycznej, Wydział Biologiczno-Chemiczny, Uniwersytet w Białymstoku, ul. Hurtowa 1, 15-399 Białystok

Fakt, że pochodne *N*-tlenku pirydyny mogą tworzyć międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, których akceptorem jest atom tlenu ugrupowania *N*-tlenkowego, nie budzi żadnych wątpliwości. W krystalograficznej bazie danych CSD można znaleźć wiele struktur na potwierdzenie tego wniosku [1-6]. Zastanawiające jest, czy ta sama klasa związków zdolna jest do tworzenia wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych z grupami protonodonorowymi podstawionymi w pierścieniu pirydynowym w pozycji *orto* względem grupy *N*-tlenkowej. Z przeszukania CSD wynika, że w przypadku nieutlenionych pierścieni pirydynowych obserwuje się raczej przeniesienie protonu do pirydynowego atomu azotu [7-11] niż tworzenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. Jeśli chodzi zaś o *N*-tlenki pirydyny, trudno jest postawić jednoznaczny wniosek, ponieważ można znaleźć zarówno struktury z atomem wodoru przy grupie *N*-tlenkowej [12,13], jak i takie, w których nie obserwuje się przeniesienia protonu [13,14].

Celem prowadzonych badań było wyznaczenie położenie protonu pochodzącego z grupy podstawionej w pozycji *orto* względem ugrupowania *N*-tlenkowego w pochodnych hydroksypirydyny, aminopirydyny i merkaptopirydyny. Wykonano obliczenia kwantowo-chemiczne na poziomie B3LYP/aug-cc-pVTZ za pomocą programu Gaussian09 [15]. Wyniki uzyskane z obliczeń teoretycznych porównano z danymi eksperymentalnymi pochodzącymi z badań rentgenograficznych.



Rys. 1. Formy tautomeryczne (A, C) *N*-tlenku *o*-hydroksypirydyny i odpowiadający im stan przejściowy (B).

Literatura

[1] R. Moreno-Fuquen, R. H. De Almeida Santos, R. H. P. Francisco, *Acta Crystallogr., Sect.C*, **54** (1998) 513.

[2] N. J. Babu, L. S. Reddy, A. Nangia, *Mol. Pharm.*, **4** (2007) 417.
[3] J. R. Lechat, R. H. De Almeida Santos,W. A. Bueno, *Acta Crystallogr.,Sect.B*, **37** (1981) 1468.
[4] R. Moreno-Fuquen,J. R. Lechat, R. H. De Almeida Santos, *Acta Crystallogr.,Sect.C*, **47** (1991) 2388.
[5] J. G. Planas, G. G. Mohamed, R. Sillanpaa, R. Kivekas, F. Teixidor, C. Vinas, *J. Mol. Struct.*, **787** (2006) 121.
[6] E. Bermejo, R. Carballo, A. Castineiras, R. Dominguez, C. Maichle-Mossmer, J. Strahle, D. X. West, *Polyhedron*, **18** (1999) 3695.
[7] C. D. Antoniadis, S. K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, M. Kubicki, I. S. Butler, *New J. Chem*, **29** (2005) 714.
[8] J. P. Declercq, A. Schanck, G. Germain, J. M. Dereppe, M. van Meerssche, *Acta Crystallogr., Sect.B*, **33** (1977) 3876.
[9] Z. Soldin, D. Vikic-Topic, G. Pavlovic, M. Vinkovic, D. Matkovic-Calogovic, Z. Popovic, *Croat. Chem. Acta*, **85** (2012) 515.
[10] B.-M. Kukovec, Z. Popovic, G. Pavlovic, M. R. Linaric, *J. Mol. Struct.*, **882** (2008) 47.
[11] J. Almlof, A. Kvick, I. Olovsson, *Acta Crystallogr., Sect.B*, **27** (1971) 1201.
[12] P. Ballesteros, R. M. Claramunt, T. Canada, C. Foces-Foces, F. H. Cano, J. Elguero, A. Fruchier, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2** (1990) 1215.
[13] R. Venkatraman, F. R. Fronczek (2009) Private Communication.
[14] R. A. Hollins, L. H. Merwin, R. A. Nissan, W. S. Wilson, R. Gilardi, *J. Heterocycl. Chem.*, **33** (1996) 895.
[15] Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch i in., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

A-45

BADANIA STRUKTURALNE KOKRYSZTAŁÓW *N*-TLENKU PIRYDYNY Z KWASAMI KARBOKSYLOWYMI

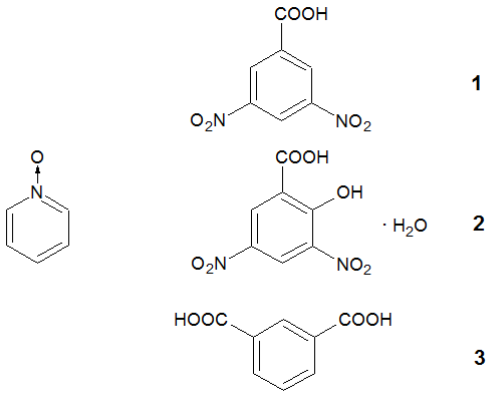
Marlena Łukomska[1], Agnieszka Rybarczyk-Pirek[1], Sławomir Wojtulewski[2], Marcin Palusiak[1]

[1] Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, ul. Pomorska 163/165, 90-263 Łódź
[2] Zakład Chemii Teoretycznej, Wydział Biologiczno-Chemiczny, Uniwersytet w Białymstoku, ul. Hurtowa 1, 15-399 Białystok

Kokryształy można zdefiniować jako kompleksy molekularne co najmniej dwóch obojętnych składników połączonych w określonym stosunku stechiometrycznym [1]. Zaletą tego typu syntonów jest możliwość kontrolowania ich składu za pomocą metod rozpoznania molekularnego [2]. Substancje kokrystaliczne znajdują zastosowanie między innymi w medycynie, elektronice i przemyśle włókienniczym. Jednak mimo wielu zalet i możliwości aplikacyjnych kokryształy stanowią niewielką grupę struktur zgromadzonych w krystalograficznej bazie danych CSD [3] (mniej niż 0,5%) [2].

Pochodne *N*-tlenku pirydyny stanowią istotną klasę związków chociażby ze względu na ich zastosowanie w medycynie. Na ich bazie tworzy się leki działające przeciwzapalnie, przeciwnowotworowo, wpływające na wydzielanie niektórych hormonów, czy inhibitory pewnych enzymów [4-8]. Ponadto *N*-tlenki pirydyny stosuje się jako elementy fluorescencyjnych czujników pH [9].

Przedmiotem badań były kokryształy *N*-tlenku pirydyny z trzema kwasami karboksylowymi: kwasem 3,5-dinitrobenzoesowym, uwodnionym kwasem 3,5-dinitrosalicylowym i kwasem izoftalowym. Otrzymane kryształy poddano badaniom rentgenograficznym, dokonano analizy geometrii zarówno samych cząsteczek tworzących kokryształy, jak i sieci krystalicznej. Ponadto przeprowadzono analizę oddziaływań niekowalencyjnych występujących w kryształach.



Rys. 1. Wzory strukturalne składników badanych kokryształów.

Literatura

[1] Ch. B. Aakeröy, M. E. Fasulo, J. Desper, *Mol. Pharmaceutics*, **4** (2007) 322.
[2] M.J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.*, **7** (2007) 616.

[3] F. H. Allen, *Acta Cryst. Sect. B* **58** (2002) 380.
[4] S. Yoshida, T. Ohishi, T. Matsui, H. Tanaka, H. Oshima, Y. Yonetoku, M. Shibasaki, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **402** (2010) 280.
[5] A. Puszko, A. Brzuszkiewicz, J. Jezierska, A. Adach, J. Wietrzyk, B. Filip, M. Pełczynska, M. Cieslak-Golonka, *J. Inorg. Biochem.*, **105** (2011) 1109.
[6] E. Rajanarendar, S. Raju, M. Nagi Reddy, S. Rama Krishna, L. Hari Kiran, A. Ram Narasimha Reddy, Y. Narasimha Reddy, *Eur. J. Med. Chem.*, **50** (2012) 274.
[7] A. Riedel, R. Lang, B. Rohm, M. Rubach, T. Hofmann, V. Somoza, *J. Nutr. Biochem.*, **25** (2014) 750.
[8] S. Yoshida, T. Ohishi, T. Matsui, H. Tanaka, H. Oshima, Y. Yonetoku, M. Shibasaki, *Diabetes, Obes. Metab.*, **13** (2011) 34.
[9] M.-H. Zheng, M.-M. Zhang, H.-H. Li, J.-Y. Jin, *J. Fluoresc.*, **22** (2012) 1421.

A-46

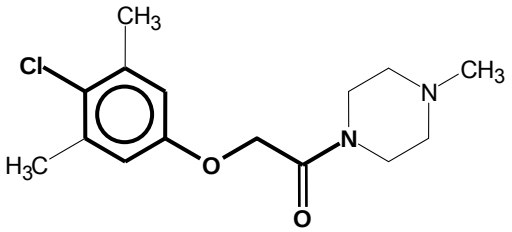
CYKLICZNE I LINIOWE POCHODNE KWASU 4-CHLOROFENOKSYOCTOWEGO – STRUKTURA W CIELE STAŁYM

Izabela Dybała[a], **Bogdan Tarasiuk**[b]

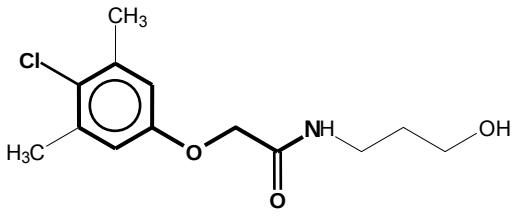
[a]*Zakład Krystalografii, Wydział Chemii UMCS, pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin*
[b] *Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemii UMCS, ul. Gliniana, 33, 20-614 Lublin*

Kwasy fenoksykarboksylowe, posiadające podstawniki chloro i/lub metylo w pozycji *orto* i *para* pierścienia benzenowego są selektywnymi, szeroko rozpowszechnionymi herbicydami, stosownymi do kontroli wzrostu chwastów szerokoliściennych [1]. Pierwszym przedstawicielem tej grupy, był wprowadzony do rolnictwa po drugiej wojnie światowej kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D).

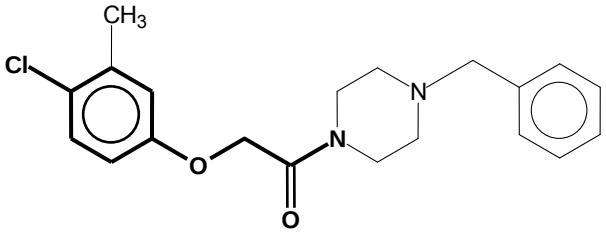
Przeprowadzono rentgenowska analizę strukturalną czterech pochodnych kwasu 4-chlorofenoksyoctowego z atomem azotu w miejsce grupy hydroksylowej. W dwóch z nich atom azotu jest częścią układu cyklicznego (**1**,**2**), w dwóch kolejnych liniowego (**3**,**4**).



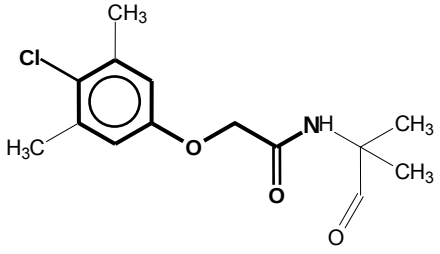
1



3



2



4

Szczególną uwagę zwróciliśmy na związki **1** i **2**, które są pochodnymi zawierającymi 1,4-podstawioną piperazynę. Krótki przegląd literaturowy wskazuje na ciekawe i różnorodne właściwości biologiczne związków zawierających fragment 4-metylopiperazyny. W zależności od rodzaju podstawnika związanego z pierścieniem fenylowym , mogą wykazywać działanie przeciw amnezji [2], antynowotworowe [3] czy antyarytmiczne [4].

A-46

Związki **1** i **2** mają zbliżoną budowę cząsteczek: piperazyna przyjmuje konformację krzesłową, atom N4 ma konfigurację piramidalną, natomiast konfiguracja atomu N1, na skutek oddziaływań z elektronami π grupy karbonylowej staje się płaska. Atomy tlenu O1 i O2 znajdują się w położeniu *syn* względem wiązania C2–C3.
W krysztale **1** sposób ułożenia cząsteczek determinują wiązania C_{aryl}–O1/O2 oraz $C_{piperazyna}$–H···π.

W krysztale **2**cząsteczka przyjmuje kształt litery U, tworząc niszę dogodną do utworzenia potrójnych wiązań C_{aryl}/C2/$C_{piperazyna}$–H···O2(tlen grupy karbonylowej). Sieć kontaktów wzbogacają wiązania C–H···Cl z atomem chloru jako podwójnym akceptorem oraz kontakty π···π z udziałem pierścieni chlorometylofenylowych. 'Dodatkowy' pierścień fenylowy nie uczestniczy w tworzeniu wiązań niekowalencyjnych.

W liniowych pochodnych **3** i **4** występuje protonowany atom azotu bezpośrednio przy grupie karbonylowej. Nadaje to wiązaniu C_{karb}···NH charakter wiązania peptydowego i wymusza planarność fragmentu cząsteczki. Atomy tlenu O1 i O2 znajdują się po obu stronach wiązania C2–C3 (*trans*).

Pomimo, że cząsteczki **3** i **4** różnią się stopniem rozgałęzienia łańcucha i innym charakterem terminalnego atomu tlenu (grupa hydroksylowa/karbonylowa) ich schemat oddziaływań jest bardzo podobny, sposób ułożenia cząsteczek determinują wiązania wodorowe NH···O=C.

Literatura

[1] Sieroń L., Kobyłecka J., Turek A., *Organic Chemistry Interntional* (2011), 1–5
[2] Thamotharan S., Parthasarathi V., Gupta P., Jindal D. P., Piplani P., Linden A., *Acta Cryst,* C59 (2003) 467–469
[3] PATENT, Lee K., Ravi N., et al., WO 2013/48164, 2013, (A1) English
[4] Valenta V., Nemec J., Protiva M., *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 48 (1983) 1089–1096

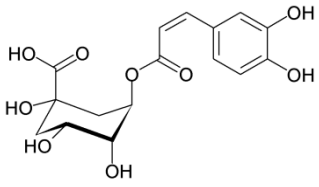
A-47

STEREOSELEKTYWNA SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE ANALOGÓW KWASU CHLOROGENOWEGO

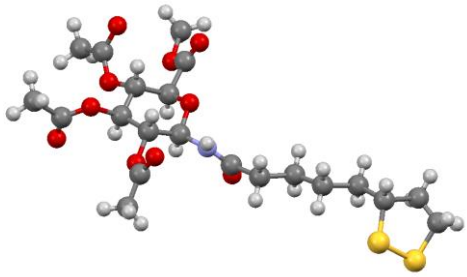
Magda Szewczyk[1], Maja Morawiak[1], Aleksandra Narczyk[2], Zofia Urbańczyk-Lipkowska[1]

[1]Instytut Chemii Organicznej PAN, 01-224 Warszawa
[2]Wydział Chemii, Politechnika Warszawska, 00-661 Warszawa

Kwas chlorogenowy to polifenol pochodzenia naturalnego będący estrem kwasu chinowego i kwasu kawowego. Jest jednym z najsilniejszych przeciwutleniaczy, ale coraz częściej badane są jego potencjalne właściwości przeciwwirusowe, przeciwbakteryjne i przeciwgrzybiczne. W poszukiwaniu nowych związków do badań biologicznych zaprojektowano syntezę jego analogów wychodząc z kwasu glukuronowego lub glukozaminy i naturalnych polifenoli takich jak kwas ferulowy, liponowy, kawowy, itp. Ich struktury w roztworze potwierdzono metodami MS, NMR. Konfigurację względną kluczowych związków pośrednich lub końcowych potwierdzono metodami rentgenografii strukturalnej. Skojarzone badania strukturalne w roztworze i w ciele stałym potwierdziły stereoselektywny charakter opracowanej syntezy, pozwalający na otrzymanie związków posiadających na centrum anomerycznym konfigurację analogiczną lub przeciwną jak w kwasie chlorogenowym. W celu otrzymania nowoczesnych związków do celów terapeutycznych pochodne o najlepszych własnościach przeciwutleniających będą użyte do sprzęgania z peptydowymi dendrymerami.



Cząsteczka kwasu chlorogenowego
α-anomer



Koniugat glukozaminy z kwasem liponowym
α-anomer

W komunikacie przedstawione będą szlaki syntetyczne prowadzące do każdego z anomerów, ich widma NMR oraz struktury oznaczone metodami rentgenograficznymi.

Projekt finansowany przez Narodowe Centrum Nauki, grant ST5 01941.

A-48

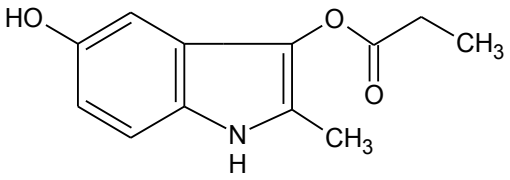
ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE I WEWNĄTRZCZĄSTECZKOWE W KRYSZTAŁACH WYBRANYCH POCHODNYCH INDOLU

Ilona B. Materek[1], Anna E. Kozioł[1], Marta Struga[2]

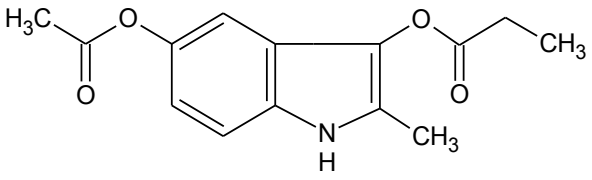
[1]*Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Lublin*
[2]*Warszawski Uniwersytet Medyczny*

Pochodne indolu są grupą związków pełniącą bardzo ważną rolę w funkcjonowaniu ludzkiego organizmu. Hydroksylowe pochodne, na przykład 5,6-dihydroksyindol, biorą czynny udział w procesie melanogenezy [1]. Pochodne karboksylowe są skuteczne w leczeniu chorób ośrodkowego układu nerwowego wynikających z uszkodzeń neurotoksycznych lub chorób neurodegeneracyjnych. Szereg pochodnych estrowych wykazuje dobrą dostępność biologiczną i mają podobne zastosowanie w farmakologii jak pochodne karboksylowe. Dodatkowo, są stosowane przy atakach padaczki, uszkodzeniach rdzenia kręgowego, schizofrenii, bocznym stwardnieniu zanikowym, jak również przy wielu innych dolegliwościach [2].

Przeprowadzono analizę strukturalną dwóch związków indolu, z których jedna posiada grupę hydroksylową (**I**), a druga jest jej pochodną estrową (**II**). Obydwa związki krystalizują z dwiema cząsteczkami w części symetrycznie niezależnej.



propionian 6-hydroksy-2-metyloindolu (**I**)

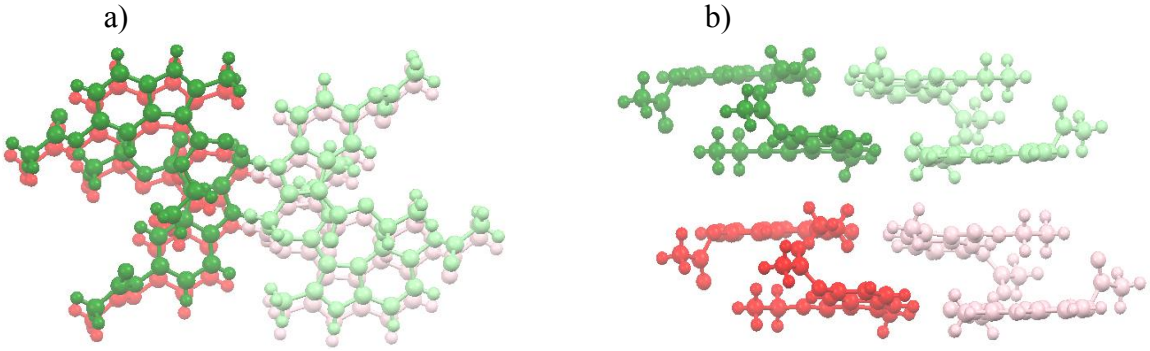


(**II**) propionian 6-acetyloksy-2-metyloindolu

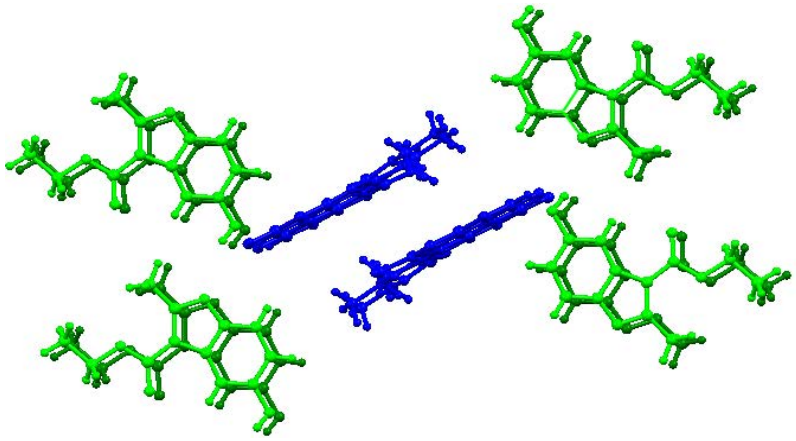
Znalezione w bazie danych związki o podobnej budowie do analizowanych, posiadają jedną cząsteczkę w części symetrycznie niezależnej i są to pochodne zawierające grupy estrowe, karboksylowe oraz benzoilowe. Natomiast związki posiadające w swojej budowie grupę –OH, często mają więcej niż jedną cząsteczkę w części symetrycznie niezależnej.

Zarówno analizowane związki jak i wyszukane w bazie, tworzą asocjaty łańcuchowe. Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe (N-H…O), występujące w kryształach tych związków tworzą się pomiędzy atomem azotu z fragmentu indolowego, a atomem tlenu karbonylowego innej cząsteczki. Możliwe jest również występowanie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych w przypadku analizowanych związków.

Dodatkowo, wszystkie pochodne indolu zawierające grupy estrowe i hydroksylowe wykazują ułożenie cząsteczek z równoległych łańcuchów w stosy, dzięki czemu możliwe jest występowanie stakingu π–π oraz oddziaływań typu CH_3 – π. Te typy oddziaływań nie występują w bardziej rozbudowanych pochodnych indolu.



Rys. 1. Oddziaływania stakingowe π–π (a) i ułożenie cząsteczek w stosy w kryształach (**II**) (b).



Rys. 2. Oddziaływania stakingowe π–π w kryształach (**I**).

Literatura

[1] M. Otręba, J. Rok, E. Buszman, D. Wrześniok, *Postepy Hig. Med. Dosw.* **66** (2012) 33-40.
[2] A. Cugola, G. Gaviraghi, S. Giaccobe, US Patent, 5374648 (1994).

A-49

STRUKTURA KRYSTALICZNA POCHODNEJ TRIFLUOROMETYLOFENYLOWEJ

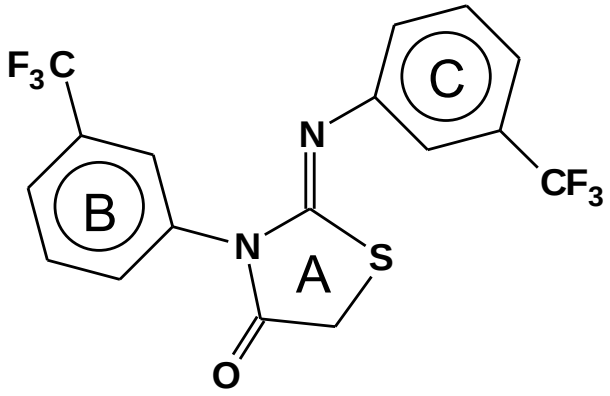
Ilona B. Materek[1], Anna E. Kozioł[1], Anna Bielenica[2]

[1]*Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Lublin*
[2]*Uniwersytet Medyczny, Warszawa*

Badana pochodna jest produktem cyklizacji dipodstawionego tiomocznika. Możliwość występowania wiązań wodorowych w krysztale tego związku jest ograniczona, ze względu na iminowy charakter atomu azotu N2.

Stabilizacja struktury kryształu przez słabe oddziaływania międzycząsteczkowe oraz trudności w osiągnięciu najgęstszego upakowania, powodują obecność czterech cząsteczek w części symetrycznie niezależnej. Dominującymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi w krysztale są kontakty C-H…F.

W cząsteczce każdego z czterech konformerów, kąt centralnego pierścienia A z pierścieniami arylowymi jest zbliżony do 90 º [kąt A/B ma wartość w granicach 66 – 78 º, natomiast kąt A/C przyjmuje wartości w granicach 84 – 88 º].



Rys.1. Budowa cząsteczki (2*Z*)-3-(3-trifluorometylofenylo)-2-[(3-trifluorometylofenylo)-imino-1,3-tiazolidyn]-4-onu

Większość wyszukanych w bazie danych związków posiadających również grupę trójfluorometylową przy pierścieniu aromatycznym oraz iminowy atom azotu, tworzy sole amonowe lub kompleksy z metalami, takimi jak: Ir, Pt, Pd, Cu, Ru, Sn, Au, Fe, Co, Ni, Zn, Ag. W kompleksach tych, iminowe atomy azotu koordynują kation centralny.

A-50

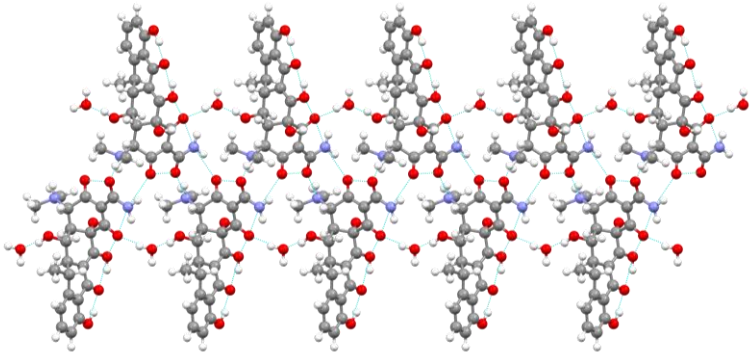
ANALIZA ROZKŁADU GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ POPULARNEGO ANTYBIOTYKU - DOKSYCYKLINY

Anna Makal, Daniel Tchoń, Krzysztof Woźniak

Laboratorium Krystalochemii, Wydział Chemii
Uniwersytetu Warszawskiego, ul. Pasteura 1, Warszawa

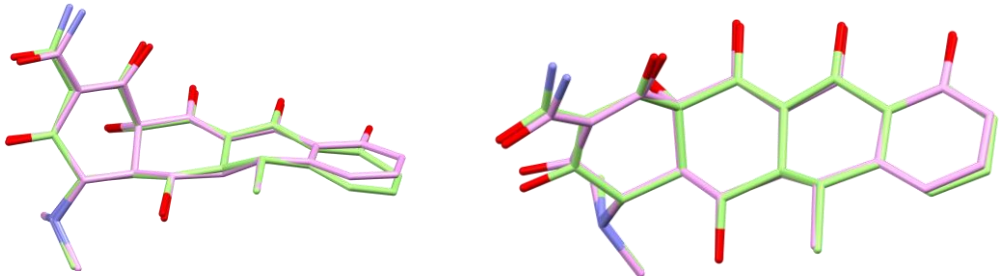
Metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego zebrano wysokorozdzielcze dane strukturalne dla cząsteczki doksycykliny – antybiotyku o szerokim spektrum działania – w krysztale jej hydratu. Stosując model multipolowy Hansena-Coppensa omówiono nieadekwatność przedstawienia cząsteczki standardowym wzorem strukturalnym w obliczu rzeczywistego rozkładu gęstości elektronowej powstającego zwitterjonu.

Na podstawie analizy topologicznej powyższego antybiotyku znaleziono między- i wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania w ww. krysztale. Listę znalezionych wiązań wodorowych skonfrontowano ze zbiorem wiązań wodorowych wyznaczonych przez kryterium geometryczne programu SHELX. Zlokalizowano wiązania wodorowe odpowiedzialne za łańcuchowe ułożenie cząsteczek doksycykliny w sieci krystalicznej.



Rys. 1. Łańcuch cząsteczek doksycykliny związanych silnymi wiązaniami wodorowymi rozciągający się wzdłuż kierunku b.

Konformację doksycykliny w krysztale hydratu porównano z jej konformacją w kompleksie z białkiem represorowym TetR zdeponowanym w bazie PDB. Białko to jest częścią naturalnego systemu odpornościowego patogenów. Zaobserwowano znaczną zgodność geometrii i obecność tej samej formy tautomerycznej. Rozpatrzono teoretyczną strukturę, w której do białka TetR wstawiono cząsteczkę doksycykliny pochodzącą z pomiarów przeprowadzonych dla kryształu monohydratu.



Rys. 2a, 2b. Nałożenie struktur doksycykliny z kryształu białka (zielona) i monohydratu (różowa).

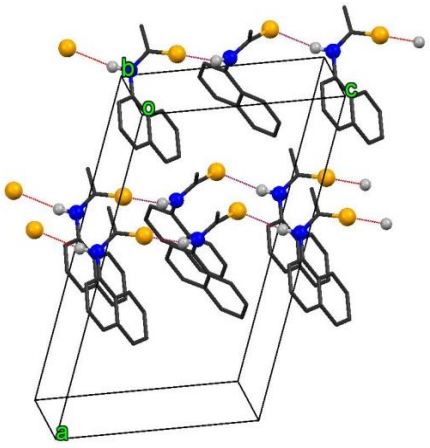
A-51

STRUKTURA KRYSTALOGRAFICZNA, OBLICZENIA DFT I WIDMA W PODCZERWIENI N-(1-NAFTYLO)-TIOACETAMIDU

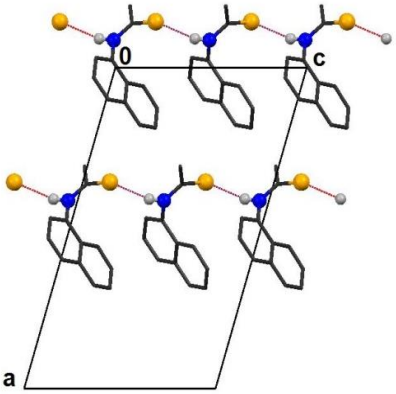
Anna Polasz[1], Edyta Turek[1], Maria Nowak[2], Joachim Kusz[2], Grzegorz Małecki[1], Barbara Hachuła[1]

[1] Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
[2] Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice

Wyznaczenie struktury krystalograficznej związku odgrywa kluczową rolę w interpretacji widm w podczerwieni i zrozumieniu natury oddziaływań ekscytnowych pomiędzy wibracyjnie wzbudzonymi mostkami wodorowymi. Widma w podczerwieni polikrystalicznych próbek badanego związku zmierzono metodą pastylek KBr w szerokim zakresie temperatur. Strukturę N-(1-naftylo)-tioacetamidu wyznaczono w temperaturze 100 K. Związek ten krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej *Cc* o parametrach komórki elementarnej $a = 17.3172(8)$ Å, $b = 5.89630(10)$ Å, $c = 10.4014(5)$ Å, $Z = 4$, $\beta = 106.632(5)°$ i $V = 1017.63(7)$ Å^3. N-(1-naftylo)-tioacetamid w sieci krystalicznej posiada nieskończenie długie łańcuchy wiązań wodorowych typu N-H···S biegnące wzdłuż osi *c* [1].



Rys. 1. Komórka elementarna N-(1-naftylo)-tioacetamidu.



Rys. 2. Rzut sieci krystalograficznej N-(1-naftylo)-tioacetamidu na płaszczyznę *ac*.

Dodatkowo przeprowadzono obliczenia DFT, które pozostają w dobrej zgodności z uzyskanym rezultatem pomiarów rentgenowskich. Geometrię układu molekularnego optymalizowano w programie Gaussian09, przy użyciu funkcjonału B3LYP, bazy 6-31G++ dla węgla i azotu, 6-31G dla wodoru i 6-311G++ dla siarki.

Literatura

[1] Dane krystalograficzne zostały zamieszczone w bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Center* pod numerem *CCDC*-1404429.

A-52

STRUKTURA KRYSTALOGRAFICZNA I OBLICZENIA TEORETYCZNE CYJANOTIOFORMANILIDU

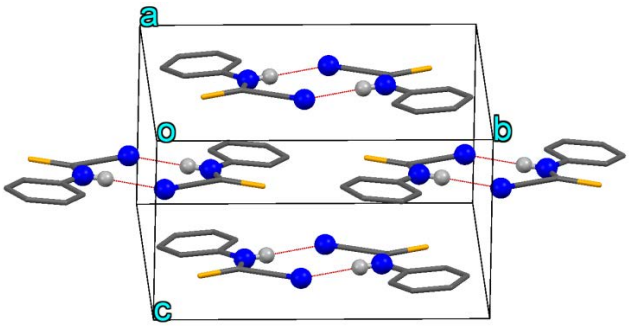
Edyta Turek[1], Maria Nowak[2], Joachim Kusz[2], Grzegorz Małecki[1], Barbara Hachuła[1]

[1] Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
[2] Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice

N-arylotioformamidy odgrywają ważną rolę w dziedzinie badań mikrobiologicznych. Ta grupa związków, w tym cyjanotioformanilid, wykazuje znaczną aktywność biologiczną w stosunku do szeregu bakterii Gram-ujemnych jak np. *Escherichia Coli, Pseudomonas aeruginosa, Klebsiella pneumoniae, Salmonella choleraesuis ser. typhimurium*. Jednak w stosunku do bakterii Gram-dodatnich pozostają biologicznie nieaktywne [1]. Tytułowy związek jest również interesującym układem molekularnym do badań spektroskopowych wiązania wodorowego w podczerwieni. Do prawidłowej analizy danych spektroskopowych konieczna jest znajomość ułożenia przestrzennego wiązań wodorowych w sieci krystalicznej. W tym celu wyznaczono strukturę krystalograficzną badanego związku za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej w temperaturze 100 K. Cyjanotioformanilid krystalizuje w układzie jednoskośnym, o grupie symetrii przestrzennej $P2_1/c$ (bardziej szczegółowe dane krystalograficzne zamieszczono w tabeli 1). Cyjanotioformanilid tworzy cykliczne dziesięcioczłonowe dimery połączone wiązaniem wodorowym typu N-H···N, które jest dość słabym wiązaniem jak na wiązanie tego typu (Rys.1) [2]. W komunikacie zaprezentowane zostaną wyniki obliczeń DFT dla pojedynczej nie związanej wodorowo cząsteczki jak i dla asocjatu. Geometrię układu molekularnego optymalizowano w programie Gaussian09, przy użyciu funkcjonału B3LYP (baza 6-31G dla wodoru, 6-31G++ dla węgla i azotu oraz 6-311G++ dla siarki).

Tab. 1. Dane krystalograficzne

Układ krystalograficzny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$
Z	4
Parametry komórki elementarnej	
a [Å]	9.3841(4)
b [Å]	12.1093(3)
c [Å]	6.9103(3)
α, γ [°]	90
β [°]	99.531(4)
V [Å^3]	774.41(5)



Rys. 1. Trójwymiarowa projekcja komórki elementarnej cyjanotioformanilidu.

Literatura

[1] G. Cottenceau, T. Besson, V. Gautier, C. W. Rees, A.-M. Pons, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 6 (1996) 529-532.
[2] Dane krystalograficzne zostały zamieszczone w bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Center* pod numerem *CCDC*-1404430.

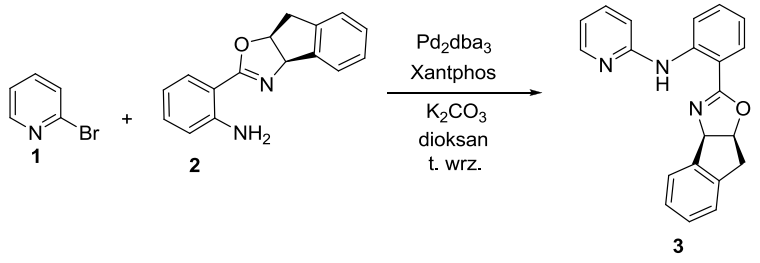
A-53

SYNTEZA I STRUKTURA KRYSTALICZNA 2-{2-[(3a*R*,8a*S*)-8,8a-DIHYDRO-3a*H*-INDENO[1,2-*d*]OKSAZOL-2-ILO]FENY-LO}AMINOPIRYDYNY – LIGANDA W REAKCJACH ASYMETRYCZNYCH

Waldemar Wysocki, Ewa Wolińska i Zbigniew Karczmarzyk

Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, Instytut Chemii, ul. 3-Maja 54, 08-110 Siedlce

Chiralne pochodne oksazoliny są znane jako jedne z najbardziej aktywnych ligandów w katalizowanych jonami metali reakcjach asymetrycznych [1]. Ich użyteczność została udowodniona w wielu procesach enancjoselektywnych, takich jak: cyklopropanowanie i utlenianie olefin, redukcja aromatycznych ketonów, alkilowanie Friedela-Craftsa indolu, reakcje nitroaldolowa, Dielsa-Aldera, Hecka i wiele innych. Dużą grupę chiralnych ligandów oksazolinowych stanowią pochodne zawierające w cząsteczce dodatkowy pierścień heterocykliczny. Najczęściej są to pięcioczłonowe pierścienie furanu, tiofenu, pirolu, a spośród pierścieni sześcioczłonowych pirydyna. W ramach naszych badań nad syntezą i aktywnością katalityczną chiralnych ligandów oksazolionowych z sześcioczłonowym pierścieniem azaheteroaromatycznym w cząsteczce [2], prezentujemy syntezę i strukturę krystaliczną 2-{2-[(3a*R*,8a*S*)-8,8a-dihydro-3a*H*-indeno[1,2-*d*]oksazol-2-ilo]fenylo}aminopirydyny (**3**), którą zastosowano jako ligand w katalizowanej jonami miedzi (II) enancjoselektywnej reakcji nitroaldolowej.



Dane krystalograficzne:

Związek (***3***): $C_{21}H_{17}N_3O$, $M_r = 327.38$, układ rombowy, $P2_12_12_1$, $a = 6.0870$ (1), $b = 11.8809$ (1), $c = 21.9053$ (2) Å, $V = 1584.17$ (3) Å^3, $Z = 4$, $D_x = 1.373$ gcm^{-3}, $\mu = 0.687$ mm^{-1}, *CuKα*, $\lambda = 1.54178$ Å, $T = 120$ (2) K, $R = 0.0454$ dla 3170 refleksów.

Literatura

[1] (a) S. O'Reilly, P. J. Guiry, *Synthesis*, **46** (2014) 722; (b) G. Desimoni, G. Faita, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev*., **111** (2011) PR284; (c) G. C. Hargaden, P. J. Guiry, *Chem. Rev.*, **109** (2009) 2505.

[2] (a) Z. Karczmarzyk, E. Wolińska, A. Fruziński, *Acta Cryst*., **E67** (2011) o651; (b) E. Wolińska, *Tetrahedron*, **69** (2013) 7269; (c) E. Wolińska, *Tetrahedron:Asymmetry*, **25** (2014) 1122; (d) E. Wolińska, *Tetrahedron:Asymmetry*, **25** (2014) 1478.

A-54

HIGH-PRESSURE SOLVATE OF 2,4,5-TRIIODOIMIDAZOLE

Jędrzej Marciniak

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

Neat compounds crystallizing with more than one symmetry-independent molecule (Z'>1) are likely to form solvates, according to the survey of solvate-unsolvate pairs of structures determined so far. The Z'>1 implies inequivalent crystal environments of molecules; high-pressure increases the energy difference of their interactions which can destabilize the monotonic compression. The Z' reduction to 1 or less eliminates the differences in the environments of molecules. High pressure inevitably improves the close packing in the crystal through monotonic compression and phase transitions, but also by change in the mode of single- and multi-component crystallizations and can favor solvates and cocrystals. At normal conditions 2,4,5-triiodoimidazole, C3H1N2I3, forms crystals with Z'=3 in the structure. It has been recrystallized in isobaric and isochoric conditions from methanol solution and its hemisolvate 2C3H1N2I3·CH3OH has been obtained. In its structure two C3H1N2I3 and one CH3OH molecules are linked by NH···N and NH···OH···N bonds into chains.

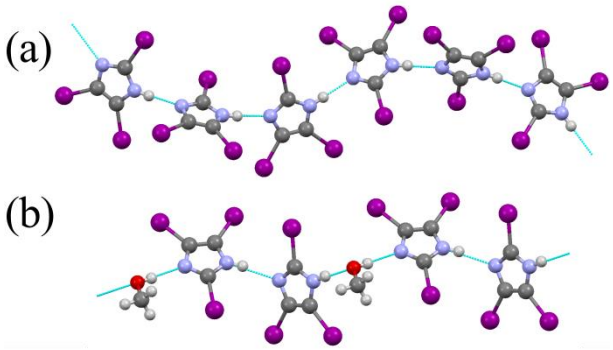


Fig. 1. Two asymmetric units of (a) neat tIIm; and (b) 2tIIm·CH3OH. In the unsolvated tIIm all molecules are NH···N bonded while the solvate molecules are NH···N and NH···OH···N bonded.

A-55

ANALIZA ODDZIAŁYWAŃ ZASAD AZOTOWYCH NUKLEOTYDÓW W FAZIE KRYSTALICZNEJ NA PRZYKŁADZIE CHLORKU CYTOZYNY

Małgorzata K. Cabaj[1], Aleksandra Pazio[1], Paulina M. Dominiak[1]

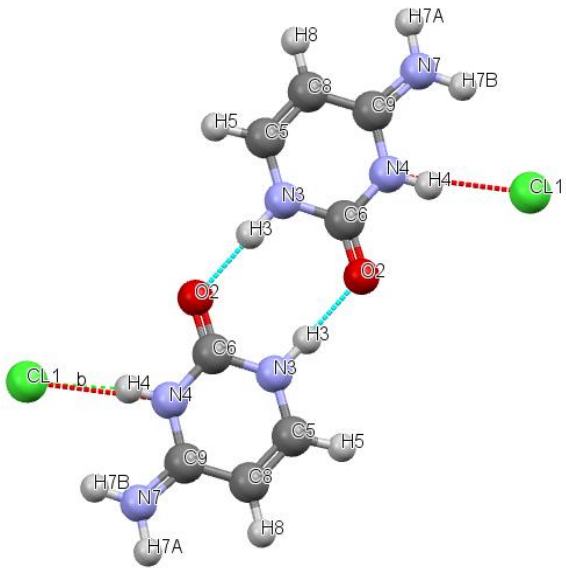
[1]Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa
e-mail: cabaj@chem.uw.edu.pl

Zasady azotowe nukleotydów są ważną grupą związków organicznych, będącą podstawowym budulcem cząsteczek takich jak DNA i RNA. Celem pracy jest dokładna analiza rozkładu gęstości elektronowej oraz interpretacja oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy zasadami azotowymi nukleotydów w fazie krystalicznej. Wiedza na temat potencjalnych oddziaływań tego typu molekuł jest niezwykle cenna, szczególnie w kontekście przewidywania struktur RNA. Ta praca jest poświęcona w głównej mierze chlorkowi cytozyny.

Kryształy badanego związku zostały otrzymane poprzez odparowanie wody z zakwaszonego kwasem solnym roztworu cytozyny i 4-tiouracylu. Wysokorozdzielczy (0.5 Å) pomiar dyfrakcyjny wykonano w temperaturze 90 K. Otrzymana struktura zosta³a rozwi¹zana, a nast□pnie zastosowano kilka podej□ź do jej udok³adnienia w celu wy³onienia najlepszej metody. Porównany został model IAM oraz model multipolowy, udokładniono również parametry κ.

Chlorek cytozyny krystalizuje w grupie przestrzennej P21/n. Komórka elementarna zawiera jedną cząsteczkę cytozyny oraz jeden jon chlorkowy ułożone w tej samej płaszczyźnie. Elementem charakterystycznym struktury są dimery cytozyny (Rys. 1) tworzone poprzez silne wiązania wodorowe występujące pomiędzy atomami O2 i N3. Oprócz wiązań wodorowych i oddziaływań kation-anion w strukturze można wyróżnić wiele innych rodzajów interakcji, które składają się na otrzymany obraz budowy wewnętrznej kryształu.

Plakat zostanie podzielony na dwie części - w pierwszej zostanie omówiona strategia udokładnienia struktury, podane też będą argumenty przemawiające za wybraniem danego modelu. W drugiej części przedstawione będą oddziaływania w krysztale chlorku cytozyny wraz z porównaniem ich z oddziaływaniami występującymi w strukturach biologicznych.



Rys. 1 – Dimer chlorku cytozyny.

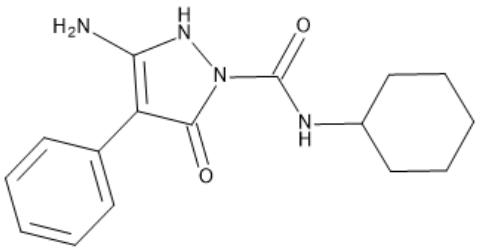
A-56

BADANIA STRUKTURALNE REGIOIZOMERÓW *N*-CYKLOHEKSYLO-3,5-DIPODSTAWIONYCH-1*H*-PIRAZOLO-1-KARBOKSYAMIDÓW

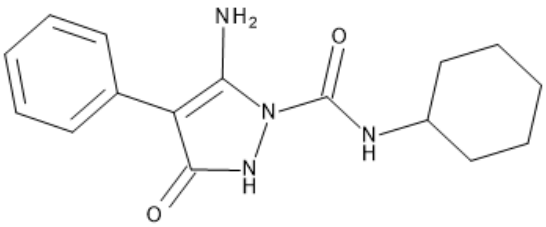
Karolina Serafin[1], Zbigniew Karczmarzyk[1], Waldemar Wysocki[1], Monika Pitucha[2], Zofia Urbańczyk-Lipkowska[3], Przemysław Kalicki[3]

[1] Instytut Chemii, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce
[2] 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

Pirazole to grupa heterocyklicznych związków aromatycznych wykazujących szeroką aktywność biologiczną [1]. Tytułowe *N*-podstawionego-3-amino-4-fenylo-5-hydroksy-1*H*-pirazolo-1-karboksyamidy zostały zsyntetyzowane jako związki wykazujące aktywność przeciwdrobnoustrojową [2,3].



(**1**)



(**2**)

W prezentowanym komunikacie przedstawiamy wyniki badań strukturalnych przeprowadzonych metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej, metodami spektroskopowymi IR, ^{1}H i ^{13}C NMR oraz teoretycznymi metodami obliczeniowymi chemii kwantowej na poziomie DFT/6-311++G(d,p). Badania te miały na celu identyfikację form tautomerycznych występujących w fazie stałej i w roztworach oraz określenie równowag tautomerycznych w aspekcie tautomerii keto/enolo-amino/iminowej w obrębie układu pirazolokarboksyamidowego.

Literatura

[1] A.A. Kaczor, T. Wróbel, Z. Karczmarzyk, W. Wysocki, E. Mendyk, A. Poso, D. Matosiuk, M. Pitucha, *Journal of Molecular Structure*, **2013**, 1051, 188–196.
[2] M. Pitucha, U. Kosikowska, L. Mazur, A. Malm, *Med. Chem.*, **7** (2011) 697.
[3] U. Kosikowska, A. Malm, M. Pitucha, B. Rajtaar, M. Polz-Dacewicz, *Med. Chem. Res.*, **23** (2014) 1057.

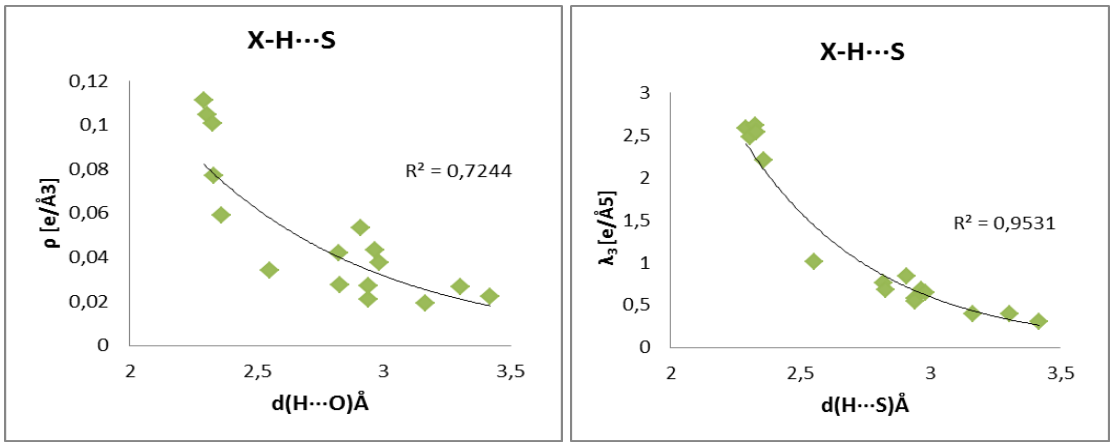
A-57

BADANIA ROZKŁADU GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ ORAZ ANALIZA TOPOLOGICZNA WIĄZAŃ WODOROWYCH TYPU X-H···S

Anita Owczarzak[1], Maciej Kubicki[1], Benoit Guillot[2]

[1]Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-614 Poznań, Poland
[2]Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM2), CNRS, UMR 7036, Institut Jean Barriol, Faculté des Sciences et Technologies, Université de Lorraine, BP 70239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy CEDEX, France
e-mail aniow@amu.edu.pl

Wiązania wodorowe ze względu na istotną rolę jaka pełnią w układach biologicznych, od wielu lat są przedmiotem intensywnie prowadzonych badań dotyczących zarówno ich geometrii, energii, jak i wielu innych aspektów Jedna z metod badania wiązań wodorowych jest teoria Atomów w Cząsteczkach, R. Badera. Analiza ta pozwala na opis oddziaływań międzycząsteczkowych poprzez charakterystykę własności topologicznych gęstości elektronowej i punkcie krytycznym. Jak do tej pory opublikowano kilka artykułów w których przedstawiano reakcję pomiędzy właściwościami topologicznymi w punkcie krytycznym a parametrami geometrycznymi tych oddziaływań [1-5]. Badania te jednak w dotyczą głównie wiązań typu X-H···O, stąd tez nasza decyzja o poszerzenie tych rozważań o wiązania wodorowe z akceptorem w postaci atomu siarki. Przeprowadziliśmy więc eksperymentalne badania gęstości elektronowej dla 4 różnych tioamidów: 2-merkaprobenzotiazolu, 5-chloro-2--merkaprobenzotiazolu, kwasu tiobarbiturowego oraz 4-amino-6-hydroksy-pirymidyn-2-tionu), w celu uzyskania bazy do zbadania wcześniej wspomnianych zależności, które zostaną przedstawione podczas sesji posterowej.



Literatura

[1] Espinosa, E., Molins, E. & Lecomte, C. *Chemical Physics Letters* **285,** 170–173 (1998).
[2] Espinosa, E., Souhassou, M., Lachekar, H. & Lecomte, C. Acta Crystallographica Section B Structural Science 55, 563–572 (1999).
[3] Espinosa, E., Lecomte, C. & Molins, E. Chemical Physics Letters 300, 745–748 (1999).
[4] Ranganathan, A., Kulkarni, G. U. & Rao, C. N. R. Journal of Molecular Structure 656, 249–263 (2003).
[5] Munshi, P. & Row, T. N. G. CrystEngComm 7, 608–611 (2005).

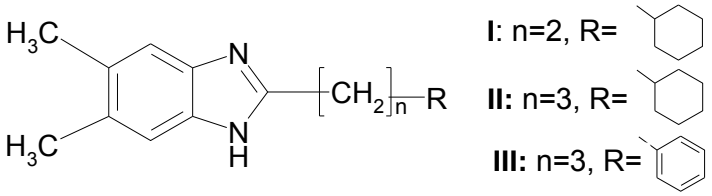
A-58

STRUKTURA POCHODNYCH BENZIMIDAZOLU – POTENCJALNYCH TUBERKULOSTATYKÓW

Sylwia Kałużyńska[a], Katarzyna Gobis[b], Ida Mazerant[a], Andrzej Olczak[a], Małgorzata Szczesio[a], Marek L. Główka[a]

[a)] Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź;
[b)] Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Gdański Uniwersytet Medyczny, ul. Hallera 107, 80-416 Gdańsk

Gruźlica jest chorobą zakaźna płuc, powodowaną przez bakterię *Mycobacterium tuberculosis*. Poważnym problemem w leczeniu tej choroby jest pojawianie się nowych szczepów prątków odpornych na stosowane dotychczas leki. W związku z tym w wielu laboratoriach podejmowane są poszukiwania nowych, bardziej skutecznych leków oraz zależności struktura – aktywność. Strukturę trzech nowych pochodnych benzimidazolu, wykazujących aktywność tuberkulostatyczną, wyznaczono rentgenograficznie. Są to 2-(2-cykloheksyloetylo)-5,6-dimetylo-1H-benzimidazol (**I**), 2-(3-cykloheksylopropylo)-5,6-dimetylo-1H-benzimidazol (**II**) i 5,6-dimetylo-2-(3-fenylopropylo)-1H-benzimidazol (**III**) (Schemat).



W tabeli przedstawione zostały podstawowe parametry struktury krystalicznej zbadanych związków.

	I	**II**	**III**
Grupa przestrzenna	Cc	$P2_1/c$	Cc
a ,b, c [Å]	a=15,2276(3) b=12,7173(3) c=9,7501(2)	a=14,2078(4) b=9,9210(3) c=11,5761(4)	a=28,8210(9) b=15,4123(5) c=10,1759(3)
α, β, γ [°]	β= 126,196(1)	β=104,799(1)	β=98,247(1)
Z	4	4	12
Z’	1	1	3

Wszystkie omawiane związki tworzą międzycząsteczkowe wiązania wodorowe typu N—H....N. We wszystkich trzech przypadkach wiązania te łączą cząsteczki w łańcuchy typu C(4).

Badania częściowo finansowane z projektu nr 2001/01/B/NZ4/01187.

A-59

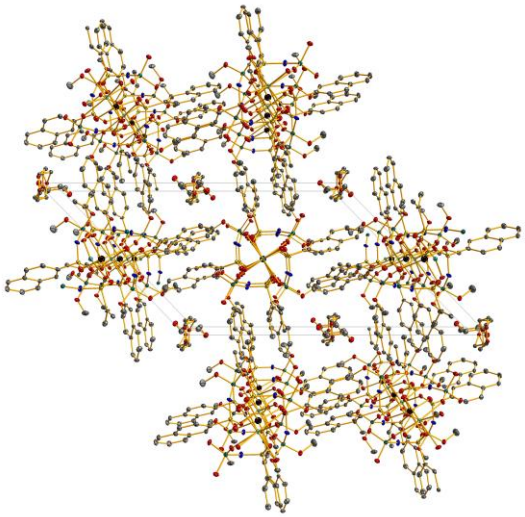
SPECTROSCOPY AND STRUCTURE OF Ln^{3+} COMPLEXES WITH DIMETHYL 2-NAPHTHYLSULFONYLAMIDOPHOSPHATE

Ewa Kasprzycka[1], Victor. A. Trush[2], Vladimir M. Amirkhanov[2], Paula Gawryszewska[1]

[1] Faculty of Chemistry, University of Wrocław, 14 F. Joliot-Curie Str., 50-383 Wrocław, Poland.
[2] Department of Chemistry, National Taras Shevchenko University, Volodymyrska Str. 64, Kyiv)1601, Ukraine

A series of stable lanthanide complexes, $Na[Ln(\boldsymbol{NSP})_4]$ (where Ln = La^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}), with dimethyl 2-naphthylsulfonylamidophosphate ($(C_{10}H_7S(O)_2NHP(O)(OCH_3)_2)_4$ = H***NSP***) was synthesized. The compounds, $Na[Ln(C_{10}H_7S(O)_2NP(O)(OCH_3)_2)_4]$, crystallize in the space group *C2* and create polymeric structures in which the Na ions connect the $[Ln(\boldsymbol{NSP})_4]^-$ units. They constitute a new partition of coordination chemistry of this type of ligands, creating simultaneously a new class of lanthanide complexes with π-conjugated ligands possessing the structural fragment -SO_2NHP(O)-. A detailed photophysical study of $Na[Ln(\boldsymbol{NSP})_4]$ complexes has been performed. Emission, and excitation spectra at 293 and 77K as well as luminescence decay time measurements were used to characterize the complexes in solid state.

In ligands, that are S, N, P hetero analogue of β-diketones, phosphorus and sulphur atoms exchanged carbon atoms so that C=O vibrations present in β-diketones are replaced with lower energy vibrations P=O and S=O. This reduces the multiphonon quenching of lanthanide emission. Photophysical properties in combination with the thermodynamic stability of the complexes, their resistance to UV radiation, and even on synchrotron radiation, create potential possibilities for constructing of light converting molecular devices.



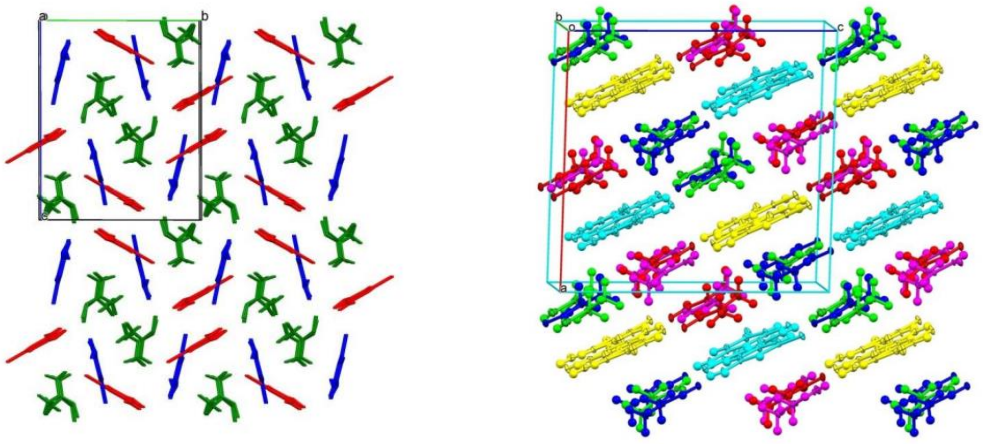
A-60

ANALIZA WPŁYWU ROZPUSZCZALNIKA NA STRUKTURĘ KRYSZTAŁÓW WYBRANYCH HETEROCYKLICZNYCH TIOAMIDÓW: 4,6-DIAMINO-2-MERKAPTOPIRYMIDYNY I 4-AMINO-6-HYDROKSY-2-MERKAPTOPIRYMIDYNY

Agata Owczarzak[1], Anita Owczarzak[1], Maciej Kubicki[1]

[1]Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Umultowska 89b, 61-614 Poznań, Poland
e-mail. agataowczarzak@gmail.com

Tioamidy stanowią doskonałe ligandy powszechnie wykorzystywane w chemii koordynacyjnej, gdzie największym zainteresowaniem cieszą się siarkowe pochodne puryn i pirymidyn. Istnieje bowiem prawdopodobieństwo, że obecność atomu siarki wpływa na wiązania wodorowe, które z kolei odgrywają zasadniczą rolę w strukturze DNA i RNA [1-2]. Do badań użyto dwóch pochodnych pirymidyny o podobnej budowie, różniących się podstawnikiem przy jednym z atomów węgla oraz dimetyloformamidu w roli rozpuszczalnika W obu przypadkach otrzymano pożądane solwaty. Analiza rentgenograficzna nowych struktur wykazała znaczące różnice w upakowania wymienionych związków, pomimo zbliżonej budowy obu ligandów. W pierwszym przypadku widoczne jest ułożenie cząsteczek symetrycznie równoważnych w pseudo-jodełkę, w drugim z kolei obserwujemy upakowanie warstwowe(ryc. 1). W krysztale 4-amino-6-hydroksypirymidyny zauważalne są również cechy charakterystyczne dla struktury, typu porządek-nieporządek w której występuje tzw. nieporządek warstwowy (stacking disorder) Normalna sekwencja warstw jest nieznacznie zaburzona[3-4]. Dokładna analiza oraz porównanie struktur tytułowych tioamidów zostanie przedstawiona podczas sesji posterowej.



Ryc.1 Upakowanie cząsteczek w komórce elementarnej solwatu 4,6-diamino- 2-merkaptopirymidyny (po lewej) i 4- amino-6-hydroksy-2-merkaptopirymidyny(po prawej).

Literatura

[1] Fotoindukowane procesy przeniesienia protonu obserwowane w pochodnych uracylu. *Instytut Fizyki Polskiej Akademi Nauk* . (2006).
[2] Stoyanov S.& Stoyanova, T.& Akrivos, P.D. *Trends Appl. Spectrosc, 2, 89, (*1998).
[3] Victoria M. Nield,David A. Keen *Diffuse Neutron Scattering from Crystalline Materials,* Oxford University Press, (2001).
[4] K. Fichtner *Computers & Mathematics with Application*s Volume 16, Issues 5–8, 469–477,(1988).

A-61

THE ROLE OF THE HYDROGEN ATOM MODEL IN CRYSTALLOGRAPHIC STUDIES

Aleksandra Pazio[1], Maura Malińska[2], Paulina M. Dominiak[1], Krzysztof Woźniak[1]

[1] Biological and Chemical Research Centre, Chemistry Department, University of Warsaw, Poland
[2] Synchrotron Radiation Research Section, National Cancer Institute, Argonne, IL, USA

Hydrogen bond (HB) is the most important stabilization interaction for proteins. Thermodynamic measurements showed that energies associated with HB formation in the liquid and solid states are similar [1], so single crystal diffraction methods are an efficient tool supplying not only geometry of a given interaction but also information on its relative strength. However, truly quantitative studies of both geometry and electron density distribution in organic crystals are also possible when experimental charge density approach is applied [2].

The proper description of the H atom in the charge density model must take into account two factors: thermal motion of atoms (which can be approximated using SHADE server [3]) and– in case of refinement with the Hansen-Coppnes model - the expansion-contraction coefficients of the valence density (κ). The role of the second factor is usual underestimated and κ parameters for H atoms are set to 1 during a whole refinement procedure. However, there are three theoretical approaches to κ modelling: Volkov model [4], UBDB databank [5] and theoretical κ parameters obtained from Crystal 09 calculations [6]. A comparison of the interaction energy of hydrogen bonds in all three models indicates that Volkov model and UBDB databank results are the most reliable.

References

[1] G. C. Pimentel, McClellan, *The hydrogen bond*, San Francisco (W. H. Freeman). (1960).
[2] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst.* **A34**, 909 (1978).
[3] Madsen, A. Ø. *J., Appl. Cryst.* **39**, 757-758, (2006).
[4] Volkov, A.; Abramov, Y. A.; Coppens, P. Acta Crystallogr. A 2001, 57 (3), 272–282.
[5] (a) Volkov, A., Li, X., Koritsanszky, T. S. & Coppens, P., *J. Phys. Chem. A* **108**, 4283-4300, (2004) (b) Dominiak, P. M., Volkov, A., Li, X., Messerschmidt, M. & Coppens, P., *J. Chem. Theory Comput.,* **3***,* 232-247 (2007) (c) Volkov, A., Messerschmidt, M. & Coppens, P., *Acta Crystallogr. D* **63***,* 160-170*,* (2007).
[6] (a) Dovesi, R., Orlando, R., Civalleri, B., Roetti, C., Saunders, V. R., Zicovich-Wilson, C. M., *Z. Kristallogr.* **220**, 571 (2005) (b) Dovesi, R., Saunders, V. R., Roetti, C., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C. M., Pascale, F., Civalleri, B., Doll, K., Harrison, N. M., Bush, I. J., Arco P.D., Llunell, M., CRYSTAL09 User's Manual (University of Torino, Torino, 2009).

A-62

BUDOWA SFERY KOORDYNACYJNEJ BORU W KWASACH BORONOWYCH I ICH POCHODNYCH W ŚWIETLE WEKTOROWEGO MODELU WALENCYJNOŚCI WIĄZAŃ

Karolina Czerwińska, Janusz Zachara

Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, kczerwinska@ch.pw.edu.pl

Wektorowy Model Walencyjności Wiązań (WMWW) jest użytecznym narzędziem do analizy przestrzennego rozmieszczenia ligandów wokół centrum koordynacji. Jego założenia oparte zostały na prostym elektrostatycznym modelu wiązań. Wektorowy Model umożliwia identyfikację czynników wywołujących deformację sfery koordynacyjnej. Wprowadza on pojęcie wektora walencyjności, którego długość związana jest prostą relacją ze skalarną walencyjnością wiązań [1]. Zgodnie z wyprowadzoną zasadą zerowania wypadkowego wektora walencyjności (bond-valence-vector sum rule) suma wektorów walencyjności dla danego centrum koordynacji powinna być wektorem zerowym. Wartość różna od zera wskazuje na obecność elektronowych bądź sterycznych naprężeń.

Wykorzystując WMWW poddano analizie związki boru zawierające fragment strukturalny CBO_2. Źródłem danych były dostępne krystalograficzne bazy danych (CSD, ICSD). Struktury dla których przeprowadzono obliczenia, charakteryzowały się czynnikiem rozbieżności $R1$ na poziomie mniejszym niż 5% oraz brakiem nieporządku. Parametry walencyjności dla wiązania B–O oraz B–C wyznaczono w oparciu o struktury homoleptycznych fragmentów odpowiednio $[BO_3]$ i $[BO_4]$ oraz $[BC_3]$ i $[BC_4]$. Uzyskane parametry ($b_{B–O}$ = 0.35 Å; $r_{B–O}$ = 1.370 Å; $b_{B–C}$ = 0.29 Å; $r_{B–C}$ = 1.568 Å) zastosowano do analizy boroorganicznych związków zawierających trój-koordynacyjny bor związany z węglem i dwoma ligandami tlenkowymi.

Analiza za pomocą WMWW pozwoliła na zidentyfikowanie charakterystycznych grup strukturalnych różniących się charakterem występujących w nich naprężeń. Jedną z ciekawszych grup okazały się kwasy boronowe. Wyniki analizy wskazały na różne kierunki deformacji sfery koordynacyjnej boru wynikające z różnic w konformacji grup hydroksylowych.

Literatura

[1] J. Zachara, *Inorg. Chem.*, **46** (2007) 9760-9767.

A-63

CHARGE ASSISTED BONDING – THE CASE OF QUINUCLIDINE DERIVATIVES COMPLEXES

Aneta Sieradzka, Małgorzata Domagała, Marcin Palusiak

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

One of the organic compounds from the group of bicyclic heterocyclic compounds is quinuclidine. It consists of the backbone bicyclo[2.2.2]octane, wherein one of the carbon node is nitrogen. Based on the analyzed model systems with single (I) and double (II) bonds in the backbone bicyclo[2.2.2]octane different from each other substituents of the cation and anion quinuclidine derivatives.

Regarding the methodology, in the first stage of the study the geometries of studied systems were optimized at ωB97XD/aug-cc-pVTZ, using the Gaussian 09 program [1]. In the next step the topological analysis of the electron density distribution was done by means of a Quantum Theory of „Atoms in Molecules" [2]. Finally, to study were 32 different structures.

The effect of the halogen bond formation on such parameters of the complexes as energy and electron density in characteristic points (the bond critical points, BCP, and the cage critical points, CCP) was studied. Analysis of topological parameter confirmed that the noncovalent (halogen-) bonds have in part the covalent nature ($H_{BCP}<0$), while positive values of the laplacian of the electron density are typical closed-shell interactions. The existence of a path BCP bond between two atoms is topologically condition confirming the existence of a chemical bond.

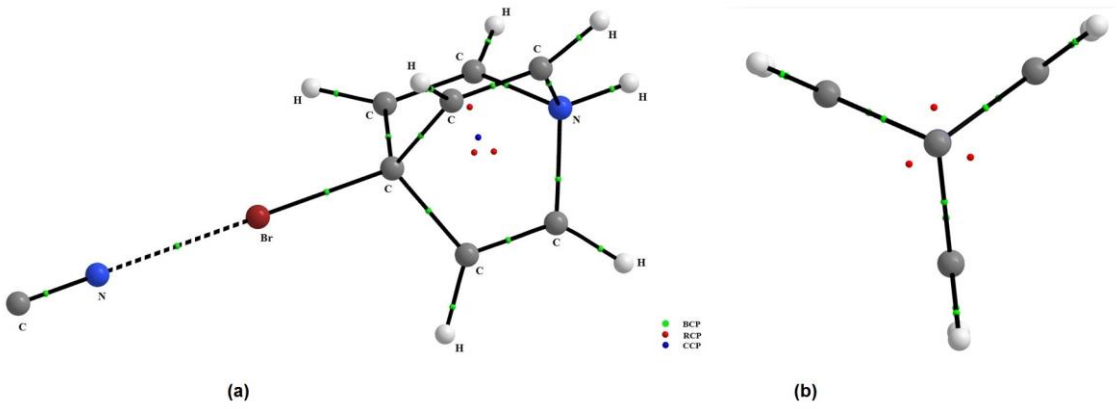


Fig. 1. Molecular graphs of (II): the arrangement of bond paths and corresponding to them bond critical points, the overall view (a) and along the halogen bond direction (b).

Literatura

[1] M.J. Frisch, et. al., *Gaussian 09; Gaussian, Inc.*: Wallingford, CT, (2009).
[2] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press: New York, (1990).

A-64

CONJUGATION AND DELOCALIZATION OF PI-ELECTRONS IN A CONDUCTING POLYMERS. ISOMERIC FORMS OF POLYACETYLENE

Aneta Sieradzka, Marcin Palusiak

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

Conjugated polymers are a new class of materials, that are used in modern electronic devices. The alternate arrangement of the multiple and single bonds in the molecule causes, that the part of the electrons is delocalized as for benzene. These electrons, called type π electrons, can participate in the transport of charge along the polymer chain.

Conductive polymer "in the main chain" is inter alia polyacetylene. Polyacetylene is composed of long chains, in which the carbon atoms are bonded with alternate double and a single bonds. It exists in two forms, *cis* and *trans* , of which there are two variations of the *cis* form, that is, *cis*-transoid and *trans*-cisoid. The main purpose of our study was to estimate the degree of delocalization of pi-electrons in polyacetylene and attempt to estimate the nature interactions H···H occurring in the studied systems.

In the first stage of the study the geometry optimization was performed in Gaussian09 program and then the degree of delocalization was estimated as a function of the length of the hydrocarbon chain. The next step was to carry out the periodic calculations, which were performed using a B3LYP functional and a series of various basis sets. Obtained calculation results are consistent with experimental data available in the CSD [1]. The use of different basis sets allowed to estimate the effect of level of calculations on the final result achieved.

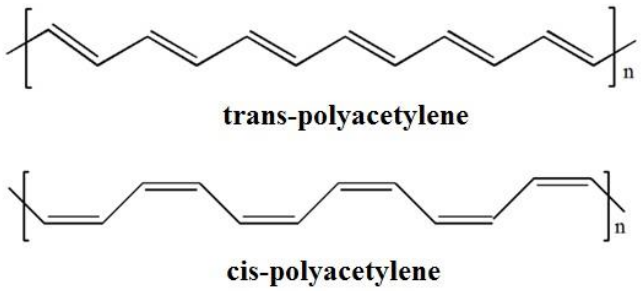


Fig. 1. Comparison of the cis and trans polyacetylene

Literatura

[1] F. H. Allen, *Acta Crystallographica., Section B,* **B58** (2002) 380−388.

A-65

MULTIPOLE EXPANSION CONVERGENCE OF ELECTROSTATIC INTERACTION ENERGY FROM UBDB DATABANK

Sławomir Bojarowski, Prashant Kumar, Paulina Dominiak

Pracownia Krystalochemii, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Hansen-Coppens multipole model (HCMM) [1] was invented as a response to insufficiencies of IAM (Independent Atom Model). Unlike the simple spherical densities in IAM, HCMM uses the finite spherical harmonics to represent the complexity of electron density in molecules. HCMM could not only be applied in high-resolution X-ray diffraction data refinement, but by its transferability can be a good starting point for creation of databanks storing multipole parameters. Koritsiansky, Volkov and Coppens created a databank [2] (UBDB - University at Buffalo DataBank) based on HCMM, and theoretically-calculated structure factors.

In our work we examined several possibilities of UBDB application, mainly in calculations of electrostatic intermolecular interactions in dimers. The transferability of the multipole parameters was extensively tested by examination of molecular dipole moments and electrostatic interaction energies (Ees)(using EPMM method) for dimers from S66/S66_8 datasets. The EPMM method consist of two different approach: EP - Exact Potential - which evaluates the exact Coulomb integral and MM - Multipole Method - Buckingham-type multipole approximation.

We compared results obtained from direct HCMM refinements against molecular densities to those from densities reconstructed by the use of UBDB. The difference is slight, results from the UBDB have an similar RMSD to those from direct refinement, for Ees when related to referential quantum mechanical results. This suggests the averaging within particular atom type does not change the global electrostatic properties of the compounds.

Further investigations of EPMM, EP or pure MM methods with UBDB suggest that in most cases higher multipole moments (octupoles and hexadecapoles) are not essential from energetic point of view, but can be important in more complex interactions. In most cases calculations at Lmax=2 level are sufficient to achieve convergence. There are slight changes between global EPMM RMSD's for Lmax=2,3,4. Some examples, mostly with weak electrostatic interactions can be properly described using even Lmax=1.

Comparing the results from pure MM method makes visible that for such interactions as pi-pi benzene-benzene or benzene-ethyne T-shape multipole expansion should be truncate at least at Lmax=2, or even Lmax=3 for stacking dimers (pi - H) of uracil - and nonpolar pentane/neopentane/cyclopentane, whereas for H-bonded group (strong electrostatic) Lmax=1 is enough. That tendencies become stronger at lower distances, but in that area drawing conclusions should be more careful because of so called penetration phenomenon.

When EPMM method is applied, above trends differs and RMSDs are always lower. This is due to mentioned above penetration energy (Epen) which is included in EP. It is clearly visible that Epen is strongly sensitive to electron density subtleties. So that EPMM's results at lower truncation of multipolar expansion become uncorrelated

with our reference values, whereas with Lmax=2,3,4 correlation coefficient is rather high. Possibility of proper penetration energy evaluation is one of the major advantage of our procedure. For most of the systems at equilibrium geometries the molecular electron densities are overlapping each other and multipole expansion must be inadequate.

Above results demonstrates that electron densities reconstructed from UBDB provide the quantitative information, and pseudoatom types stored in UBDB has very well transferable multipole parameters.

References

[1] Hansen N. K. ; Coppens P. Acta Cryst. 1978, A34, 909 - 921.
[2] Jarzembska K.N.; Dominiak P.,M. Acta Cryst 2011, A68, 139 - 147

A-66

R,S-IBUPROFEN UNDER EXTREME CONDITIONS

Kinga Ostrowska, Magdalena Kropidłowska and Andrzej Katrusiak

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University,
Umultowska 89b, 61-614 Poznań, Poland,
ostr@amu.edu.pl

Ibuprofen ($C_{13}H_{18}O_2$) is a nonsteroidal anti-inflammatory drug derivative of propionic acid used for relieving pain, helping with fever and reducing inflammation.[1] The *S*-ibuprofen is more active and hence desired for pharmaceutical applications. Its structure is monoclinic, space group $P2_1$ (a=12.462 Å, b=8.035 Å, c=13.539 Å, β=112.89°).[2]

R,S-Ibuprofen dissolved in chiral and achiral solvents recrystallizes at various pressures and temperatures as the racemic form in monoclinic space group $P2_1/c$ (a=14.667 Å, b=7.886 Å, c=10.730 Å and β=99.362°).[3]

The main structural transformation is the compression of intermolecular van der Waals contacts. The H-atoms remain ordered in all pressure range investigated, despite the compression of the H-bonds by over 0.1 Å at 4 GPa. The crystal compression and thermal expansion obey the reverse relationship rule of temperature and pressure effects, however the compression is considerably non-linear due to the strong reduction of voids volume up about 0.8 GPa.

References

1. Van Esch, A.; Van Steensel-Moll, H. A.; Steyerberg, E. W.; Offringa, M.; Habbema, J. D.; Derksen-Lubsen, G. *Arch. Pediatr. Adolesc. Med.* **1995**, *149*, 632–637.
2. Freer, A. A.; Bunyan, J. M.; Shankland, N.; Sheen, D. B. *Acta Cryst. Sect. C* **1993**, *49*, 1378–1380.
3. (a) McConnell, J. F. *Cryst. Struct. Commun*. **1974**, *3*, 73–75. (b) Shankland, N.; Wilson, C. C.; Florence, A. J.; Cox, P. J. *Acta Cryst. Sect. C* **1997**, *53*, 951–954.

A-67

PHASE TRANSITION AND STRUCTURE OF $(C_3N_2H_5)_2SbF_5$ SINGLE CRYSTAL

Z. Czapla[1], M. K. Krawczyk[2], A. Ingram[1], O. Czupiński[3]

[1]Department of Physics, Opole University of Technology, Ozimska 75, 45-271 Opole, Poland
[2]Institute of Experimental Physics, University of Wrocław, M. Borna 9,50-204 Wrocław, Poland
[3]Faculty of Chemistry, University of Wrocław, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland

New crystal of the formula $(C_3N_2H_5)_2SbF_5$ ($C_3N_2H_5^+$ - imidazolium cation) was obtained and characterized with DSC, DTA, TGA, structural and dielectric studies. DSC and dielectric studies revealed a structural phase transition of the first order at 216 K. The entropy of the transition ΔS equal to 11.5 J/mol·K gives evidence that the phase transition is order-disorder type. X-ray studies showed that transition undergoes from orthorhombic phase I with a space group of *Pmmn* to monoclinic phase II with a space group $P2_1/m$. The phase transition is proposed to be ferroelastic type. The molecular mechanism of the phase transition is related to ordering of imidazolium cations in phase II that are disordered in phase I.

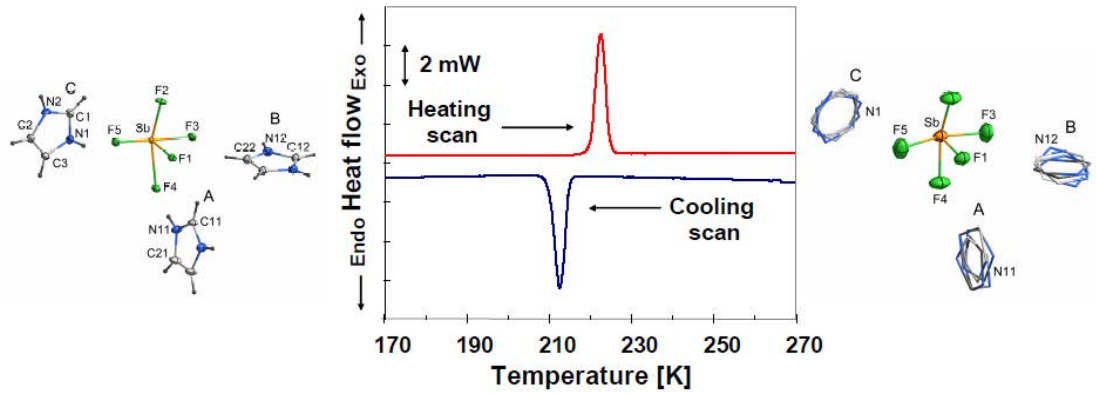


Fig. 1. The heat flow as a function of temperature for the $(C_3N_2H_5)_2SbF_5$ crystal upon cooling and heating runs along with the crystal structure of the phase I (right) and phase II (left).

A-68

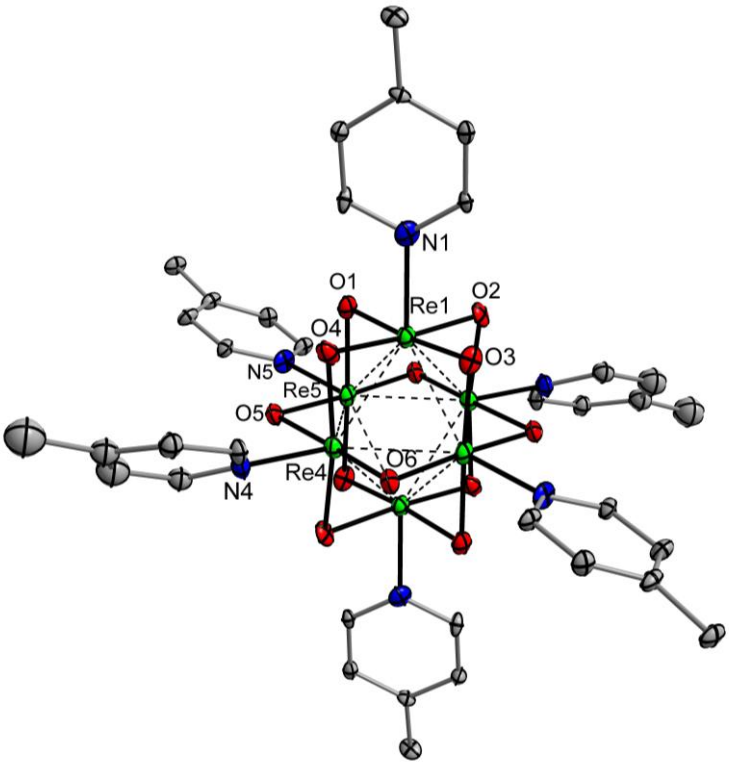
STRUKTURA SZEŚCIORDZENIOWEGO KLASTERU RENU Z 4-METYLOPIRYDYNĄ

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

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

Badając reakcje halogenków renu(III) z trzeciorzędowymi aminami aromatycznymi w obecności wody otrzymano szereg sześciordzeniowych klasterów renu o geometrii kubooktaedru i ogólnym wzorze kationu kompleksowego $[Re_6(\mu\text{-}O)_{12}(L)_6]^{n+}$, n = 0,1,2; L = amina [1]. Odkryto, że klastery te mogą ulegać odwracalnym reakcjom utleniania-redukcji, a produkty tych reakcji można izolować na drodze zarówno chemicznej, jak i elektrochemicznej.

Zbadano strukturę tetrafenyloboranu dodeka-μ-oksydo-heksa(4-metylopirydyna) -*oktaedro*-heksarenu(12 Re–Re)(1+), $[Re_6(\mu\text{-}O)_{12}(4\text{-Mepy})_6]BPh_4$. Kompleks krystalizuje w typie grup przestrzennych *P*-1 (a = 14.864(4), b = 15.016(4), c = 17.259(5) Å, α = 104.31(3), β = 99.12(3), γ = 119.60(3)°, V = 3060.1(3) Å^3, T = 100 K).



Rysunek. Struktura kationu kompleksowego $[Re_6(\mu\text{-}O)_{12}(4\text{-Mepy})_6]^+$. Dla przejrzystości rysunku usunięto atomy wodoru.

Literatura

[1] M. S. Krawczyk, M. K. Krawczyk, M. Siczek, T. Lis, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 6578.

A-69

BADANIA METASTABILNEJ FAZY WYSOKOSPINOWEJ $[Fe(hbtz)_2(C_3H_5CN)_2](ClO_4)_2$ OTRZYMANEJ W WYNIKU PRZEŁĄCZENIA STANU SPINOWEGO ŚWIATŁEM LASEROWYM (LIESST)

Joachim Kusz[1], Maria Książek[1], Robert Bronisz[2] i Marek Weselski[2]

[1]Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice
[2]Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot - Curie 14, 50-383 Wrocław

Przemiana spinowa HS⇆LS (spin crossover, SCO) w oktaedrycznych związkach kompleksowych Fe(II) wiąże się ze zmianą właściwości magnetycznych, optycznych oraz strukturalnych. Przełączanie stanu spinowego może być dokonane poprzez zmianę temperatury, ciśnienia, czy też za pomocą światła (LIESST). Ponieważ przemianie HS→LS towarzyszy skrócenie długości wiązania Fe-N o około 0.2Å (8-10%), to staje się ona źródłem zaburzenia strukturalnego rozprzestrzeniającego się na sieć krystaliczną. W efekcie może to być przyczyną zmian strukturalnych mogących wystąpić poza pierwszą sferą koordynacyjną Fe(II) i obejmujących cząsteczki ligandów, czy też prowadzących do przemian fazowych związanych na przykład z powstawaniem nadstruktur [1].

Kompleks $[Fe(hbtz)_2(C_3H_5CN)_2](ClO_4)_2$, gdzie hbtz=1,6-di(tetrazol-2-ylo)heksan, jest przykładem dwuwymiarowego polimeru koordynacyjnego. Jego cechą charakterystyczną jest niejednorodne otoczenie jonu Fe(II). W pierwszej sferze koordynacyjnej znajdują się cztery pierścienie 2-podstawionego tetrazolu, skoordynowane poprzez atomy azotu N4, oraz dwie aksjalnie skoordynowane cząsteczki cyjanku allilu. Cząsteczki nitrylu są nieuporządkowane. Związek ten wykazuje zjawisko spin crossover. Przejście spinowe ma charakter łagodny, ale po przekroczeniu $T_{1/2}$ wzrasta kooperatywność przejścia, wykazując dodatkowo wąską histerezę. Przemiana spinowa jest kompletna, a w fazie niskospinowej zanika zarówno nieuporządkowanie skoordynowanych cząsteczek cyjanku allilu, jak i nieskoordynowanych anionów nadchloranowych.

W pracy pokazane zostaną niskotemperaturowe badania struktury niskospinowej oraz metastabilnej struktury wysokospinowej otrzymanej po przełączeniu światłem laserowym o długości fali 520 nm.

Powyższe badania zostały sfinansowane w ramach grantu badawczego NCN (No. DEC-2011/01/B/ST5/06311).

Literatura

[1] P. Gütlich, H. A. Goodwin (eds.), "*Spin crossover in transition metal compounds 1-3"*, Top. Curr. Chem., vv. 233 – 235 (2004). Springer, Berlin.

A-70

BADANIA NADSTRUKTURY W ZWIĄZKU KOMPLEKSOWYM $[Fe(ptrtz)_3](ClO_4)_2 \cdot CH_3CN$

Maria Książek[1], Joachim Kusz[1], Robert Bronisz[2] i Marek Weselski[2]

[1]Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice
[2]Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot - Curie 14, 50-383 Wrocław

Związki kompleksowe Fe(II) posiadają bardzo ciekawe własności związane z przejściami spinowymi. Jeżeli różnica pomiędzy energią rozszczepienia orbitali *d* jonu Fe(II) w oktaedrycznym polu ligandów, a średnią energią sparowania elektronów jest porównywalna z energią drgań termicznych sieci k_BT, to zmiana temperatury może doprowadzić do zjawiska spin crossover (SCO), które charakteryzujemy przy pomocy krzywej przejścia spinowego $\gamma_{HS}(T)$. Przejście od niskospinowego (LS), diamagnetycznego, stanu spinowego do wysokospinowego (HS), paramagnetycznego stanu spinowego może być także wywołane zmianą ciśnienia, bądź też przez naświetlanie próbki światłem lub przyłożenie pola magnetycznego [1]. Pod względem strukturalnym najciekawsze są kompleksy, które wykazują dwustopniowe przejścia spinowe.

Kompleks $[Fe(ptrtz)_3](ClO_4)_2 \cdot CH_3CN$ tworzy dwuwymiarowe sieci pomiędzy którymi znajdują się cząsteczki nieskoordynowanego acetonitrylu. Wykazuje on dwustopniowe przejście spinowe. Pierwszy etap SCO ma łagodny charakter ($T_{1/2}$=165K) i tylko 25% jonów Fe(II) zmienia swój stan spinowy. Drugi etap przejścia spinowego jest bardziej stromy oraz towarzyszy mu pętla histerezy ($T_{1/2}\downarrow$=90K, $T_{1/2}\uparrow$=96K) [2]. Związek ten w całym przedziale temperatur opisany jest trójskośną grupą przestrzenną P-1. Jednak dokładne badania rentgenowskie wykazały, że obszarze plateau na widmie dyfrakcyjnym pojawiają się bardzo słabe refleksy satelitarne typu ($h+^1/_2$, $k+^1/_2$, $l+^1/_2$), które prowadzą do nadstruktury $2a \times 2b \times 2c$.

Badanie nadstruktury w tytułowym związku pozwoliło zrozumieć proces propagacji zaburzeń strukturalnych, a zwłaszcza wyjaśnić dlaczego w drugim etapie przejścia zwiększył się jego charakter kooperatywny.

Powyższe badania zostały sfinansowane w ramach grantu badawczego NCN (No. DEC-2011/01/B/ST5/ 06311).

Literatura

[1] P. Gütlich, H. A. Goodwin (eds.), "*Spin crossover in transition metal compounds 1-3"*, Top. Curr. Chem., vv. 233 – 235 (2004). Springer, Berlin.
[2] A. Białońska, R. Bronisz, J. Kusz, M. Zubko, *Eur.J.Inorg.Chem.* (2013) 884.

A-71

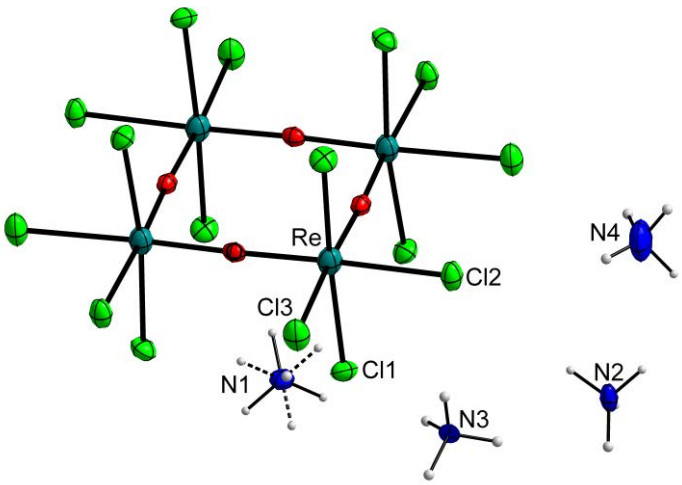
STRUKTURA KRYSTALICZNA TETRAMARYCZNEGO KOMPLKESU RENU(IV)

Miłosz Siczek i Tadeusz Lis

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

Reakcja redukcji nadrenianów jodkami w stężonym kwasie solnym jest dobrze znaną oraz skuteczną metodą otrzymywania dimerycznych kompleksów renu o wzorze ogólnym $M_4[Re_2OCl_{10}]$ ($M – NH^+$, K^+) [1-3]. Odkryliśmy, że dodatkowych produktem tej reakcji może być jest czterordzeniowy kompleks renu(IV) o wzorze $(NH_4)_8[Re_2OCl_{10}]$.

Struktura krystaliczna prezentowanego związku składa się z anionów $[Re_4O_4Cl_{16}]^{8-}$ oraz kationów NH_4^+. Anion $[Re_4O_4Cl_{16}]^{8-}$ o symetrii C_{4h} jest zbudowany z czterech, połączonych narożami, oktaedrów $[ReO_2Cl_4]$ w taki sposób, że atomy renu tworzą geometrię kwadratową. W każdym z naroży kwadratu znajduje się oktaedrycznie otoczony atom renu. Atomy renu łączą się ze sobą przez atomy tlenu tworzące mostki oksido. Strefa koordynacji każdego z centrów Re(IV) uzupełniana jest czterem ligandami chlorkowymi. Dwa z nich, wraz z atomami tlenu, znajdują się w płaszczyźnie zdefiniowanej przez cztery atomy renu, natomiast dwa pozostałe znajdują się nad i pod tą płaszczyzną. W obrębie podjednostek $[ReO_2Cl_4]$ obserwuje się stosunkowo niewielkie odkształcenie od idealnego oktaedru.



Literatura

[1] Jeżowska-Trzebiatowska, B. *Prace Wrocławskiego Towarzystwa Naukowego Seria B* **1951**, 36.

[2] T. Lis, T. Głowiak, B. Jeżowska-Trzebiatowska, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.*(1975) 23, 739.

[3] M. Siczek, T. Lis, *55 Zjazd PTChem* (2012) Materiały zjazdowe, Białystok.

A-72

CHIRALNY POLIMER NIEORGANICZNO-ORGANICZNY AZOTANU KADMU Z GLICYNĄ

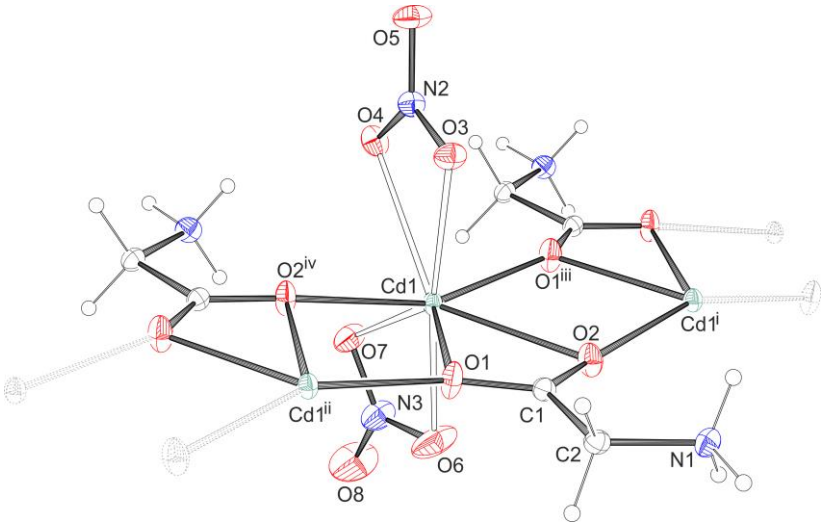
Paulina H. Marek, Anna Kamińska, Izabela D. Madura

Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Na przestrzeni ostatnich lat szerokim zainteresowaniem cieszą się połączenia nieorganiczno-organiczne, w tym również związki zawierające jako część organiczną proste aminokwasy [1]. Kryształy chiralne otrzymywane z czystych enancjomerycznie aminokwasów są szczególnie interesujące w zastosowaniach w optyce nieliniowej [2]. Kompleksujące właściwości aminokwasów mogą również inhibitować toksyczność niektórych metali ciężkich, jak ma to miejsce w przypadku układów z kadmem [3].

Pomimo ważnej roli tych związków dotychczas scharakteryzowano strukturalnie jedynie kilka układów sól kadmu-aminokwas, w tym jedynie dwa układy z glicyną jako ligandem [4].

Przedmiotem prezentowanych badań jest struktura krystaliczna związku koordynacyjnego o stechiometrii $[Cd(NO_3)_2Gly]$ otrzymanego z wodnego roztworu glicyny i $Cd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ zmieszanych w stosunku molowym 1:1. Tworzący się polimer o symetrii grupy prętowej $p2_1$ zawiera nietypowy sposób wiązania się glicyny do centrum koordynacji, spotykany tylko w 4 strukturach z kationami takimi jak Li^+ [5], Na^+ [6] i Ca^{2+} [7,8].



Literatura

[1] M. Fleck, A. M. Petrosyan, *Salts of Amino Acids, Crystallization, Structure and Properties*, Springer, 2014.
[2] M. D. Aggarwal, J. Stephens, A. K. Batra, R. B. Lal, *J. Optoelectron. Adv. M.,* **5** (2003) 555.
[3] A. S. Knight, E. Y. Zhoua, M. B. Francis, *Chem. Sci.*, (2015) DOI: 10.1039/C5SC00676G.
[4] M. Fleck, *Z. Kristallogr.,* **223** (2008) 222.
[5] M. Fleck, K. Schwendtner, A. Hensler, *Acta Crystallogr.*, **C62** (2006) m122.
[6] M. Fleck, L. Bohaty, *Acta Crystallogr.* **C62** (2006) m22.
[7] S. Natarajan, B. R. Srinivasan, J. K. Sundar, K. Ravikumar, R. V. Krishnakumar, J. Suresh, *J. Chem. Sci.*, **124** (2012) 781.
[8] K. Yusenko, S. Fox, P. Guni, H. Strasdeit, *Z. Anogr. Allg. Chem.*, **634** (2008) 2347.

A-73

HYBRID ORGANIC-INORGANIC MATERIAL-ZNS(P-XYLYLENEDIAMINE)$_{1/2}$

A. González Guillén[1], K. Luberda-Durnaś[2], M. Oszajca[2], W. Łasocha[1,2]

[1]Department of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 30-060 Krakow, Poland
[2]Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry PAS, Niezapominajek 8, 30-239 Krakow, Poland

Hybrid materials of the MQ(amine) type have been widely investigated [1-3], mostly due to their interesting optical and electronic properties such as blue shift, photoluminescence, white light emission as well as thermal stability, thermal expansion behavior, etc [4]. These characteristics are the result of highly ordered crystal structures, formed by bi-layers or monolayers of semiconductor separated by organic spacers (amines in most cases). As it turns out, in literature several examples of hybrid compounds can be found, in which aliphatic amines are used [1-3] but there are only few examples that employ aromatic amines. Li *et al* presented compounds of the 2D-[ZnS(am)] type where ***am*** stands for aromatic monoamines [5] and only one compound, 3D-[ZnSe(m-xylylenediamine)$_{1/2}$] [6], synthesized in our group, is listed. Thus, to expand the knowledge about hybrids with aromatic amines, we present here the synthesis and full characterization of a new ZnS based three-dimensional hybrid compound, 3D-[ZnS(p-xylylenediamine)$_{1/2}$].

This material was synthesized using simple, solvothermal method. The crystal structure study, involving XRPD direct methods, shows that this compound crystallizes in orthorhombic crystal system, in Pcab space group. The obtained material possesses three dimensional ordered structure; semiconducting mono-layers, parallel to the (010) plane, are separated by p-xylylenediamine molecules. (Fig 1).

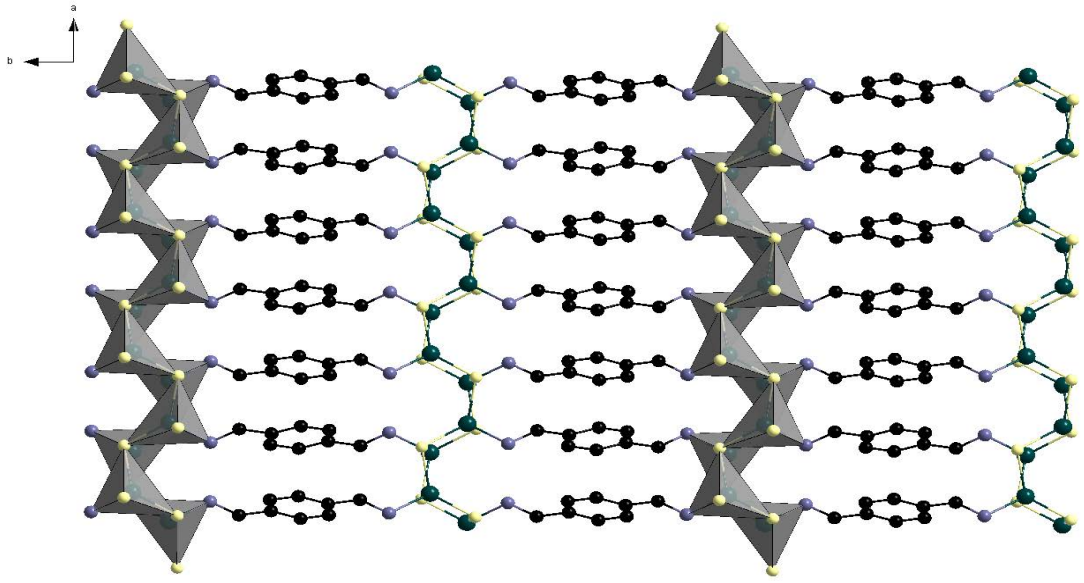


Fig. 1. Layered structure of compound ZnS(p-xylylenediamine)$_{1/2}$.

The organic and inorganic fragments are connected by covalent bonds created between metal atoms present in the layers and nitrogen atoms from the amino groups. Such construction provides the occurrence of the quantum confinement effect and hence leads to the change in the optical properties of the hybrid materials (Fig 2). As it turned out, the band gap increases about 0.9 eV in comparison to bulk phase of ZnS.

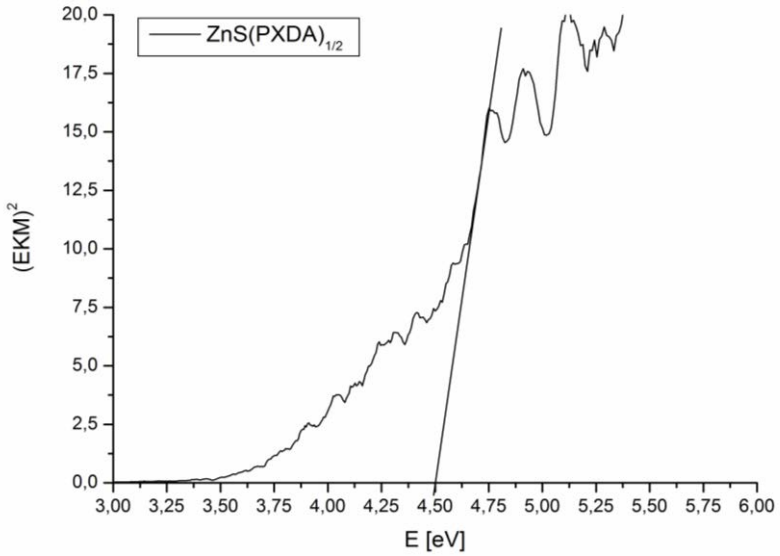


Fig. 2. UV-vis spectra of compound ZnS(p-xylylenediamine)$_{1/2}$.

Acknowledgement
The research was carried out with the equipment purchased thanks to the financial support of the European Regional Development Fund in the framework of the Polish Innovation Economy Operational Program (contract no. POIG.02.01.00-12-023/08).

Literature

[1] X. Huang, J. Li, H. Fu, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 8789-90
[2] X. Huang, J. Li, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 3157-62
[3] X. Huang, H. R. Heulings VI, V. Le, J. Li, Chem. Mater. 13 (2001) 3754-9
[4] X. Huang, J. Li, Y. Zhang, A. Mascarenhas, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 7049-55
[5] S. Wang, J. Li, J. Solid State Chem., (2014) 1-5
[6] B. Gaweł, M. Zięba, W. Łasocha, J. All. Comp., 442 (2007) 77-79.

A-74

NOWE PEROKSOZWIĄZKI Mo(VI) Z KWASAMI NIKOTYNOWYM I PIKOLINOWYM

W. Łasocha[1,2], A. Borowiec[1], W. Nitek[1], P. Serda[2], A. Rafalska-Łasocha[1]

[1]*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Ingardena 3, 30-060 Kraków, Poland*
[2]*Instytut Katalizy im. Jerzego Habera, PAN, Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Poland*

Nowe związki perokso Mo(VI), W(VI), czy V(V) są ważne w farmacji, w procesach katalitycznego utleniania, usuwania zanieczyszczeń, itp. Są interesujące dla wielu działów przemysłu. Syntezy nowych związków perokso dostarczają materiału do badań naukowych, oraz umożliwiają znalezienie materiału o określonej zawartości tlenu, określonej trwałości, zadanego sposobu rozkładu.

Badaniami objęto grupę związków molibdenu i kwasów pirydyno-karboksylowych (kwas pikolinowy i kwas nikotynowy). Związki te wykazują zmienną trwałość, od minut do wielu miesięcy. Z uwagi na wyjątkowo niską trwałość, część z uzyskanych związków, mogła być badana jedynie natychmiast po procesie syntezy.

Syntezy chemiczne prowadzono w niskich temperaturach, z uwagi na rozpuszczalność w wodzie dla wytrącenia osadów stosowano nadmiar odczynników wysalających. W badaniach preparatywnych stosowano zarówno kwasy jak i ich nadtlenki. Udało się otrzymać oraz wyznaczyć struktury krystaliczne dla 5 nowych związków, w tym niektóre można było zbadać wyłącznie metodami dyfrakcji polikryształów.

Jedynie jednoczesne zastosowanie metod dyfrakcji mono- oraz polikryształów, umożliwiło pełne zbadanie rodziny związków perokso z użyciem izomerycznych kwasów pirydyno karboksylowych. Znajomość chemicznych bloków budulcowych była niezbędna dla wyznaczenia struktur związków. W badaniach strukturalnych stosowano metodę globalnej optymalizacji (paralel tempering) [1] i laboratoryjne metody pomiarowe. Otrzymane związki będą testowane w reakcjach katalitycznego utleniania węglowodorów (cyklooktanu i limonenu).

a) b)

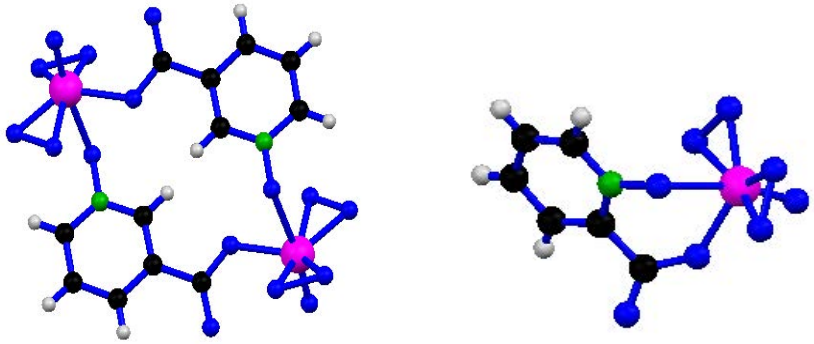


Fig. 1. a) – Cykliczny dimeryczny anion soli oxodiperoxomolibdenu z N-tlenkiem kwasu nikotynowego (4). b) Anion soli tworzonej z N-tlenkiem kwasu pikolinowego. Kolory oznaczają: agenta Mo. Zielony N, niebieski O, czarny C, szary H.

A-74

Dane krystalograficzne badanych związków: (wzór chemiczny, sg, abc,αβγ, Vol.).
Sole oksodiperoksomolibdenianowe zawierające kwas pikolinowy

1. $Na[MoO(O_2)_2.ONC_5H_4COO].2H_2O$; C2/c (15); 25.070(4), 6.315(1), 14.588(2)Å, 92.76(3)º; V = 2307Å^3
2. $K[MoO(O_2)_2.ONC_5H_4COO]$; Cc (9); 7.496(1), 17.692(3), 7.5605(1), 101.45(2)º, V=982.68Å^3
3. NH_4 $[MoO(O_2)_2.(ONC_5H_4COO)]$; P-1 (2), 6.169(1), 6.314(1), 12.764(2), 77.99(1), 81.45(2), 86.47(2)º, V=480.66 Å^3.

Sole oksodiperoksomolibdenianowe zawierające kwas nikotynowy

4. $K_2[MoO(O_2)_2.ONC_5H_4COO]_2$ H_2O; P-1 (2), 9.138(2), 10.132(2), 6.908(1), 95.66(2), 110.41(2), 74.34(2)º, V = 577.18Å^3.
5. $Na_2[MoO(O_2)_2.ONC_5H_4COO]_2.H_2O$; $P2_1/n$ (14), 8.0647(2), 11.9155(2), 11.6799(3), 90.0, 109.585(3), 90.0, V = 1057.44 Å^3.

Badania dyfraktometrii proszkowej: dyfraktometr X'PERT PRO MPD, zwierciadło ogniskujące, promieniowanie CuK_α. Wskaźnikowanie program PROSZKI [2], badania strukturalne metodą globalnej optymalizacji program FOX [1].

Badania dyfrakcji monokryształów: dyfraktometr Bruker-Nonius Kappa-CCD, promieniowanie MoK_α. Rozwiązywanie i udokładnianie struktur: SHELXS, SHELXL [2] oraz WINGX [3].

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).

Literatura

[1] V. Favre-Nicolin and R. Cerny, *J. Appl. Cryst.* **35** (2002), 734-743
[2] W. Łasocha, K. Lewinski, PROSZKI – a system of programs for powder diffraction data analysis, J. Appl. Crystall., 27, 1994, 437-438
[3] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* (2008), **A64**, 112-122.
[4] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst. (*1999), **32**, 837-838

A-75

NEW ORGANICALLY TEMPLATED METAL SULFATES WITH 2-AMINOPYRIDINIUM

Tamara J. Lukianova, Vasyl Kinzhybalo, Adam Pietraszko

Institute of Low Temperature and Structure Research, Wrocław, Poland

In recent years the research on the organic-inorganic hybrid compounds became very popular in the scientific community [1-3]. The rational design and synthesis of organically templated metal sulfates has become the main point of interest of our research group, due to their diverse architecture, magnetic, electrical and optical properties. As a result of the detailed study nine new metal sulfates templated by 2-aminopyridinium cation were successfully synthesized (Al^{III} (**1**), Co^{II} (**2**), Mg^{II} (**3**), Cu^{II} (**4**), Cd^{II} (**5**), Mn^{II} (**6**), Fe^{II} (**7**), Zn^{II} (**8**), Ni^{II} (**9**)).

Table 1. Crystallographic data for compounds **1**-**4**.

Compound	**1**	**2**	**3**	**4**
Empirical formula	$C_5H_{27}AlN_2O_{18}S_2$	$C_{10}H_{54}Co_3N_4O_{36}S_4$	$C_{10}H_{54}Mg_3N_4O_{36}S_4$	$C_{10}H_{34}CuN_4O_{18}S_2$
Chemical formula	$(2ap)[Al(H_2O)_6]$-$(SO_4)_2{\cdot}4H_2O$	$(2ap)_2[Co(H_2O)_6]_3$-$(SO_4)_4{\cdot}2H_2O$	$(2ap)_2[Mg(H_2O)_6]_3$-$(SO_4)_4{\cdot}2H_2O$	$(2ap)_2[Cu(H_2O)_6]$-$(SO_4)_2{\cdot}4H_2O$
Space group	*P*-1	*P*-1	*P*-1	*P*-1
a (Å)	6.702(3)	6.681(3)	6.692(3)	7.116(3)
b (Å)	12.120(5)	11.818(5)	11.918(5)	8.211(5)
c (Å)	13.123(6)	14.234(6)	14.293(6)	12.562(6)
α (°)	72.69(4)	67.94(4)	67.82(4)	91.82(4)
β (°)	80.90(4)	81.63(4)	81.77(4)	104.62(4)
γ (°)	85.64(4)	85.04(4)	84.71(4)	114.58(4)
V ($Å^3$)	1004.4(8)	1029.80(6)	1043.70(8)	638.00(7)
Z	2	1	1	1

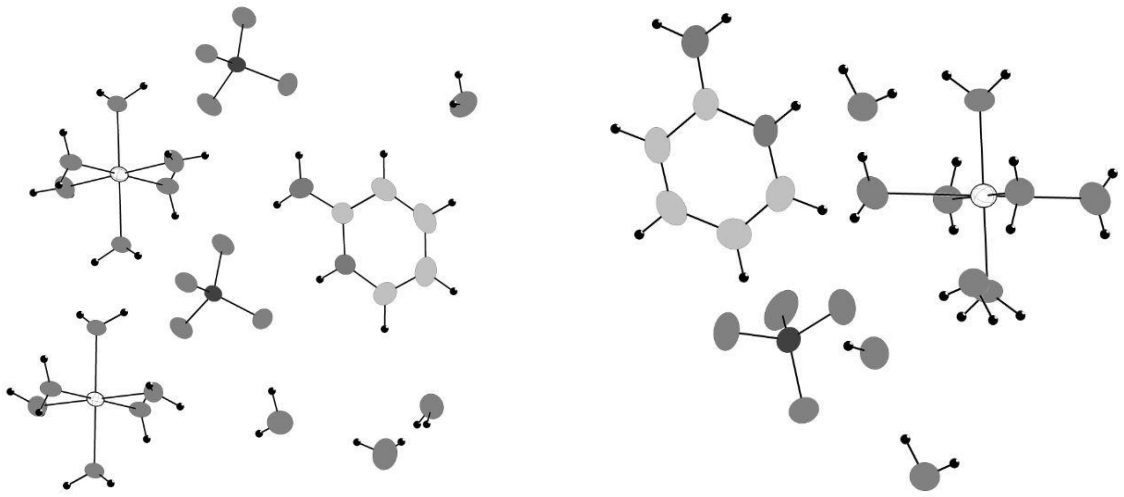


Fig. 1. The molecular entities of the complex **1** (at the left) and compound **4** (on the right). Displacement ellipsoids for non-H atoms are drawn at the 50% probability level. Colour key: Metal – white, sulfur – dark grey, oxygen – medium grey, nitrogen – medium grey, carbon – light grey, hydrogen – black.

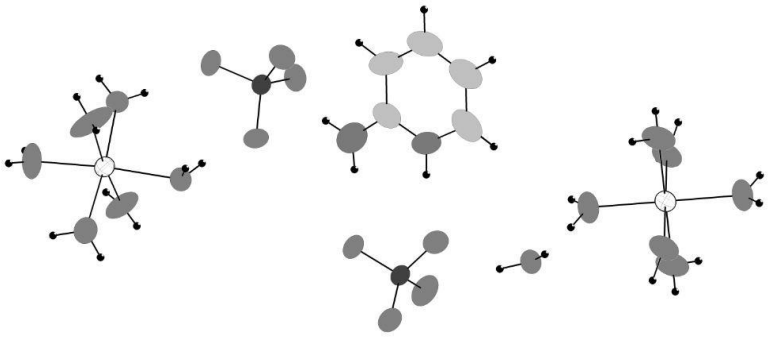


Fig. 2. The structural unit of the isostructural compounds **2** and **3**. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

Table 2. Crystallographic data for compounds **5-9**.

Compound	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
Empirical formula	$C_{10}H_{30}CdN_4O_{16}S_2$	$C_{10}H_{30}MnN_4O_{16}S_2$	$C_{10}H_{30}FeN_4O_{16}S_2$	$C_{10}H_{26}NiN_4O_{14}S_2$	$C_{10}H_{26}ZnN_4O_{14}S_2$
Chemical formula	$(2ap)_2[Cd(H_2O)_6]$-$(SO_4)_2{\cdot}2H_2O$	$(2ap)_2[Mn(H_2O)_6]$-$(SO_4)_2{\cdot}2H_2O$	$(2ap)_2[Fe(H_2O)_6]$-$(SO_4)_2{\cdot}2H_2O$	$(2ap)_2[Ni(H_2O)_6]$-$(SO_4)_2$	$(2ap)_2[Zn(H_2O)_6]$-$(SO_4)_2$
Space group	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	P-1	P-1
a (Å)	24.746(4)	24.786(4)	24.670(4)	7.040(3)	7.022(3)
b (Å)	6.675(4)	6.670(4)	6.626(4)	7.930(5)	7.913(5)
c (Å)	14.799(4)	14.708(4)	14.696(4)	11.369(6)	11.389(6)
α (°)	90.00	90.00	90.00	72.35(4)	72.21(4)
β (°)	102.82(3)	102.75(3)	102.61(3)	89.22(4)	89.12(4)
γ (°)	90.00	90.00	90.00	64.50(4)	64.74(4)
V (Å^3)	2383.60(16)	2371.63(16)	2344.30(16)	540.80(5)	540.10 (5)
Z	4	4	4	1	1

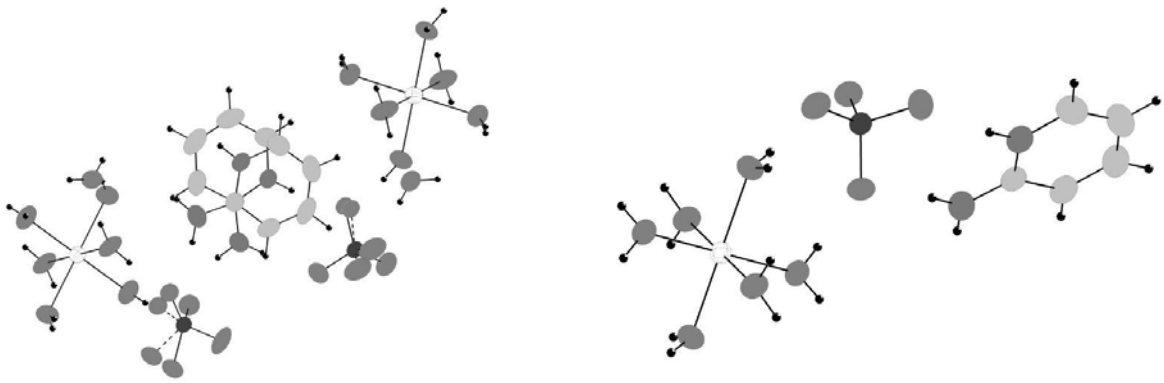


Fig. 3. The molecular structure of the complexes **5-7** (on the left) and compounds **8-9** (on the right). In the crystal structure of compounds **5-7** the Cd^{II} (Mn^{II}, Fe^{II}) atom lies on a special position. Dashed lines indicate the disordered atoms. Displacement ellipsoids for non-H atoms are drawn at the 50% probability level.

Literature

[1] M. Fleck, L. Bohaty & E. Tillmanns, *Solid State Sciences*, **6** (2004) 469.
[2] P. Szklarz, R. Jakubas, G. Bator, T. Lis, V. Kinzhybalo & J. Baran, *J. Phys. Chem. Solids*, **68** (2007) 2303.
[3] F. Hajlaoui, H. Naïli, S. Yahyaoui, M.M. Turnbull, T. Mhiria & T. Bataille, *Dalton Trans*, **40** (2011) 11613.

A-76

NOWE KOMPLEKSY MANGANOWO-LANTANOWE

Maria Sobocińska, Józef Utko

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

Magnesy molekularne (ang. SMMs – Single Molecule Magnets) poniżej pewnej temperatury blokowania posiadają dużą barierę energetyczną dla odwrócenia wektora namagnesowania, która powstaje na skutek kombinacji takich czynników, jak niezerowy spin stanu podstawowego oraz magnetyczna anizotropia molekuły [1]. Od momentu opisania w 1993 roku [2] właściwości magnetycznych pierwszego SMM o wzorze $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]\bullet 2CH_3COOH\bullet 4H_2O$ [3], badania nad molekularnym magnetyzmem były skupione głównie na wielordzeniowych klasterach metali bloku d, gdzie przeważającą ilość stanowią układy zawierające jony Mn^{3+}. Od momentu opublikowania w 2007 roku pierwszych monordzeniowych kompleksów lantanowców, wykazujących obecność magnetycznej pętli histerezy poniżej pewnej temperatury blokowania [4], skupiono się na próbach otrzymania związków zawierających zarówno jony metali z niesparowanymi elektronami na orbitalach 3*d*, jak i jony lantanowców ze względu na posiadanie przez nie dużej anizotropii magnetycznej jak i wysokiego spinu. Klastery manganowolantanowcowe przyciągają szczególną uwagę, ze względu na rolę jako odgrywają jony Mn^{3+} obecne w większości SMMs, więc oczekuje się, że kombinacja dwóch różnych wysokospinowych i magnetycznoanizotropowych jonów metali może doprowadzić do odkrycia nowych właściwości magnetycznych [5].

W celu otrzymania związku manganowo-lantanowego prowadzono na linii azotowo-próżniowej reakcję pomiędzy bezwodnym chlorkiem manganu(II) a metalicznym lantanem w mieszaninie rozpuszczalników: 2-metoksyetanol/tetrahydrofuran. Doprowadziła ona do otrzymania dwóch rodzajów kryształów (czerwone i bezbarwne bloki), które zostały poddane badaniom rentgenograficznym.

Związek **1** o wzorze $[La^{III}_4Mn^{II}_2O(CH_3OCH_2CH_2O)_8(CH_3OCH_2CH_2OH)_4Cl_6]$ krystalizuje w układzie trójskośnym w typie grup przestrzennych *P1*. Atomy metali w rdzeniu $[La^{III}_4Mn^{II}_2O_9Cl_6]^{8-}$ zajmują wierzchołki oktaedru i są mostkowane atomem tlenu μ_6-O. Jest to pierwszy tego typu układ, w którym tlen μ_6-O łączy cztery atomy lantanu i dwa atomy manganu.

Związek **2** o wzorze $La^{III}_4Mn^{III}_2(CH_3OCH_2CH_2O)_8(CH_3OCH_2CH_2OH)_4Cl_8(OH)_2$ krystalizuje w układzie trójskośnym, w typie grup przestrzennych *P*1. W rdzeniu $[La^{III}_4Mn^{III}_2O_{10}Cl_8]^{10-}$ atomy lantanu i manganu są mostkowane zarówno atomami tlenu μ_2-O i μ_3-O oraz chloru μ_2-Cl.

Literatura

[1] S. Gomez-Coca, E. Cremades, N. Aliaga-Alcalde, E. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc*., 2013, **135**, 7010.
[2] R. Sessoli, H. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 1804.
[3] T. Lis, *Acta Cryst*., 1980, **B36**, 2042.
[4] N. Ishikawa, *Polyhedron*, 2007, **26**, 2147.
[5] C. Papatriantafyllopoulou, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou*, Inorg. Chem.* 2011, **50**, 421

A-77

STRUKTURA NIEWSPÓŁMIERNIE MODULOWANEJ FAZY PRZEJŚCIOWEJ W HYBRYDOWYM, ORGANICZNO-NIEORGANICZNYM ZWIĄZKU $(C_3H_5NH_3)_2[SbCl_5]\cdot(C_3H_5NH_3)Cl$

Anna Gągor[1], Ryszard Jakubas[2]

[1]*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Okólna 2, 50-422 Wrocław*
[2]*Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

Połączenia hybrydowe, organiczno-nieorganiczne, mają coraz większe znaczenie w nowoczesnych technologiach, znajdując zastosowanie w optoelektronice, elektrooptyce, różnego typu sensorach oraz urządzeniach do magazynowania i przetwarzania informacji. Ich funkcjonalność wynika głównie z właściwości ferroicznych, które pozwalają zaliczać te związki do tzw. materiałów „inteligentnych". Wśród halogenoantymonianów(III) znanych jest wiele połączeń posiadających w strukturze zarówno kationy alifatyczne, jak i aromatyczne o zróżnicowanej budowie. Podstawowym elementem strukturalnym tych związków są oktaedry MX_6, które posiadają zdolność tworzenia różnych struktur polimerycznych. Ważną rolę w ich kształtowaniu odgrywa aktywność wolnej pary elektronowej zlokalizowanej na jonie Sb^{3+}. Jej zmiana wraz ze zmianą temperatury prowadzi często do deformacji podsieci anionowej i strukturalnych przemian fazowych, również do faz ferroicznych [1-2].

Kryształ $(C_3H_5NH_3)_2[SbCl_5]\cdot(C_3H_5NH_3)Cl$ zbudowany jest z izolowanych jednostek $[Sb_2Cl_{10}]^{4-}$, wolnych jonów Cl^- oraz kationów alliloamoniowych równoważących ładunek. Krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie *P*-1 [3]. W temperaturze 223 K przechodzi przemianę fazową do niewspółmiernie modulowanej fazy *P*-1(α,β,γ)0 opisanej wektorem modulacji $\boldsymbol{q}=0.063\boldsymbol{a}^*-0.426\boldsymbol{b}^*-0.460\boldsymbol{c}^*$. Dalsze chłodzenie prowadzi do przemiany fazowej typu lock-in i powstania nadstruktury opisanej wektorem $\boldsymbol{q}=0\boldsymbol{a}^*-0.5\boldsymbol{b}^*-0.5\boldsymbol{c}^*$ w T=118 K (macierz przejścia z komórki podstawowej 100 0-1/20 00-1/2). Modulacja niewspółmierna związana jest z porządkowaniem się kationów $C_3H_5NH_3^+$ oraz deformacją otoczenia jonów Sb^{3+}. Obsadzenie pozycji zajmowanych przez kationy oraz parametry położenia chloru i antymonu w strukturze modelowane są za pomocą funkcji harmonicznych. W temperaturze pokojowej dwie spośród trzech niezależnych cząsteczek $C_3H_5NH_3^+$ są nieuporządkowane, w 100 K nieporządek wykazują dwie spośród sześciu niezależnych cząsteczek. Dynamiczny nieporządek obserwowany w podsieci kationowej ulega częściowemu zamrożeniu w fazie niskotemperaturowej. Mechanizm przemian fazowych w tym związku był również badany metodą spektroskopii dielektrycznej i oscylacyjnej (IR) [4].

Literatura

[1] R. Jakubas, A. Piecha, A. Pietraszko and G. Bator, Phys. Rev.B: Condens. Matter Mater. Phys., 2005, 72, 104107.
[2] P. Szklarz, M. Gałązka, P. Zieliński and G. Bator, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 2006, 74, 184111.
[3] B. Zarychta, M. Bujak, J. Zaleski, Z. Naturforsch. 2007, 62b, 44.
[4] I. Płowaś, G. Bator, R. Jakubas and J. Baran, Vibrational Spectroscopy, 2012, 62, 121.

A-78

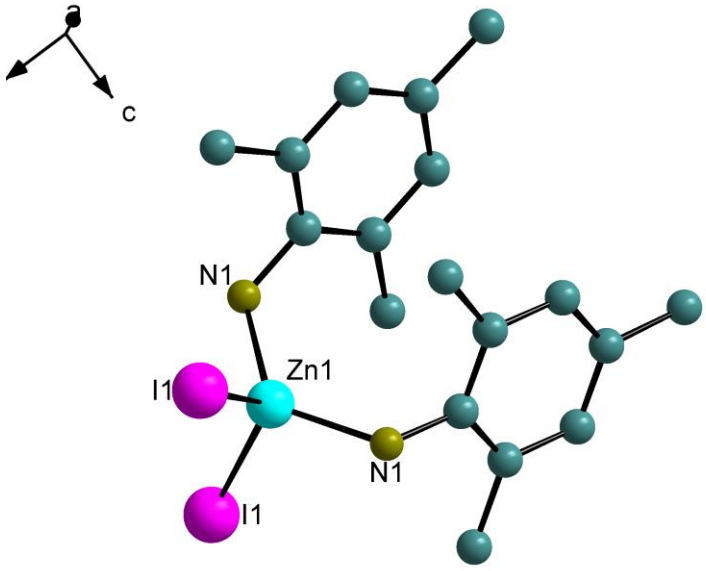
BADANIA STRUKTURALNE POŁĄCZEŃ TYPU $MX_Y(AMINA)_Z$ NA BAZIE PROSZKOWYCH DANYCH DYFRAKCYJNYCH

Marcin Oszajca, Anna Kmak i Wiesław Łasocha

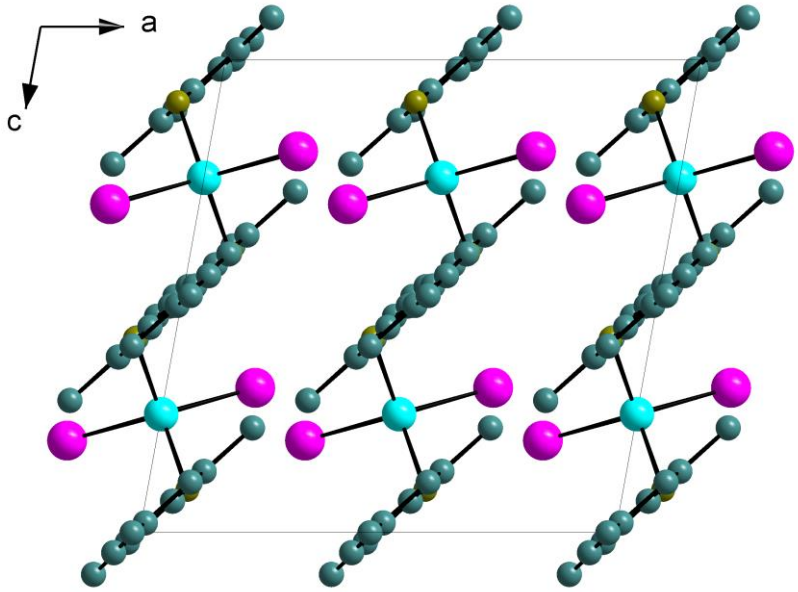
Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, R. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Związki typu $MX_Y(amina)_Z$ (M – Cd, Zn; X – fluorowce) znajdują się od pewnego czasu w kręgu zainteresowań naukowych naszego zespołu [1,2]. W zależności od doboru warunków reakcji, wyboru fluorowca oraz aminy determinuje się typ struktury otrzymywanej substancji krystalicznej. Związki tego typu charakteryzują się LK (liczbą koordynacyjną) centralnego atomu metalu przyjmującą najczęściej wartość 4 i rzadziej 6. Dobór aminy wpływa na wymiarowość sieci koordynacyjnych generowanych w badanych związkach (zazwyczaj 0, 1 lub 2D). W niniejszej prezentacji przedstawiamy wyniki analizy strukturalnej prowadzonej dla produktów serii przeprowadzonych syntez.

Eksperymenty dyfrakcyjne przeprowadzono z wykorzystaniem dyfraktometru proszkowego X'pert PRO MPD firmy PANalytical używając promieniowania miedziowego. Rys 1. prezentuje fragment struktury przedstawiciela badanej grupy, związku ZnI_2(2,4,6-trimetyloanilina)$_2$. Widoczne jest w przybliżeniu tetraedryczne rozmieszczenie atomów jodu oraz azotu wokół centralnego atomu cynku. Rys. 2. przedstawia przedstawia upakowanie w komórce elementarnej zaznaczając ułożenie cząsteczek aminy względem siebie sugerujące występowanie oddziaływań uwzględniających elektrony π z pierścieni aromatycznych.



Rys. 1. Fragment struktury ZnI_2(2,4,6-trimetyloanilina)$_2$ prezentujący otoczenie atomu cynku.



Rys. 2. Upakowanie struktury ZnI_2(2,4,6-trimetyloanilina)$_2$ w komórce elementarnej

Literatura

[1] A. Dobija, A. Rafalska-Łasocha, W. Łasocha, Powder Diffr. , **25** (2010) 359-367.
[2] P. Putaj, B. Gaweł, W. Łasocha, Powder Diffr. , **28** (2013) 207-211.
[3] M. Oszajca, P. Dulian, M. Kozieł, W. Łasocha, Prezentacja posterowa, 56 Konwersatorium Krystalograficzne (2014).

A-79

POLIMORFIZM IZOTAKTYCZNEGO POLIPROPYLENU W OBECNOŚCI NANOCZĄSTEK NIKLU I TLENKU NIKLU (II). CZĘŚĆ I: BADANIA STRUKTURALNE

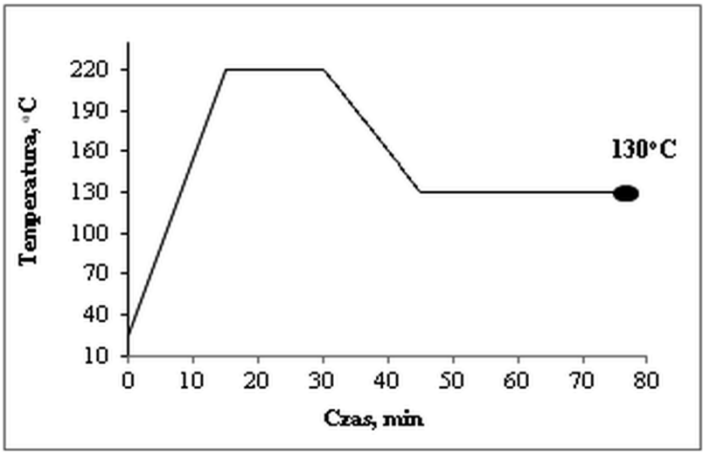
Daniel Hybiak[1], **Józef Garbarczyk**[1,2]

[1]*Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[2]*Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Gnieźnie im. Hipolita Cegielskiego, ul. Ks. Kard. Stefana Wyszyńskiego 38, 62-200 Gniezno*

1. Wprowadzenie

Niniejsza praca jest kontynuacją badań nad powstawaniem polimorficznej odmiany beta (β) izotaktycznego polipropylenu (**iPP**) w obecności nanocząstek metali i tlenków metali. Jako nanododatki stosowano nikiel oraz tlenek niklu (II). Celem pracy było sprawdzenie, jaki wpływ na tworzenie formy beta iPP ma obecność atomów tlenu w komórce elementarnej, oraz jakie znaczenie ma wartość masowego wskaźnika płynięcia (**MFI**) matrycy polipropylenowej?

Wskaźnik MFI jest zależny od średniej wagowej masy cząsteczkowej polimeru [1]. W badaniach analizowano nanokompozyty składające się z dwóch różnych rodzajów izotaktycznego polipropylenu (**iPP**), których masowe wskaźniki płynięcia (**MFI**) wynosiły odpowiednio 3,2g/10min (500J) oraz 12g/10min (500N). Do matryc polipropylenowych dodawano odpowiednio 0,1; 0,2; 0,4 i 0,6 oraz 0,8% wagowego nanocząstek niklu (**nNi**) lub tlenku niklu (II) (**nNiO**), dla drugiego napełniacza uzyskano dodatkowo kompozyt o zawartości 1% wag. Poszczególne kompozyty zostały otrzymane w procesie wytłaczania, a próbki do badań rekrystalizowano na stoliku grzewczym, w warunkach izotermicznych (130^{o}C) (Rys. 1). Wpływ różnych zawartości **nNi, nNiO** oraz wartości **MFI** polipropylenów na strukturę nadcząsteczkową był badany przy użyciu szerokokątowej dyfrakcji promieni rentgenowskich (**WAXS**). Przy zastosowaniu tej samej techniki był badany średni rozmiar krystalitów użytych napełniaczy.



Rys. 1. Schemat zmian termicznych podczas krystalizacji.

2. Szerokokątowa dyfrakcja promieni rentgenowskich (WAXS)

Pomiary krystalizowanych próbek wykonano w zakresie kąta 2θ = 10–30° stosując promieniowanie miedziowe (CuK_α = 1,5418 Å) i krok zliczania 0,04°/3s.

Poprzez zastosowanie metody **WAXS** można było zanalizować obecność oraz zawartość danej odmiany krystalicznej **iPP**. Natomiast, rozdział maksimów dyfrakcyjnych przeprowadzono wykorzystując system hybrydowy, składający się z funkcji **Gauss'a** i **Cauchy'a** przy użyciu programu **WAXFIT** [2].Następnie, po rozdzieleniu maksimów wyznaczono udział formy **β iPP** (parametr *k*) na podstawie wzoru zaproponowanego przez **Turner–Jones** i jej współpracowników [3] (1).

$$k = \frac{I_{\beta 1}}{I_{\beta 1} + I_{\alpha 1} + I_{\alpha 2} + I_{\alpha 3}} * 100\% \quad (1)$$

gdzie: **I** – to intensywność maksimów dyfrakcyjnych pochodzących od poszczególnych płaszczyzn sieciowych; odpowiednio $\mathbf{I_{\beta 1}}$ – (300) forma β; $\mathbf{I_{\alpha 1}}$ – (110) forma α; $\mathbf{I_{\alpha 2}}$ – (040) forma α; $\mathbf{I_{\alpha 3}}$ – (130) forma α.

Metodą **WAXS** analizowano również średnią wielkość krystalitów handlowego niklu ze wzoru **Scherrera** [4] (2).

$$D_{hkl} = \frac{K * \lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} * cos\Theta} \quad (2)$$

gdzie: $\mathbf{D_{hkl}}$ – to □rednia wielko□ź krystalitów w kierunku prostopad³ym do p³aszczyzny o wska□niku (hkl) (Å); **θ** – kąt Bragga (stopnie); **β1/2** – szerokość połówkowa refleksu (rad), **K** – to współczynnik kształtu w obliczeniach przyjęto wartość 0,9; **λ** – d³ugo□ź fali promieniowania (Å) (CuKα = 1,5418 Å).

Wnioski

1. Dyfrakcja promieni rentgenowskich zachodzi na płaszczyznach sieciowych **Ni**: (111), (200), (220) dla których wielkości obszarów krystalicznych wynoszą odpowiednio: 23,6; 24,3 oraz 27,8 nm, natomiast dla płaszczyzn sieciowych **NiO**: (111), (200), (220) rozmiary obszarów krystalicznych wynoszą odpowiednio: 10,1; 10,3 oraz 9,6 nm.
2. Nanocząstki niklu oraz tlenku niklu (II) indukują odmianę trygonalną izotaktycznego polipropylenu (β) jedynie w matrycy polimerowej o niskiej wartości wskaźnika **MFI**. Zawartość tej formy w obu typach napełniacza znajduje się w granicach 3%.
3. Zawartość formy beta nie zależy w istotnym stopniu od zawartości, oraz typu napełniacza.

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego 03/32/DSPB/0503/2015.

Literatura

[1] J. Kang, Z. Chen, J. Chen, F. Yang, G. Weng, Y.Cao, M. Xiang, Thermochim. Acta **599**, (2015), 42.
[2] M. Rabiej, S. Rabiej, Fibres Text. East. Eur. **13 (5)**, (2005), 75.
[3] A.Turner-Jones, J.M. Aizlewood, D.R. Beckett, Makromol. Chem. **75**, (1964), 134.
[4] D. Oleszak, A. Olszyna, Kompozyty (Composites) **4**, (2004), 11.

A-80

POLIMORFIZM IZOTAKTYCZNEGO POLIPROPYLENU W OBECNOŚCI NANOCZĄSTEK NIKLU I TLENKU NIKLU (II). CZĘŚĆ II: MODELOWANIE MOLEKULARNE

Daniel Hybiak[1], **Sylwia Chmielewska**[1], **Józef Garbarczyk**[1,2]

[1]*Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[2]*Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Gnieźnie im. Hipolita Cegielskiego, ul. Ks. Kard. Stefana Wyszyńskiego 38, 62-200 Gniezno*

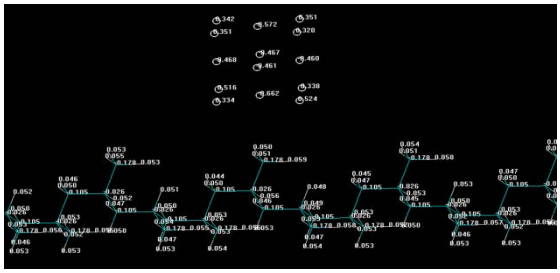
1. Wprowadzenie

Izotaktyczny polipropylen (**iPP**) występuje w 3 odmianach polimorficznych fazy krystalicznej: jednoskośnej **α**, trygonanalnej **β** i trójskośnej **γ**. Forma **β** jest szczególnie analizowana przez naukowców, ze względu na jej odmienne właściwości mechaniczne względem formy **α** [1]. Odmianę trygonalną najczęściej otrzymuje się przez dodawanie do stopionej matrycy polipropylenowej specyficznych związków niskocząsteczkowych, tak zwanych nukleantów. Ostatnie badania dowodzą, że do aktywnych nukleantów formy **β** należy srebro o rozmiarach nanometrycznych [1].

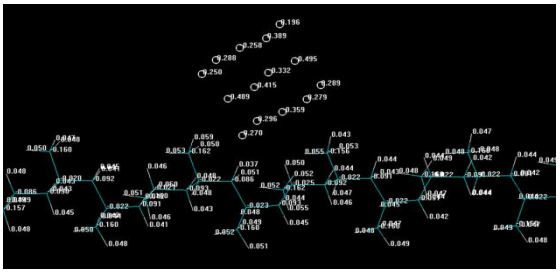
Niniejsza praca jest kontynuacją badań nad epitaksjalnym mechanizmem powstawania formy **β iPP** na powierzchniach nanocząstek metalicznych. Epitaksją nazywa się proces prawidłowego wzrastania kryształów różnych związków chemicznych na danym nośniku oznacza to, iż budowa kryształu podłoża determinuje strukturę substancji na niej wzrastającej [2]. Celem prezentowanej pracy było sprawdzenie możliwości oddziaływania atomów powierzchniowych nanododatku z łańcuchem polimeru.

2. Modelowanie molekularne

Łańcuch **iPP** składający się 14 merów oraz komórkę elementarną **Ni** lub **NiO**, zostały zbudowane przy pomocy programu **HyperChem** [3]. Następnie wykonano blokadę atomów danego napełniacza, w celu utrzymania odpowiedniej aranżacji atomów zgodną z grupą przestrzenną (**Fm3m**). Układ makrołańcucha **iPP** z komórką elementarną danego napełniacza optymalizowano stosując pole siłowe **MM+** w próżni. Natomiast, ładunki cząstkowe dla układów przed i po optymalizacji geometrycznej obliczono za pomocą programu **Gaussian 09** [4], wykorzystując potencjał hybrydowy **BLYP/3-21G** [5,6], który dobrze opisuje systemy metaloorganiczne oraz obniża koszty czasowe obliczeń.

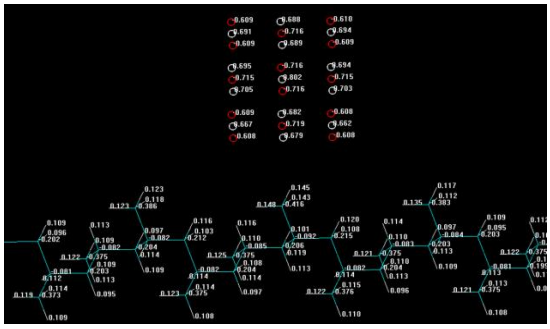


Rys. 1. Ładunki cząstkowe fragmentu układu



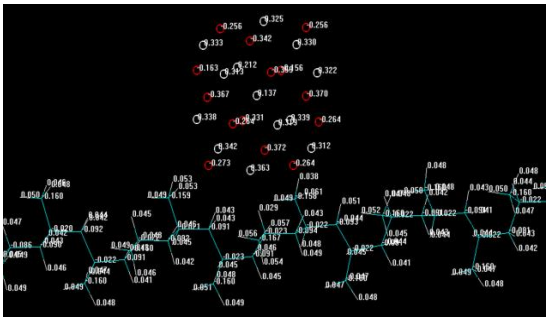
Rys. 2. Ładunki cząstkowe fragmentu układu

iPP/Ni przed optymalizacją geometryczną.



Rys. 3. Ładunki cząstkowe fragmentu układu iPP/NiO przed optymalizacją geometryczną.

iPP/Ni po optymalizacji geometrycznej.



Rys. 4. Ładunki cząstkowe fragmentu układu iPP/NiO po optymalizacji geometrycznej.

Wnioski

1. Obliczone ujemne ładunki cząstkowe na atomach niklu umiejscowionych na ścianach komórki elementarnej wskazują na możliwość słabych wiązań wodorowych pomiędzy atomami **Ni** i wodorami z grup metylowych łańcucha **iPP**. Natomiast w przypadku tlenku niklu (II) dominujące jest oddziaływanie z atomami tlenu.
2. Porównanie rezultatów modelowania z wynikami doświadczalnymi prezentowanymi w poprzednich pracach [1,7] wskazuje, że oddziaływanie pomiędzy powierzchnią kryształów **Ni**, a także **NiO** i łańcuchem **iPP** nie jest warunkiem wystarczającym dla wyjaśnienia powstawania odmiany strukturalnej **β iPP**.
3. Powyższe obserwacje wskazują, iż należy rozważyć inny czynnik, którym może być różnica pomiędzy ciepłami właściwymi napełniacza (**Ni** 0,439 J/g*K; **NiO** 0,593 J/g*K) i matrycy **iPP** (2 J/g*K). Duże różnice w wartościach $\mathbf{C_{pNi}}$-$\mathbf{C_{piPP}}$ i $\mathbf{C_{pNiO}}$-$\mathbf{C_{piPP}}$ mogą być przyczyną gradientu temperatury na granicy: krystalizującego polimeru, a powierzchni nanododatku. Analiza tego problemu będzie przedmiotem naszych dalszych badań.

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego 03/32/DSPB/0503/2015. Obliczenia wykonano w Poznańskim Centrum Superkomputerowo – Sieciowym. Numer projektu 179. Temat projektu: Analiza aranżacji molekuł w krysztale.

Literatura

[1] D. Hybiak, J. Garbarczyk, Polimery **59,** nr 7–8, (2014), 585
[2] J. Garbarczyk, S. Borysiak, Polimery **49,** nr 7–8, (2004), 541.
[3] Hyperchem Professional 8, Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA.
[4] M. J. Frisch, et al., Gaussian 09, revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2010.
[5] A. D. Becke, Phys. Rev. **38** (1988) 3098.
[6] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B **37** (1988) 785.
[7] D. Hybiak, S. Chmielewska, J. Garbarczyk, *Nanocząstki cynku jako modyfikatory struktury nadcząsteczkowej izotaktycznego polipropylenu,*56 Konwersatorium Krystalograficzne Wrocław, 26-28 VI 2014.

A-81

CARBAMIDE AND ITS DERIVATIVE FROM AQUEOUS SOLUTION

Hanna Tomkowiak, Kinga Ostrowska, Andrzej Katrusiak

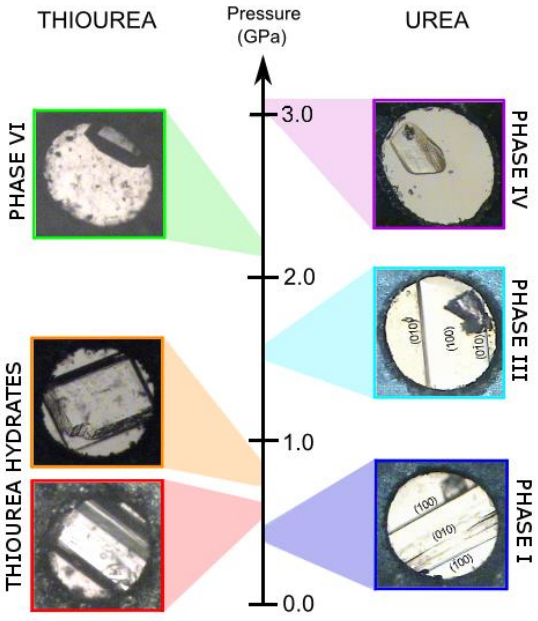
Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry,
Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-649 Poznań, Poland,
hannat@amu.edu.pl

Carbamide (urea) and its derivative – thiourea are two of the most common chemical compounds, widely used in chemical practice and industry, mainly for the production of fertilizers, but also pharmaceuticals, insecticides, dyes, plant protection agents, pesticides, corrosion inhibitors, fungicides and as a component explosives.

The single crystals of both compounds have been *in situ* grown from aqueous solution in a diamond-anvil cell [1]. Their structure have been determined by X-ray diffraction.

For urea, three pressure-induced phases: I, III and IV have been reported with increasing pressure at room temperature and no hydrates have been obtained of urea crystallized at high pressure of aqueous solution [2].

For thiourea, it is possible to obtain two different kind of hydration. At 0.55 GPa thiourea crystallizes as monohydrate $(NH_2)_2CS{\cdot}H_2O$ and above 0.70 GPa another hydrate, $3(NH_2)_2CS{\cdot}2H_2O$, is formed [3].



References

[1] Merrill L.; Bassett W. A. *Rev. Sci. Instrum.* **45** (1974) 290-294.
[2] Olejniczak, A.; Ostrowska, K.; Katrusiak, A. J. Phys. Chem. C **113** (2009) 15761-15767.
[3] Tomkowiak H., Olejniczak A., Katrusiak A. *Cryst. Growth Des.* **13** (2013) 121-125.

A-82

THE INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN MODEL PYRROLE DIMER SYSTEMS

Tomasz Sierański

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

Non-covalent interactions (NCI) involving heteroatomic aromatic ring systems have recently received great attention. Such rings are present in numerous biological structures and serve as building blocks for anchoring substituents in defined positions. They are also a key component in many known molecules used as drugs. Due to their distinctive electronic properties they are involved in different interaction patterns that include π-stacking and hydrogen bonds. Nevertheless, comparing to benzene-benzene ring systems in case of which a wide range of computational and experimental methods have been applied, [1,2] the studies of NCI in aromatic heterocyclic ring systems are far less numerous. It might seem to be unexpected since various heterocyclic rings based compounds, especially those containing an N-heterocyclic ring, are ubiquitous in a great number of biochemical processes.

For that reason, as the main focus of this study, the extensive analysis (the analysis covered of intermolecular interaction energies of approx. 8000 systems) of potential energy surfaces (PES) of model pyrrole-pyrrole dimers was chosen. The pyrrole molecule was selected due to the presence of pyrrole rings in a variety of biological systems.[3-4] Pyrrole, a heteroatomic planar and electron rich system, serves as an useful recognition element in numerous biological contexts where it is engaged in creation of many sorts of NCI, including hydrogen bonds and π-stacking [5]. Pyrrole-containing molecules include naturally produced compounds such as chlorophyll, chlorins, porphyrinogens and vitamin B12 [6-7]. Pyrrole is also essential in the production of various chemicals, used as a building-block.

Considering many systems of which the interaction energies were to be calculated a DFT method has been selected. As a suitable DFT functional B97-D3 was used [8].

The PES analysis enables better understanding of NCI phenomenon and in a consequence molecules behaviour in real systems (e.g. predicting the packing patterns in crystal engineering processes).

Literatura

[1] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.,* **124** (2002) 10887.
[2] P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Am. Chem. Soc.,* **116** (1994) 3500.
[3] S. F. Wang, C. L. Guo, K. K. Cui, Y. T. Zhu, J. X. Ding, X. Y. Zou, Y. H. Li, *Ultrason. Sonochem.,* **26** (2015) 81–86.
[4] V. Bhardwaj, D. Gumber, V. Abbot, S. Dhiman, P. Sharma, *RSC Adv.,* **5** (2015) 15233.
[5] E. E. Weinert, C. M. Phillips-Piroγ, M. A. Marletta, *J. Inorg. Biochem.,* **127** (2013), 127, 7.
[6] K. o Proinsias, M. Giedyk, D. Gryko, *Chem. Soc. Rev.,* **42** (2013) 6605.
[7] A. A. Ryan, M. O. Senge, *Photochem. Photobiol. Sci.,* **24** (2015) 638.
[8] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comp. Chem.,* **32** (2011) 1456.

A-83

SHORTEST INTERMOLECULAR CONTACT AS STRUCTURE VALIDATION METHOD

Michał Kaźmierczak, Andrzej Katrusiak

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

Intermolecular contacts have fundamental impact on aggregation process in crystal structures [1]. Molecules interact by specific types of interactions and distances between two molecules are limited by the contact length. Recently, survey of all crystal structures deposited in CSD [2] have revealed *loose* phase of crystal structures, which are structures without van der Waals contacts [3] and bimodal distribution of shortest intermolecular contacts in all deposits [4].

Structural model characterized by shortest distance between van der Waals spheres (contact parameter δ) longer than recorded in most *loose* structure of bis(trichlorosilyl)acetylene (δ=0.256 Å REFCODE: WILWUJ)[5] should be carefully reconsidered. Also structure with shortest contact characterized by parameter δ smaller than 0 Å can be validate. Strictly Gaussian-like distributions of δ parameters for most popular contacts (Table 1) shown most possible value of intermolecular distances, confidence intervals, and can indicate most unlikely contacts.

Table 1. Selected Gaussian-function parameters fitted to δ-distribution of most popular contacts.

contact	$\bar{\delta}$ [Å]	σ [Å]	contact	$\bar{\delta}$ [Å]	σ [Å]
H···H	-0.2862	0.114	CH···Br	-0.2642	0.1041
CH···O	-0.3331	0.1083	NH···Br	-0.6759	0.1367
NH···O	-0.8135	0.1395	OH···Br	-0.7334	0.0993
OH···O	-0.9535	0.1146	CH···I	-0.2262	0.1021
CH···N	-0.2895	0.1011	NH···I	-0.4981	0.1317
NH···N	-0.7133	0.1419	OH···I	-0.6181	0.0615
OH···N	-0.9166	0.118	CH···S	-0.2588	0.0969
C···H	-0.2594	0.0927	NH···S	-0.5739	0.1095
CH···F	-0.3414	0.1103	OH···S	-0.6975	0.0967
NH···F	-0.6287	0.2019	S···S	-0.2521	0.102
OH···F	-0.8861	0.1913	F···F	-0.1756	0.1058
CH···Cl	-0.2867	0.1052	Cl···Cl	-0.1461	0.1179
NH···Cl	-0.7264	0.1628	Br···Br	-0.1886	0.1290
OH···Cl	-0.7981	0.111			

$\bar{\delta}$ mean value, σ standard deviation

Literatura

[1] Desiraju, G., Steiner, T., **2001**. The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology. OUP/International Union of Crystallography | International Union of Crystallography Monographs on Crystallography 9.
[2] Allen, F. H. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, 58, 380-388.
[3] Kaźmierczak, M. and Katrusiak, A. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117 (3), 1441–1446.
[4] Kaźmierczak, M. and Katrusiak, A *Crystal Growth & Design* **2014**, 14, 2223-2229.
[5] Rudinger, C.; Beruda, H.; Schmidbaur, H. *Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1994**, *49*, 1348-1360.

A-84

EKSPERYMENTY WYSOKOCIŚNIENIOWE W MEMBRANOWEJ KOMORZE DIAMENTOWEJ

Kacper Rajewski, Hanna Tomkowiak, Michał Andrzejewski, Andrzej Katrusiak

Zakład Chemii Materiałów, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań, hannat@amu.edu.pl

Komora wysokociśnieniowa z kowadełkami diamentowymi (diamond-anvil cell, DAC) to proste urządzenie pozwalające badać materiały w ekstremalnie wysokim ciśnieniu. Ze względu na niewielki rozmiar, najczęściej stosowana w laboratorium jest zmodyfikowana komora Merrilla-Bassetta [1,2]. W komorze tej zwiększanie ciśnienia następuje manualnie poprzez skręcanie śrub. Pełną kontrolę regulacji ciśnienia podczas eksperymentu zapewnia komora membranowa, w której gaz napiera na membranę i generuje w ten sposób ciśnienie wewnątrz komory.

Komora membranowa jest idealnym narzędziem do badań spektroskopowych, a także strukturalnych przy użyciu promieniowania synchrotronowego. Dodatkowo, brak konieczności manipulowania przy śrubach pozwala na umieszczenie komory pod mikroskopem optycznym i obserwowanie zmian zachodzących w krysztale. Ciśnienie oprócz indukowania przemiany fazowej może wywołać inne efekty w strukturze kryształu. Istnieje wiele przykładów kiedy ciśnienie znacząco zmienia geometrię czy upakowanie kryształu. Zmiany takie związane są z właściwościami fizycznymi i mogą skutkować występowaniem efektów takich jak: ujemna ściśliwość, piezochromizm czy amorfizacja [4,5]. Komora membranowa jest niezwykle wygodnym narzędziem do obserwowania zmian w krysztale, dlatego jest idealnym rozwiązaniem do wstępnych badań ciśnieniowych.

Rys. 1. Wysokociśnieniowa komora membranowa i układ regulacji ciśnienia.

Literatura

[1] L. Merrill, W.A. Bassett, *Rev. Sci. Instrum*., **45**, (1974), 290-294.
[2] A. Katrusiak, *Acta Cryst.*, **A64** (2008) 135-148.
[3] E.L. Harty, A.R. Ha, M.R. Warren, A.L. Thompson, D.R. Allan, A.L. Goodwin, N.P. Funnell, *Chem. Commun*., przyjęte do druku (2015).
[4] P.J Tidey, H.L.S. Wong., M. Schroder, A.J. Blake, *Coord. Chem. Rev*., **277-278**, (2014), 187-207.
[5] W. Cai, A. Katrusiak, *Nature Commun*., **5**, (2014), 4337

A-85

RENTGENOWSKA ANALIZA FAZOWA KOMPOZYTÓW PVA/CNT

Patrycja Zygoń, Monika Gwoździk, Zygmunt Nitkiewicz

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Instytut Inżynierii Materiałowej, Al. Armii Krajowej19, 42-201 Częstochowa

Nanorurki węglowe (CNT) ze względu na wysokie własności wytrzymałościowe (wytrzymałość na rozciąganie do 500 GPa) oraz niską gęstość są atrakcyjnym materiałem wzmacniającym do polimerów, materiałów ceramicznych i metali. Nanorurki węglowe dodane do polimerów znacząco wpływają na zmianę własności fizycznych materiału, nawet ich niewielka ilość nadaje cechy polimeru przewodzącego. Do materiałów kompozytowych zbrojonych nanorurkami węglowymi stosowane są różne matryce polimerowe w tym termoplastyczne, żywice termoutwardzalne, polimery ciekłokrystaliczne, polimery rozpuszczalne w wodzie, polimery sprzężone i wiele innych.

W pracy zostały przedstawione wyniki badań rentgenograficznych kompozytów polimerowo-węglowych oraz sposób ich wytwarzania. Kompozyty zostały wytworzone metodą rozpuszczalnikową za pomocą mieszania w roztworze. Wytworzono kompozyty zawierające 20% i 50% CNT oraz kompozyt mieszany 50%/20%/50% CNT. Osnowę kompozytów stanowił alkohol poliwinylowy (PVA) wraz z dodatkiem dyspersji akrylanowej.

Rentgenowską analizę fazową przeprowadzono na dyfraktometrze rentgenowskim SEIFFERT 3003T/T za pomocą lampy kobaltowej o długości fali λ=0,17902 nm. Wykonano badania rentgenowskie obejmujące pomiary w symetrycznej geometrii Bragga-Brentano (XRD) w zakresie kątów 15 – 120° z krokiem kątowym 0,1° i czasem ekspozycji 3 sekundy. W identyfikacji faz wykorzystano program komputerowy i bazę danych krystalograficznych DHN/PDS.

Na uzyskanych dyfraktogramach rentgenograficznych widoczne są charakterrystyczne piki pochodzące od węgla i od grafitu. Pik charakterystyczny dla osnowy (PVA) pochodzi od węgla z łańcucha węglowodorowego, który jest typowy dla polimerów. Im większa zawartości nanorurek węglowych w kompozycie tym intensywność pików jest większa.

Literatura

[1] P. Zygoń, M. Gwoździk, J. Peszke, Z. Nitkiewicz, A. Jakubas, *Przegląd Elektrotechniczny*, Nr 12, R. 80, (2014) 296-298
[2] N. G. Sahoo, S. Rana, J. W. Cho, L. Li, S. H. Chan, *Progress in Polymer Science* 35 (2010) 837-867
[3] P. Zygoń, M. Gwoździk, J. Peszke, Z. Nitkiewicz, *Archives of Metallurgy and Materials*, Vol. 60, Is. 1 (2015) 193-198
[4] C.F. Deng, D.Z. Wang, X.X. Zhang, A.B. Li. *Materials Science and Engineering.* A 444 (2007) 138–145
[5] P. Zygoń, J. Peszke, M. Gwoździk, Z. Nitkiewicz, M. Malik, *Archives of Metallurgy and Materials*, Vol. 59, Is. 2 (2014) 675-679

A-86

ANALIZA OSADÓW POWSTAŁYCH NA STALI 11CrMo9-10 W WYNIKU WSPÓŁSPALANIA BIOMASY Z WĘGLEM

Michał Opydo

Politechnika Częstochowska,
Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów,
Instytut Inżynierii Materiałowej, Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

Rozwój gospodarczy powoduje wzrost zapotrzebowania na energię, co jest szczególnie obserwowane w krajach rozwijających się. Tendencje te wpisują się w program modernizacji energetyki realizowany przez wszystkie znaczące grupy energetyczne operujące na terytorium Polski. Jest to ważne, gdyż na terenie kraju funkcjonują jednostki, które powstały jeszcze w latach 60, XX wieku. Zastępowanie nowymi blokami energetycznymi jednostek przestarzałych jest konieczne, ponieważ remont generalny wyeksploatowanych bloków często jest nieefektywny w odniesieniu do poniesionych kosztów. Co więcej, nowe konstrukcje posiadają większą sprawność emitując jednocześnie do atmosfery zdecydowanie mniej zanieczyszczeń – CO_2, NO_x, SO_2 oraz pyłów. Optymalnym w związku z powyższym jest rozwój kotłów fluidalnych, które mogą być zasilanie różnymi rodzajami paliw, a ich spalanie odbywa się w niższej temperaturze niż w przypadku np. kotłów pyłowych [1 ÷ 3].

W Polsce popularne jest współspalanie w technologii fluidalnej mieszaniny węgla i biomasy. Paliwa te różnią się od siebie m. in. składem chemicznym czy zawartością wilgoci, co podczas eksploatacji przekłada się na powstawanie na elementach kotła niskotopliwych osadów. Ich obecność pogarsza wymianę ciepła, co może prowadzić do lokalnych zaburzeń wymiany ciepła, a w konsekwencji awarii. W związku z tym konieczny jest stały monitoring procesu spalania w tym analiza osadów powstających na stalowych elementach konstrukcyjnych kotła [4, 5].

W niniejszej pracy zbadano wpływ współspalania biomasy w postaci pelletu słonecznika (20%) z węglem (80%) na charakter osadów powstałych na powierzchni stali 11CrMo9-10. W celu określenia składu fazowego osadów przeprowadzono rentgenowską analizę jakościową przy pomocy dyfraktometru Seifert 3003 T-T. Podczas badania użyto lampy kobaltowej o długości fali λ=0,17902 nm. Badanie przeprowadzono w zakresie kątów dyfrakcji 20 ÷ 80º.

Analiza jakościowa wykazała, że w osadach znajdowały się tlenki żelaza oraz związki złożone zawierające w składzie wapń, glin, krzem oraz magnez.

Literatura

[1] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, *An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification*, Fuel, t. 105 (2013) 40.
[2] A. Smolarz, *Diagnostyka procesów spalania paliw gazowych, pyłu węglowego oraz mieszaniny pyłu węglowego i biomasy z wykorzystaniem metod optycznych*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin (2013).
[3] J. Niesler, *Rozwój palenisk fluidalnych w energetyce*, Piece Przemysłowe & Kotły, 11-12 (2011) 33.
[4] M. Opydo, R. Włodarczyk, A. Dudek, *Analiza wpływu współspalania biomasy na stan powierzchniowy stali kotłowej K18*, Hutnik-Wiadomości Hutnicze, t. 79, 12 (2012) 936.
[5] B. Igliński, R. Buczkowski, M. Cichosz, *Technologie bioenergetyczne*, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń (2009).

A-87

BADANIA NIESKLASYFIKOWANYCH CHONDRYTÓW OMAŃSKICH ZE ZBIORÓW MUZEUM GEOLOGICZNEGO WNG UŁ

Joanna Bojarska[a], Marcin Krystek[b], Waldemar Maniukiewicz[a]

[a]Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź,
[b] Pracownia Geologii, Wydział Nauk Geograficznych, Narutowicza 88, 90-139, Łódź,

Meteoryty stanowiące swego rodzaju „gwiazdki z Nieba", pochodzące w wielu przypadkach z okresu formowania się Układu Słonecznego, najczęściej różniące się od typowych skał ziemskich, a także zawierające minerały nie występujące na Ziemi stanowią interesujące obiekty badań. Cechą charakterystyczną badań meteorytów jest ich indywidualny charakter związany z unikalnością samego materiału, a także procesów które wpłynęły na jego obecną postać: procesy kosmogeniczne, które przyczyniły się do powstania ciała macierzystego, procesy metamorficzne związane z „przybyciem" meteorytu na Ziemię, a także procesy wietrzeniowe zachodzące już na powierzchni Ziemi. Meteoryty jeszcze do niedawna były trudno osiągalne. W ciągu ostatnich lat, dzięki m.in otwarciu granic oraz wykorzystaniu Internetu sytuacja się zmieniła. Największa ilość znajdywanych meteorytów pochodzi z Afryki m.in. dzięki specyficznym warunkom przyrodniczym ułatwiającym ich poszukiwania. W roku 2014 Muzeum Geologiczne WNG UŁ nabyło do kolekcji kilka nowych meteorytów, a wśród nich niesklasyfikowane „świeże" meteoryty pochodzące z Omanu.

Celem pracy były badania petrograficzne oraz identyfikacja składu pierwiastkowego i mineralnego pięciu omańskich meteorytów znalezionych w 2014r. Meteoryty stanowią oddzielne znaleziska i pochodzą z trzech regionów: Ramlat as Sahmah (meteoryt D11, TKW[1] 174g), Dhofar (meteoryty D20, TKW 234g; D22, TKW 307g; D23, TKW 171g), Jidat al. Harasis (meteoryt D32, 3 fragmenty, TKW 226g) położonych na rozciągłości ok. 300km. Wyniki pomiarów gęstości, wykonane metodą hydrostatyczną oraz analiz cech teksturalnych wykonane w płytkach cienkich metodą mikroskopii polaryzacyjnej w świetle przechodzącym zestawiono w tabeli 1.

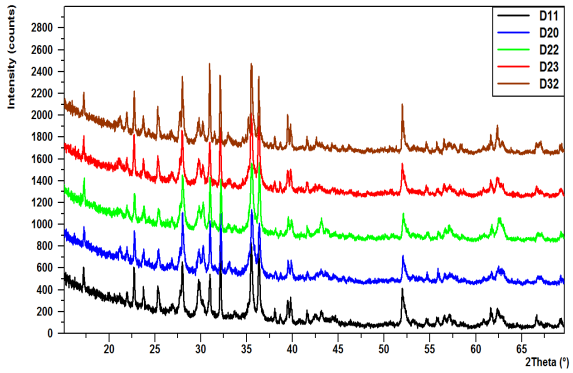
Tabela 1. Cechy teksturalne meteorytów.

Meteoryt	Gęstość pozorna [g/cm^3]	Skład objętościowy [%]			Rozmiary chondr [mm]	
		chondry	Matriks	składniki nieprzezroczyste	wielkość średnia	wartość modalna
D11	3,37	64,1	23,1	12,8	0,57	0,2-0,4
D20	3,44	55,1	32,8	12,1	0,52	0,2-0,4
D22	3,49	64,1	21,7	14,2	0,49	0,4-0,6
D23	3,26	60,3	29,2	10,5	0,71	0,2-0,4
D32	3,37	71,2	18,2	10,6	0,66	0,4-0,6

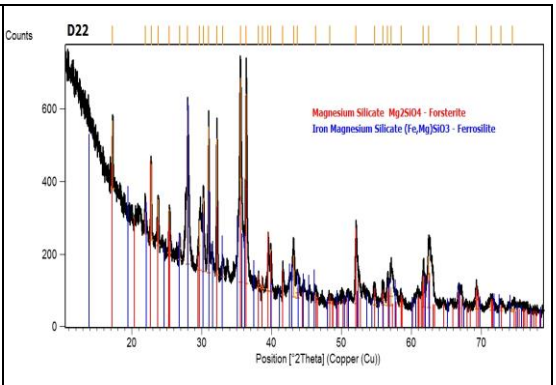
Odpowiednio przygotowany materiał poddano również analizie składu fazowego metodą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (XRD) oraz oznaczeniu składu

[1] Całkowita masa meteorytu.

pierwiastkowego metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF). Analiza XRD wykazała, że wszystkie próbki mają podobny skład chemiczny (Rys. 1). Wyznaczenie składu fazowego polegało na porównaniu eksperymentalnych danych dyfrakcyjnych z bazą wzorców proszkowych ICDD PDF-22 (ver. 2009). Głównymi składnikami mineralnymi badanych próbek są krzemiany: forsteryt - $(Mg,Fe)_2SiO_4$ – minerał z grupy oliwinów oraz ferrosilit - $(Fe,Mg)_2Si_2O_6$ – minerał z grupy piroksenów (Rys. 2).



Rys. 1. Porównanie dyfraktogramów badanych próbek



Rys. 2 Analiza składu fazowego próbki D22

Dzięki uprzejmość Pani mgr inż. Haliny Młodeckiej z Muzeum Archeologicznego i Etnograficznego w Łodzi wykonano analizy składu chemicznego na spektrometrze rentgenowskim fluorescencyjnym z dyspersją energii (EDXRF) MiniPal 2 firmy PANalytical. Wyniki analiz składu chemicznego przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki analiz XRF składu chemicznego badanych meteorytów.

Meteoryt	Skład pierwiastkowy [% obj.]															
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	K	Cr	Mn	Ti	Fe	Co	Ni	Ir
D11	4,00	7,60	2,20	15,00	0,20	1,60	1,20	1,96	0,00	0,09	0,75	0,65	60,58	0,77	3,00	0,40
D20	4,00	11,00	2,40	15,90	0,00	1,10	0,00	1,40	0,00	0,06	0,56	0,54	59,14	0,70	3,20	0,00
D22	3,00	12,00	2,20	17,10	0,00	1,20	0,00	1,80	0,00	0,09	0,67	0,60	57,47	0,77	2,90	0,20
D23	4,00	14,00	3,10	22,00	0,00	0,52	0,00	2,17	0,00	0,10	0,72	0,58	49,40	0,61	2,60	0,20
D32	3,00	4,10	1,60	11,00	0,20	1,70	1,70	1,70	0,00	0,10	0,55	0,58	69,42	0,85	3,40	0,10
DaG 477[a]	5,00	8,50	3,20	19,70	0,20	1,60	4,36	2,54	0,23	0,57	0,82	0,20	51,10	0,67	0,91	0,40
NWA 4560[b]	5,30	9,30	2,50	17,50	0,20	1,95	4,12	2,54	0,14	0,95	0,70	0,10	52,82	0,58	1,20	0,10
Sahara 02500[c]	5,00	8,60	2,30	17,50	0,10	1,90	3,62	2,44	0,14	0,69	0,72	0,12	53,97	0,70	1,90	0,30

Dodatkowe wyniki analiz innych chondrytów do porównań: [a] Libia, chondryt L6; [b] Maroko, Erfoud, chondryt LL3,2; Sahara, chondryt L3

A-88

MEAN ATOMIC NUMBER OF CHELYABINSK, SOŁTMANY AND PUŁTUSK METEORITES

Marian Szurgot

Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej,
Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl

Knowledge of mean atomic weight and mean atomic number is important to characterize extraterrestrial minerals and rocks, planets, moons, and asteroids [1-3].

Chelyabinsk, Sołtmany and Pułtusk meteorites belong to ordinary chondrites. Mineralogy, petrology and selected physical properties of Chelyabinsk chondrite (LL 5, S4, W0) have been studied since its fall on February 15th, 2013 [4-7]. Sołtmany chondrite (L6, S2, W0) fell on April 30th, 2011 in Poland [8-10]. Pułtusk meteorite is a brecciated H4-5 (S3) chondrite containing CM microxenolits [11], which fell on January 30, 1868 also in Poland. Mean atomic weight *Amean* of each of these meteorites has been recently determined [3,12,13]. The aim of the paper was to determine and analyze mean atomic number *Zmean* of Chelyabinsk, Sołtmany and Pułtusk chondrites. Literature data on mean bulk elemental and oxide composition of the meteorites have been used to calculate mean atomic number [6,9,14].

To determine mean atomic number *Zmean* values the following relationship was used:

$$Zmean = \sum wi \,/\, \sum(wi/Zi), \quad (1)$$

where *wi* (wt%) is the mass fraction of i*th* element and i*th* oxide, *Zi* is the atomic number of i*th* element and of i*th* oxide.

It was established that Sołtmany's mean atomic number *Zmean* = 11.855, Pułtusk's *Zmean* = 12.335, and Chelyabinsk's *Zmean* = 11.606. Light lithology of Chelyabinsk *Zmean* = 11.582, and dark lithology *Zmean = 11,656*. *Zmean* values follow the inequality"

$$ZmeanChelyabinsk < ZmeanSołtmany < ZmeanPułtusk. \quad (2)$$

This means that metal content in the chondrite affects its *Zmean* value. The higher abundance of kamacite and taenite in the chondrite the higher its *Zmean* value is.

Relationship between mean atomic number *Zmean* and atomic ratio *Fe/Si* of the ordinary chondrites has been established. It is given by the equation:

$$Zmean = (2{,}69 \pm 0.59)\cdot Fe/Si + (10.19 \pm 0.39), \quad (3)$$

for which $R^2 = 0.977$, and RMSE = 0.11. The equation enables one to predict *Zmean* values for ordinary chondrites by *Fe/Si* ratio.

It was also established that *Amean* to *Zmean* ratio is nearly the same for the three chondrites. For Chelyabinsk we have *Amean/Zmean* = 2.027, for Sołtmany *Amean/Zmean* = 2.022, and for Pułtusk *Amean/Zmean* = 2.030. Arithmetic mean for the three chondrites is *Amean/Zmean* = 2.026 ± 0.004. This means that for OC chondrites:

$$Zmean = Amean/2.026. \quad (4)$$

Using recently discovered by Szurgot relationship between *Amean* and *Fe/Si* atomic ratio for ordinary chondrites [3,12,13] and eq. (4) we get the relation

$$Zmean = 2.82 \cdot Fe/Si + 10.00, \quad (5)$$

which is very close to eq. (3).

Table 1. Mean atomic number *Zmean* of Chelyabinsk, Sołtmany and Pułtusk chondrites calculated using bulk composition of meteorite and eq. (1), predicted by eqs (3) and (5) based on *Zmean(Fe/Si)* dependence, and predicted by eq.(4) based on *Zmean(Amean)* relationship.

Meteorite	Group	Fe/Si	Eq. (1)	Eq.(3)	Eq.(4)	Eq.(5)
Chelyabinsk (mean)*	**LL5**	0.5535	**11.606**	11.679	**11.614**	11.561
Chelyabinsk (light lithology)		0.5448	**11.582**	11.656	**11.588**	11.536
Chelyabinsk (dark lithology)		0.5711	**11.665**	11.726	**11.665**	11.611
Sołtmany	**L6**	0.5876	**11.855**	11,771	**11.831**	11.657
Pułtusk	**H4-5**	0.8017	**12.335**	12.346	**12.362**	12.261

*Mean includes 2/3 light and 1/3 dark lithologies of Chelyabinsk meteorite.

Table 1 lists *Zmean* values for Chelyabinsk, Sołtmany and Pułtusk chondrites determined using bulk composition, and *Zmean(Fe/Si),* and *Zmean(Amean)* relationships. The data show that the prediction of *Zmean* values based on eqs (3), (4) and (5) is satisfactory.

References

[1] M. Szurgot, *46th Lunar & Planetary Science Conference* 2015, Abstract #1536.pdf.
[2] M. Szurgot, *Comparative Tectonics and Geodynamics* 2015. Abstract #5001.
[3] M. Szurgot, *Acta Societatis Metheoriticae Polonorum* **6** (2015)107.
[4] T. Kohout T. et al., *Icarus* **228**(2014)78.
[5] O.P. Popova et al., *Science* **342**(2013)1069.
[6] E.M. Galimov et al., *Geochemistry International* **51**(2013)522.
[7] C.T. Pillinger et al., *Geochemistry International* **5**1(2013)540.
[8] Ł. Karwowski, *Meteorites* **2**(2012)15.
[9] T.A. Przylibski, K. Łuszczek, *Meteorites* **2**(2012)31.
[10] M. Szurgot, R.A. Wach, T.A. Przylibski, *Meteorites* **2**(2012)53.
[11] A. Krzesińska , J. Fritz, *Meteoritics & Planetary Science* **49** (2014)595.
[12] M. Szurgot, *78th Annual Meeting of the Meteoritical Society* 2015, Abstract #5008.
[13] M. Szurgot, *78th Annual Meeting of the Meteoritical Society* 2015, Abstract #5013.
[14] M.I. Dyakonova, V.Ya. Kharitonova, *Meteoritika* **21**(1961)52.

A-89

ŚREDNI CIĘŻAR ATOMOWY MINERAŁÓW POZAZIEMSKICH

Marian Szurgot

Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej,
Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl

Znajomość średniego ciężaru atomowego i średniej liczby atomowej jest użyteczna do analizy materii Ziemi i materii pozaziemskiej, minerałów i skał, planet, planetoid i komet. Ciężar atomowy wpływa na szereg właściwości fizycznych materiałów takich jak: gęstość, ciepło właściwe, przewodność cieplna, prędkość fal sejsmicznych oraz liniowy i masowy współczynnik pochłaniania promieniowania rentgenowskiego i promieniowania gamma. Średni ciężar atomowy jest ważnym parametrem fizycznym przydatnym do analizy geochemicznej i geologicznej obiektów kosmicznych, przydatnym do analizy budowy wewnętrznej Księżyca, planet i planetoid. Celem prezentowanych badań było określenie i zanalizowanie średniego ciężaru atomowego *Amean* i średniej liczby atomowej *Zmean* minerałów meteorytów wykorzystując literaturowe dane eksperymentalne o składzie chemicznym minerałów.

Tabela 1 prezentuje obliczone wartości *Amean* i *Zmean* głównych minerałów meteorytów, głównie minerałów chondrytów i achondrytów. Pokazuje ona, że zakres wartości średniego ciężaru atomowego grupy oliwinu wynosi 20,1-19,1, grupy piroksenu 20,1-26,4, grupy skalenia 20,1-21,4, natomiast *Amean* fosforanów mieści się w przedziale 22,8-24,9. Minerały te wykazują względnie małe i porównywalne wartości *Amean.* Średnie wartości *Amean* wykazują: ilmenit (30,3), chromit (31,9) oraz troilit (43,9), natomiast duże *Amean* posiadają minerały żelazo-niklu: kamacyt (54,9), taenit (56,2) i tetrataenit (57,3).

W ramach tej samej grupy minerałów np. oliwinów i piroksenów wzrost zawartości ciężkiego pierwiastka w minerale, głównie żelaza, prowadzi do większej wartości *Amean* minerału. Dla oliwnu oznacza to, że wzrost zawartości fajalitu (Fa) w oliwinie powoduje wzrost wartości *Amean* oliwinu, a dla piroksenu wzrost zawartości ferrosilitu (Fs) powoduje wzrost wartości *Amean* piroksenu.

Analiza liczby atomowej minerałów pozaziemskich pokazuje, że zakres wartości *Zmean* mieści się w przedziale 10-27. Krzemiany i glinokrzemiany oraz fosforany wykazują najmniejsze i zbliżone do siebie wartości Zmean, między 10-14. Średnie wartości *Zmean* wykazują: ilmenit (14,4), chromit (15,14) oraz troilit (21), natomiast duże *Zmean* posiadają minerały żelazo-niklu: kamacyt (25,86), taenit (26,44) i tetrataenit (27).

Analiza stosunku *Amean/Zmean* minerałów pozaziemskich pokazuje, że zakres wartości *Amean/Zmean* mieści się w wąskim przedziale 2,00-2,12. Oliwiny, pirokseny oraz glinokrzemiany i fosforany wykazują wartość *Amean/Zmean* = 2,01-2,10, najczęściej w bardzo wąskim przedziale 2,02-2,04, nieco większy stosunek *Amean/Zmean* wykazują chromit, ilmenit oraz troilit 2,09-2,11, największe, i prawie identyczne wartości stosunku *Amean/Zmean* = 2,12 wykazują minerały żelazo-niklu: kamacyt, taenit i tetrataenit. Prezentowane dane uzasadniają najnowsze wyniki autora, że chondryty zwyczajne, zbudowane głównie z oliwinów i piroksenów, zawierające także plagioklazy i kamacyt, wykazują średnią wartość *Amean/Zmean* = 2,026 ± 0,004.

Tabela1. Średni ciężar atomowy i średnia liczba atomowa wybranych minerałów meteorytów.

Minerał	*Wzór chemiczny/udział molowy składników*	*Skrót*	*Amean [1]*	*Zmean*	*Amean/Z mean*
Forsteryt	$Mg_2[SiO_4]$	Fo	20,099	10	2,010
Fajalit	$Fe_2[SiO_4]$	Fa	29,110	14	2,079
Tefroit	$Mn_2[SiO_4]$	Te	28,852	13,714	2,104
Monticellit	$CaMg[SiO_4]$	Mo	22,353	11,143	2,006
Oliwin	$(Mg,Fe)_2[SiO_4]$	Ol	20,1-29,1	10-14	2,010-2,079
	Fo89Fa11 (chondryty CO3,2)	Ol	21,090	10,44	2,020
	Fo82Fa18, (chondryty H, NWA4047)	Ol	21,721	10,72	2,026
	Fo76,5Fa23,5 (chondryty L)	Ol	22,217	10,94	2,031
	Fo76Fa24 (L6, Y74445)	Ol	22,278	10,96	2,033
	Fo70Fa30 (LL3,2, NWA 4560)	Ol	22,802	11,2	2,036
	Fo45Fa55 (CO3,2, NWA 4967)	Ol	25,055	12,2	2,054
Enstatyt	$Mg_2[Si_2O_6]$	En	20,078	10	2,008
Ferrosilit	$Fe_2[Si_2O_6]$	Fs	26,386	12,8	2,061
Wollastonit	$Ca_3[Si_3O_9]$	Wo	23,233	11,6	2,003
Diopsyd	$CaMg[Si_2O_6]$	Dio	21,655	10,8	2,005
Bronzyt	$(Mg,Fe)_2[Si_2O_6]$				
	En75Fs20Wo5 (H4-6, NWA 4047)		22,024	10,74	2,070
	En81,9Fs16,7Wo1,4 H5, El Hammami		21,176	10,49	2,019
	En83,3Fs15,6Wo1,1 (H5, Burdett)		21.097	10,454	2,018
	En82,7Fs16,2Wo1,1 (średnia 39 chondrytów)		21,135	10,471	2,018
Hipersten	$(Fe,Mg)_2[Si_2O_6]$	Hyp			
	En79Fs20Wo1 (L4 Gold Basin)		21,371	10,576	2,021
	En65,9Fs28,6Wo5,5 (SNC, Chassigny)		22,056	10,889	2,026
	En64Fs32Wo4 (LL3.2, NWA 4560)		22,223	10,96	2,028
	En78Fs20,6Wo1,4 śred. 49 chondrytów		21,422	10,599	2,021
Pigeonit	$(Mg,Fe^{2+},Ca)_2[Si_2O_6]$	Pig			
Pigeonit	En36Fs58Wo6 (eukryt HaH 286)	Pig	23,926	11,72	2,041
	En37Fs55Wo8 (eukryt NWA 4039)	Pig	23,800	11,668	2,040
	En35Fs55Wo10 (eukryt HaH 286)	Pig	23,863	11,7	2,040
Chromit	$FeCr_2O_4$	Chr	31,977	15,143	2,112
Ilmenit	$FeTiO_3$	Ilm	30,342	14,4	2,107
Albit	$NaAlSi_3O_8$	Ab	20,172	10	2,017
Anortyt	$CaAl_2Si_2O_8$	An	21,401	10,615	2,016
Ortoklaz	$KAlSi_3O_8$	Or	21,411	10,615	2,017
Plagioklaz	Ab12An88 (eukryt HaH 286)	Plag	21,253	10,541	2,016
Oligoklaz	Ab84An10Or6 (chondryty L6)	olig	20,369	10,098	2,017
Withlockit	$Ca_3[PO_4]_2$		23,860	11,846	2,014
Merrylit	$Ca_{18}Na_2Mg_2(PO_4)_{14}$	mer	23,322	11,565	2,017
Chlorapatyt	$Ca_5(PO_4)_3Cl$		24,798	12,286	2,018
Hydroksylapatyt	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$		22,832		
Troilit	FeS	Tr	43,954	21	2,093
Kamacyt	Fe94,31Ni6,07Co0.61 (% wag.) Chondr.yty	Ka	54,933	25,86	2,124
Taenit	Fe59,5Ni41,1Cu0.07 (% wag.) chondryty	Tae	56,223	26,44	2,126
Tetrataenit	Fe48Ni52 (% wag.)	ttae	57,291	27,003	2,122

Literatura

[1] M. Szurgot, *Acta Societatis Metheoriticae Polonorum* **6** (2015) 107.

A-90

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MESOPOROUS SILICA SBA-15

N. Miniajluk[1], J. Trawczyński[1], M. Zawadzki[2]

[1] Division of Chemistry and Technology of Fuels, Wroclaw University of Technology, 50-344 Wroclaw, Gdańska 7/9 St., Poland;
[2] Institute of Low Temperature and Structure Research Polish Academy of Sciences, 50-422 Wroclaw, Okólna 2 St., Poland;

The mesoporous materials, including mesoporous silica SBA-15, have numerous applications in heterogeneous catalysis processes, biomedical science, electrochemistry and analytical chemistry. A large surface area, ordered arrangement of pores and the ability to modify the surface makes these structures are widely applied as catalysts, carriers, delivery systems, medicated elements electrochemical and optical sensors, as well as adsorbents. Possibility of modification of mesoporous materials, both during synthesis and thereafter, allows to optimize its physicochemical properties in the specific application [1].

In this study was prepared hard template - mesoporous silica SBA-15. The synthesis was carried out in an aqueous solution using a organic template Pluronic 123 and the precursor of silica TEOS. Synthesis included: hydrolysis of precursor - condensation of its hydrolysis products of micellar matrix - removing the organic template during calcination [2]. By using the following methods: Small - angle X-ray diffraction (SAXS) and Transmission electron microscope (TEM) was confirmed the phase composition and mesoporous structure of SBA-15.

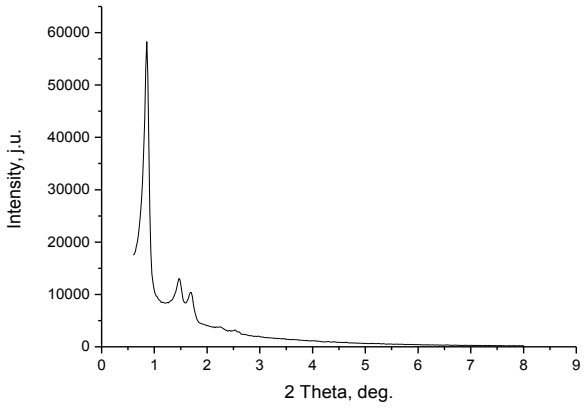


Fig. 1. Small-angle XRD patterns of SBA-15

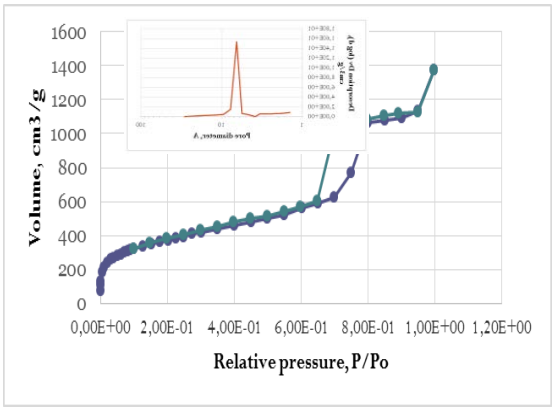


Fig. 2. N_2 adsorption-desorption isotherm and pore size distributions of SBA-15

The small-angle XRD patterns of SBA-15 (Fig. 1) show three well-resolved peaks at 2Θ = 0.9, 1.5 and 1.7°, which are characteristics for mesoporous structure of SBA-15. From the TEM images (Fig. 3), one can see that as-prepared SBA-15 have well-ordered two–dimensional mesoporous structure and display hexagonal porous network. Figure 2 shows the N_2 adsorption-desorption isotherm and pore size

distributions calculated from desorption branch by the BJH method, ranging from 2 to 50 nm. The isotherm exhibits a long and narrow hysteresis loop, characteristics for mesoporous structure of SBA-15. SBA-15 materials exhibit high specific surface area - size reaches the order of 700-800 m^2/g.

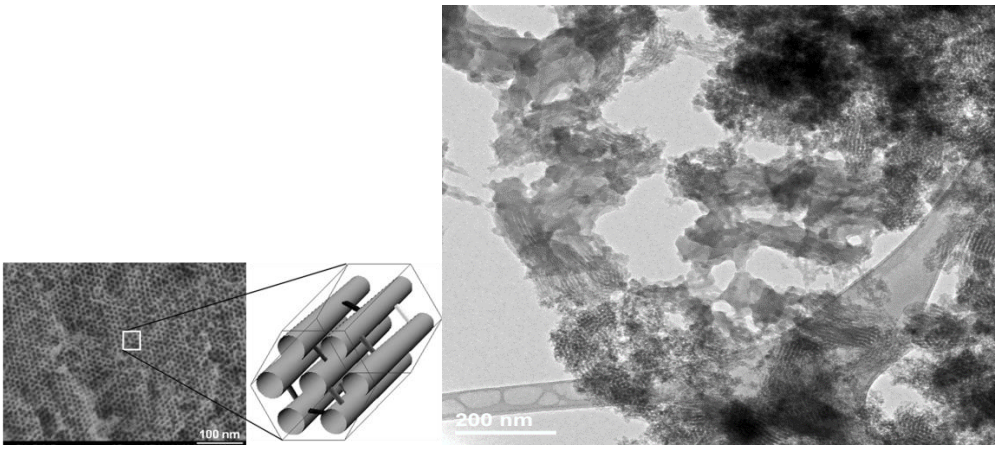


Fig. 3. TEM images of SBA-15

Research co-financed by the European Union under the European Social Fund, Human Capital Operational Programme, project “Grant Plus”.

References

[1] M. Moritz, Przemysł Chemiczny 2013, 92, 12, 2300.
[2] L. Hu, S. Ji, T. Xiao, C. Guo, P. Wu, P. Nie, Journal of Physical Chemistry B 111 (2007) 3599-3608

A-91

MODUŁOWY DYFRAKTOMETR RENTGENOWSKI DO CELÓW DYDAKTYCZNYCH

Grzegorz Pudłowski

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

Dalece zaawansowane przyrządy utrudniają zrozumienie badanego zjawiska przez niemal całkowite zautomatyzowanie wszystkich procedur pomiarowych. Jest to pewne utrudnienie dla studentów spotykających się z tematem po raz pierwszy. Oprogramowanie podaje niemal wszystkie informacje po naciśnięciu klawisza, a to co dzieje się w rzeczywistości jest znane tylko ze wstępu teoretycznego.

Z tego powodu postanowiłem zająć się budową od podstaw własnego dyfraktometru, dzięki któremu kurs krystalografii mógł stać się dla mnie bardziej zrozumiały.

Zbudowałem wszystkie moduły mojego prototypu tj. regulowany zasilacz wysokiego napięcia, izolowany transformator żarzenia lampy, automatykę do zdalnego uruchamiania, zabezpieczenia przed promieniowaniem jonizującym oraz układ dyfrakcyjny i detektor.

Za jego pomocą zarejestrowałem sygnały dyfrakcyjne syntetycznego szafiru. Znalazłem parametry komórki w bazach krystalograficznych i porównałem z obliczonymi przeze mnie. Wynik zgadzał się w 82%.

Obecnie wciąż rozbudowuję i ulepszam mój projekt. Pracuję nad konstrukcją mechaniczną i sterowaniem oraz dodatkowymi zabezpieczeniami. Ostateczna postać urządzenia będzie umożliwiała zarówno pomiary monokrystaliczne jak i proszkowe dzięki budowie modułowej. Konstrukcja pozwala na korzystanie z dowolnej lampy rentgenowskiej dzięki regulacji napięcia oraz natężenia prądu anodowego. Wszystkie elementy zaprojektowałem i wykonałem samodzielnie z ogólnodostępnych materiałów. Wynikiem pomiarów jest obraz dyfrakcyjny, który trzeba zinterpretować samodzielnie. Takie dedykowane przeznaczenie niesie za sobą wiele korzyści m.in. niska cena, małe rozmiary, oszczędność energii.

A-91

Rysunek 1. Prototyp - trzecia faza projektowa

A-92

NEW STRUCTURAL PARAMETER FOR DESCRIPTION OF COORDINATION CENTER GEOMETRY

Andrzej Okuniewski, Damian Rosiak, Jarosław Chojnacki and Barbara Becker

Department of Inorganic Chemistry, Chemical Faculty,
Gdańsk University of Technology, G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

Structural parameters or geometry indices (τ) are the numbers that range from 0 to 1 and describe geometry of the coordination center. The first such parameter was developed in 1984 by Addison and co-workers for five-coordinate compounds (τ_5) [1].

Analogic parameter for four-coordinate compounds (τ_4) was invented in 2007 by Yang *et al.* [2]. It shows whether the geometry is similar to square planar ($\tau_4 \approx 0$), tetrahedral ($\tau_4 \approx 1$) or somewhere in between (Fig. 1). The formula is:

$$\tau_4 = \frac{360° - (\alpha + \beta)}{360° - 2\theta}$$

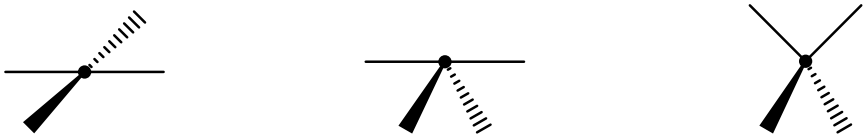
where α and β are the greatest valence angles at the coordination center, θ is the ideal tetrahedral angle.

Unfortunately this parameter does not distinguish α and β angles, so structures of significantly different geometries can have similar τ_4 values. To overcome this issue we have developed τ_4' parameter that adopts values similar to τ_4 but better differentiates the examined structures [3]:

$$\tau_4' = \frac{\beta - \alpha}{360° - \theta} + \frac{180° - \beta}{180° - \theta}$$

where $\beta > \alpha$ are the coordination center greatest valence angles, θ is the tetrahedral angle.

Extreme values of both parameters denote exactly the same geometries (Fig. 1), however $\tau_4' \leq \tau_4$, so the deviation from ideal tetrahedral geometry is more visible.



Square planar geometry
$\tau_4 = \tau_4' = 0.00$

Seesaw geometry
$\tau_4 = 0.43$; $\tau_4' = 0.24$

Tetrahedral geometry
$\tau_4 = \tau_4' = 1.00$

Fig. 1. Selected values of τ_4 and τ_4' parameters.

Similarities and differences, as well as the correlation of τ_4 and τ_4' parameters will be discussed in the poster. Advantages of the second one will be emphasized.

References

[1] A. W. Addison, N. T. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1984) 1349.
[2] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* (2007) 955.
[3] A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker, *Polyhedron*, **90** (2015) 47.

A-93

OBRÓBKA POWIERZCHNIOWA STOPÓW TYTANU DO ZASTOSOWAŃ BIOMEDYCZNYCH

Justyna Klimas, Adrian Łukaszewicz, Michał Szota

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Instytut Inżynierii Materiałowe, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

Próby stosowania tytanu jak również jego stopów w medycynie sięgają już lat czterdziestych ubiegłego stulecia. Wieloletnie obserwacje kliniczne elementów na bazie tytanu oraz modyfikacja ich składów przyczyniła się do uzyskania stopów, które można stosować w medycynie [1, 2]. Tytan na początku uznawany był za pierwiastek obojętny biologicznie po wprowadzeniu do organizmu ludzkiego nawet w przypadku dużych ilości [3, 4, 5]. Jednakże z upływem czasu i wraz z przeprowadzonymi badaniami nad stopami tytanu okazało się, że mogą one wywoływać alergię lub reakcje okołowszczepowe, o czym świadczy obecność makrofagów i limfocytów T we włóknistych komórkach kości, co może powodować destabilizację protez po dłuższym okresie ich użytkowania [3, 6]. Jednym, ze sposobów ograniczenia kontaktu tkanek czy kości z wszczepionym metalem jest obróbka powierzchniowa. Bardzo korzystne dla jakości implantów jest utwardzanie stopów tytanowych przez dyfuzyjne utlenianie. Proces ten umożliwia wytworzenie powierzchni na osnowie podłoża. Szczególnie korzystna jest warstwa o grubości około 0,2 μm złożona z tlenków TiO_2, TiO, ZrO_2 przy grubości warstwy dyfuzyjnej utwardzonej na około 2 – 3 μm. Zastosowanie tlenku ZrO_2 w strukturze warstwy poprawia biotolerancję poprzez polepszenie własności tribologicznych i odporności korozyjnej. Uzyskana w ten sposób utwardzona powierzchnia implantu i ciągliwy rdzeń są najbardziej perspektywistyczne w implantologii [7].

W pracy zaprezentowano wyniki badań porównawczych stopu tytanu Ti6Al4V po procesie utleniania termicznego w odniesieniu do stanu wyjściowego tegoż stopu. Dokonano obserwacji makroskopowych oraz mikroskopowych uzyskanych powierzchni oraz badania odporności korozyjnej w płynie Ringera, który odpowiada warunkom panującym w organizmie ludzkim. Wykonane badania wykazały, że utlenianie cieplno - chemiczne umożliwia poprawę właściwości stopu tytanu pod względem korozyjnym.

Literatura

[1] Jurczyk M., Jakubowicz J.: Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2008.
[2] Rack H.J., Qazi J.I.: Titanium alloys for biomedical applications, Materials Science and Engineering C 26,1269, 2006
[3] Przybyszewska – Doroś I., Okrój W., Walkowiak B.: Modyfikacje powierzchni implantów metalicznych, Inżynieria Biomateriałów, 1 – 3 (2005) 54 -62.
[4] Semlitsch M. Staub F. Weber H.: Development of a vital high - strength Ti - Al - Nb alliy for surgical implants, (in.) Christer P., Meunier A., Lee A.J.C (ed): Biological and Biomechanical Performance of Biomaterials, Elsevier 1986, 69 - 74.
[5] Simpson J.P.S.: The electrochemical behaviour of titanium and titanium alloys with respect to their use as sutgical omplants materials (in) Christer P., Meunier A., Lee A.J.C (ed): Biological and Biomechanical Performance of Biomaterials, Elsevier 1986, 63 - 68.
[6] Gierzyńska - Dolna M., Krzesiński G., Rajcher B.: Kryteria doboru rodzaju materiału i obróbki powierzchniowej na endoprotezy stawu biodrowego, Inżynieria Materiałowa 5 (1999) 553 – 557.
[7] Gierzyńska - Dolna M.: Tytan i jego stopy, przetwórstwo i zastosowanie w technice i medycynie, VII Ogólnopolskie Seminarium, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002.

A-94

ANALIZA OBSZARU KRYTYCZNEGO SELEKTOR – ZAMEK W MONOKRYSTALICZNYCH ŁOPATKACH TURBIN LOTNICZYCH CMSX-4

Włodzimierz Bogdanowicz, Anna Tondos, Jacek Krawczyk

Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski,
ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów

Monokrystaliczne łopatki turbin lotniczych wykonane z nadstopu niklu CMSX-4 i będące przedmiotem przedstawionych badań, to materiały wciąż wymagające analizy struktury, zarówno w odniesieniu do procesu krystalizacji, jak i eksploatacji. Ekstremalne warunki pracy i wymagania wytrzymałościowe stawiane łopatkom turbin lotniczych, powodują między innymi konieczność projektowania odpowiedniej, a zarazem skomplikowanej geometrii łopatki, co z kolei powoduje powstawanie miejsc nazywanych krytycznymi, w których podczas procesu krystalizacji mogą powstawać zaburzenia struktury.

Próbki poddane badaniom, stanowiące obszar pomiędzy selektorem a zamkiem, wycięto metodą elektroiskrową z otrzymanych w procesie Bridgmana łopatek. W kolejnym etapie przygotowano zgłady metalograficzne w płaszczyźnie poprzecznej i podłużnej do kierunku krystalizacji.

Analizę obszarów krytycznych łopatek wykonano przy użyciu topografii rentgenowskiej, oryginalnej metody dyfrakcyjnej pomiaru orientacji krystalograficznej makro-obszarów (mapping), Skaningowej Mikroskopii Elektronowej (SEM), uzupełnionych o metodę Lauego. Za pomocą topografii rentgenowskiej ujawniono defekty struktury obszarów krytycznych, a oryginalna metoda dyfrakcyjna wraz z metoda Lauego, pozwoliły na analizę ich orientacji krystalograficznej.

Badania wykazały, że defekty struktury pojawiające się w obszarze selektora powstają na powierzchni ograniczenia wzrostu rdzeni dendrytów. Kluczową rolę w procesie dalszego wzrostu dendrytów odgrywa kąt ich zetknięcia się z powierzchnią ograniczenia, co z kolei zdeterminowane jest geometrią selektora. Analiza wyników pozwala wyróżnić kilka możliwości wzrostu dendrytów. W wyniku badań został również określony wpływ wybranych defektów struktury na defekty powstające w zamku łopatki turbiny.

A-95

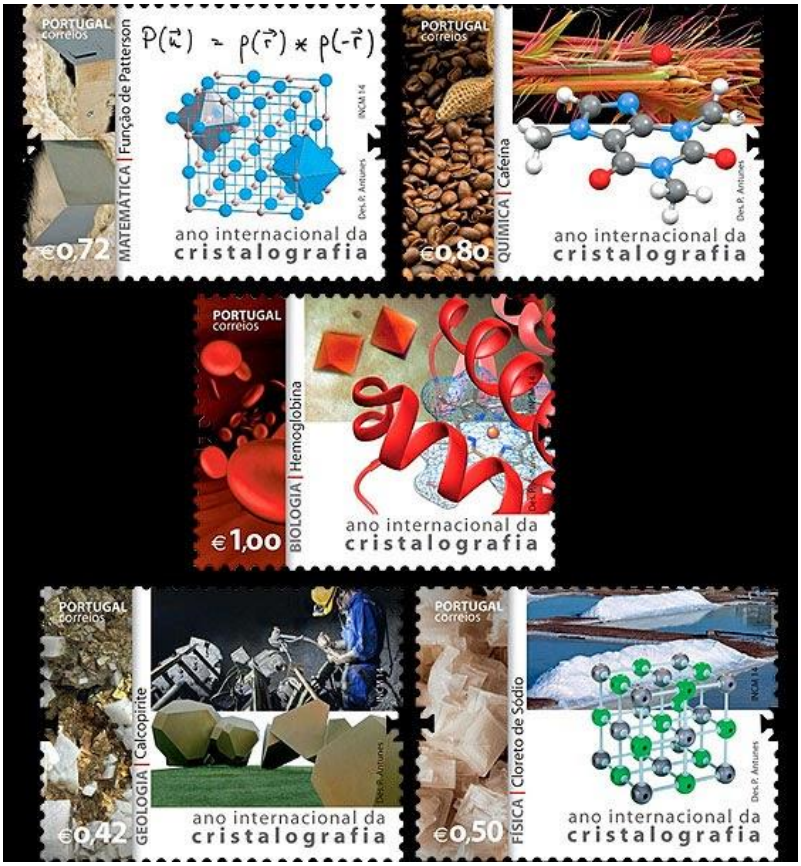
ROK KRYSTALOGRAFII OCZAMI FILATELISTY

Agnieszka Czapik

Centrum Zaawansowanych Technologii,
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, 60-780 Poznań

Rok 2014 decyzją Organizacji Narodów Zjednoczonych został ogłoszony Rokiem Krystalografii - IYCr2014. Patronat nad obchodami tego wydarzenia objęły UNESCO oraz Międzynarodowa Unia Krystalografii (IUCr), natomiast w Polsce Komitet Krystalografii PAN, Polskie Towarzystwo Krystalograficzne i Polskie Towarzystwo Chemiczne. Wydarzenia związane z obchodami Roku Krystalografii miały na celu rozszerzenie wiedzy o krystalografii oraz budowanie świadomości na temat badań i odkryć, które przyczyniły się do rozwoju nauki i przemysłu.

Znaczki pocztowe od zawsze były jednym ze sposobów prezentowania odkryć i dokonań ludzkości i dlatego posłużyły jako jeden ze sposobów promowania krystalografii jako nauki a także samej idei Roku Krystalografii. Mimo iż w dzisiejszych czasach tradycyjne listy są wypierane przez pocztę elektroniczną, zarówno na świecie jak i w Polsce znaleźć można entuzjastów tych małych dzieł sztuki, zainteresowanych projektowaniem znaczków pocztowych a także ich kolekcjonowaniem. Prezentowany poster zawiera zestawienie znaczków emitowanych z okazji Roku Krystalografii oraz innych, tematycznie związanych z krystalografią oraz chemią.



A-96

SYNTEZA, STRUKTURA I STABILNOŚĆ TERMICZNA NANOKRYSTALICZNEGO MIESZANEGO TLENKU $Ce_{1-x}Co_xO_{2-y}$

Mateusz Łysień, Michalina Kurnatowska

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

Nanokrystaliczne mieszane tlenki $Ce_{1-x}M_xO_{2-y}$ (M – metal przejściowy) są intensywnie badane ze względu na swoje ciekawe właściwości strukturalne oraz aktywność katalityczną [1,2]. Domieszkowanie tlenku ceru jonami metali przejściowych hamuje spiekanie się cząstek, kilkakrotnie zwiększa redukowalność materiału w niskich temperaturach (do 500°C), znacznie poprawia aktywność katalityczną [3,4].

Niniejsza praca dotyczy syntezy nanokrystalicznych tlenków $Ce_{1-x}Co_xO_{2-y}$ o zawartości domieszki kobaltu od 0 do 20% molowych, a następnie sporządzenia ich charakteryzacji fizykochemicznej. Tlenki otrzymano metodą strącenia w odwróconej mikroemulsji oraz metodą hydrotermalną wspomaganą mikrofalami. Próbki zbadano za pomocą takich technik jak: XRD (również in situ XRD), SEM-EDS, TEM, XPS, IR i Raman oraz H_2-TPR.

Tlenki $Ce_{1-x}Co_xO_{2-y}$ o zawartości kobaltu do x=0.12 są homogeniczne pod względem fazowym i składu pierwiastkowego z zachowaniem struktury fluorytu tlenku ceru. Próbki są krystaliczne, po rozfazowaniu wykryto fazę amorficzną. Charakteryzują się wąskim rozkładem wielkości krystalitów, a średni rozmiar zależy od zawartości kobaltu, jak i metody syntezy; mieści się zależności od próbki w zakresie 4-10nm. Próbka $Ce_{0.9}Co_{0.1}O_{2-y}$ pozostaje jednofazowa do 500°C w atmosferze redukującej (wodór) i do 650°C w atmosferze utleniającej (powietrze). Po rozkładzie zaobserwowano powstanie tlenku Co_3O_4 w powietrzu oraz Co i Co_3O_4 w wodorze. Tlenek ten charakteryzuje się bardzo silną redukowalnością poniżej 300°C dzięki obecności kobaltu w sieci CeO_2. Otrzymana charakterystyka pozwala ocenić możliwość zastosowania materiału w reakcjach katalitycznych.

Literatura

[1] M. S. Hegde, G. Madras, K. C. Patil; Accoun. Chem. Res. 42 (2009) 704-712
[2] Z. Hu, H. Metiu; J. Phys. Chem. C 115 (2011) 17898–17909
[3] M. Kurnatowska, L. Kępiński, W. Miśta, Appl. Catal. B, Environ., 117-118 (2012) 135-147
[4] M. Kurnatowska, M. E. Schuster, W. Mista, L. Kepinski; ChemCatChem 6 (2014) 3125-3131

A-97

UDOKŁADNIENIE STRUKTURY KRYSTALICZNEJ Z DANYCH DYFRAKCJI ELEKTRONÓW Z PRECESJĄ WIĄZKI NA PRZYKŁADZIE MINERAŁU GROSSULARU

Maciej Zubko[1], Krystian Prusik[1], Irina Galuskina[2], Danuta Stróż[1], Joanna Wspaniała-Rak[1]

[1]Uniwersytet Śląski, Instytut Nauki o Materiałach, ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów
[2]Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec
e-mail: maciej.zubko@us.edu.pl

Metoda precesji wiązki elektronowej (*ang.* **P**recession **E**lectron **D**iffraction - **PED**) została zaproponowana w 1994 roku przez Vincenta i Midgley'a do *ab-initio* rozwiązywania struktur krystalicznych [1]. Jest to stosunkowo nowa technika pomiarowa, cieszącą się coraz większym zainteresowaniem. Natężenia refleksów braggowskich wyznaczone z konwencjonalnych obrazów dyfrakcyjnych - SAED (*ang.* **S**elected **A**rea **E**lectron **D**iffraction) z powodu występowania efektów dynamicznych nie mogą być stosowane do rozwiązywania struktury krystalicznej. Elektronogramy uzyskane przy wykorzystaniu metody PED zawierają zwykle więcej refleksów braggowskich niż obrazy zebrane bez precesji wiązki techniką SAED. Dane uzyskiwane metodą PED są bardziej kompletne, a z uwagi na znaczną redukcję efektów dynamicznych, natężenia refleksów braggowskich mogą być opisywane zgodnie z kinematyczną teorią dyfrakcji [2]. Dlatego też, obecnie stosowane metody precesji wiązki elektronowej umożliwiają poznanie struktury obiektów nanokrystalicznych, podczas gdy do rozwiązywania struktury krystalicznej metodami rentgenowskimi konieczne są kryształy o rozmiarach co najmniej mikrometrycznych.

Czynniki zgodności uzyskiwane z udokładnienia struktury krystalicznej w oparciu o dane PED mają o wiele większe wartości niż te uzyskiwane z danych rentgenowskich. Udokładnienie prowadzone jest z założeniem teorii kinematycznej bez zastosowania jakichkolwiek poprawek na natężenia mierzonych refleksów. Czynniki zgodności rzędu 20 ÷ 40% budzą wątpliwości odnośnie poprawności otrzymanych wyników udokładnienia. W celu zobrazowania zgodności struktury krystalicznej otrzymanej z pomiarów PED z danymi rentgenowskimi przeprowadzono pomiary dla minerału grossularu.

Grossular należy do grupy granatów o ogólnej formule krystalochemicznej $\{X_3\}[Y_2](Z_3)\phi_{12}$, gdzie X, Y, i Z odnoszą się odpowiednio do pozycji dodekedrycznej, oktaedrycznej i tetraedrycznej, a ϕ określa O, OH lub F [3, 4]. Wzór chemiczny grossularu to $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ i krystalizuje on w układzie regularnym o grupie przestrzennej $Ia\bar{3}d$. Zielone kryształy grossularu do badań zostały zebrane na brzegu rzeki Wiluy, w Jakucji, w republice Sacha w Rosji. Kryształy zostały sproszkowane w moździerzu agatowym, a otrzymany drobny proszek został zdyspergowany w etanolu i poddany działaniu ultradźwięków. Następnie kropla roztworu została naniesiona na siateczkę miedzianą pokrytą amorficzną warstewką węgla. Pomiary dyfrakcji elektronów przeprowadzono na transmisyjnym mikroskopie elektronowym JEM 3010

firmy JEOL z kamerą CCD 2k×2k OriusTM 833 SC200D firmy Gatan oraz przystawką do precesji wiązki elektronowej DigiSTAR firmy NanoMEGAS. Elektronogramy zostały zarejestrowane dla kolejnych obrotów próbki z krokiem 1° oraz dla kąta precesji 1° [5].

Z pomiarów PED zrekonstruowano trójwymiarową przestrzeń odwrotną, określono parametry komórki elementarnej oraz natężenia refleksów braggowskich za pomocą pakietu oprogramowania ADT3D. Wizualizację oraz analizę przestrzeni odwrotnej przeprowadzono za pomocą programu Chimera [6]. Strukturę krystaliczną badanego minerału rozwiązano z zastosowaniem metod bezpośrednich korzystając z programu SIR2014 [7], a uzyskany wynik udokładniono z wykorzystaniem programu SHELXL97 [8] zakładając kinematyczne przybliżenie. Nie zastosowano żadnych poprawek natężeń zmierzonych refleksów braggowskich, co jest głównym powodem stosunkowo dużych czynników zgodności w stosunku do tych uzyskiwanych z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej. Uzyskane dane strukturalne są w bardzo dobrej zgodności z danymi literaturowymi.

Literatura

[1] R. Vincent, P. A. Midgley, *Ultramicroscopy,* **53** (1994) 271.
[2] P. Oleynikov, S. Hovmoller, X. D. Zou, *Ultramicroscopy*, **107** (2007) 523.
[3] E. Grew, A. Locock, S. Mills, I. Galuskina, E. Galuskin, U. Hålenius, *American Mineralogist,* **98** (2013) 785.
[4] G. Novak, G. Gibbs, *American Mineralogist,* **56** (1971) 791.
[5] U. Kolb, T. Gorelik, C. Kübel, M. Otten, D. Hubert, *Ultramicroscopy*, **107** (2007) 507.
[6] E. Pettersen, T. Goddard, C. Huang, G. Couch, D. Greenblatt, E. Meng, T. Ferrin, *Journal of Computational Chemistry,* **13** (2004) 1605.
[7] M. Burla, R. Caliandro, B. Carrozzini, G. Cascarano, C. Cuocci, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone, G. Polidori, *Journal of Applied Crystallography,* **48** (2015), 306.
[8] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica*, **A64** (2008), 112.

PLAKATY – SESJA B
POSTERS – SESSION B

B-1

CRYSTAL STRUCTURE OF DUAL-FUNCTION PROTEIN TTPA

Anna Pyra[1], Ewa Brzozowska[2], Mirosława Dauter[3], Zbigniew Dauter[4]

[1]University of Wroclaw, Faculty of Chemistry, Department of Crystallography, 14 F. Joliot-Curie, Wroclaw, 50-383, Poland
[2]Polish Academy of Sciences, Institute of Immunology and Experimental Therapy, 12 R. Weigla, Wroclaw, 53-114, Poland
[3]SAIC-Frederick Inc., Basic Research Program, Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439, USA
[4]Synchrotron Radiation Research Section, MCL, National Cancer Institute, Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439, USA

TTPA is a structural protein of the tail of *Klebsiella pneumonia*e bacteriophage KP32 responsible for adhesion of bacteriophage to host cells. Althought TTPA does not contain catalytic domains characteristic for the known hydrolases our results show that TTPA exhibits lytic activity towards capsular and/or sline exopolysaccharides (EPSs) of the multiresistant clinical strains of *Klebsiella pneumoniae* [1]. Thus, TTPA is a novel protein having both structural and enzymatic function. Selenomethionyl derivative of TTPA was crystallized and X-ray diffraction data were collected to 1.9 Å. The crystals belong to hexagonal space group $P6_3$ and the unit cell parameters are as follows: $a = b =$ 138.32, $c =$ 102.93 Å, $\alpha = \beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 120^{\circ}$. In the crystal TTPA molecules adopt tetrameric structure with α-helical domains on the one site and β-strands and loops on the other site of the tetramer (Fig. 1). TTPA shows no structural similarities to any crystal structures deposited in the Protein Data Bank (PDB). We suppose that our studies can lead to explain the mechanism of enzymatic activity of TTPA in the future.

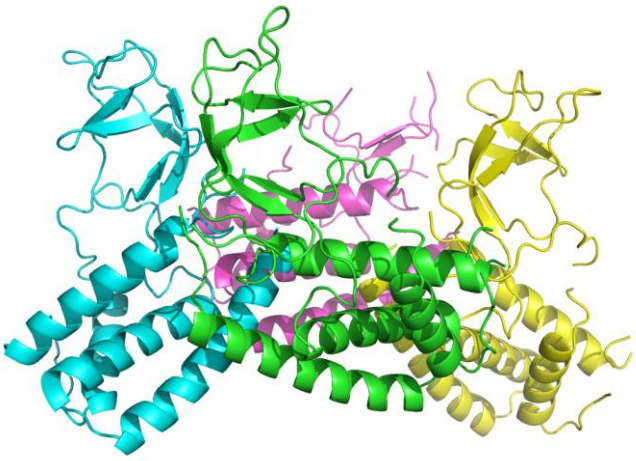


Fig. 1. Crystal structure of TTPA.

References

[1] E. Brzozowska, K. J. Pawlik, S. Górska, M. Janik, A. Pyra, A. Gamian, *not published yet.*

B-2

NOVEL SILVER(I) COORDINATION POLYMERS BASED ON A BITOPIC LIGANDS: SYNTHETIC AND STRUCTURAL STUDIES

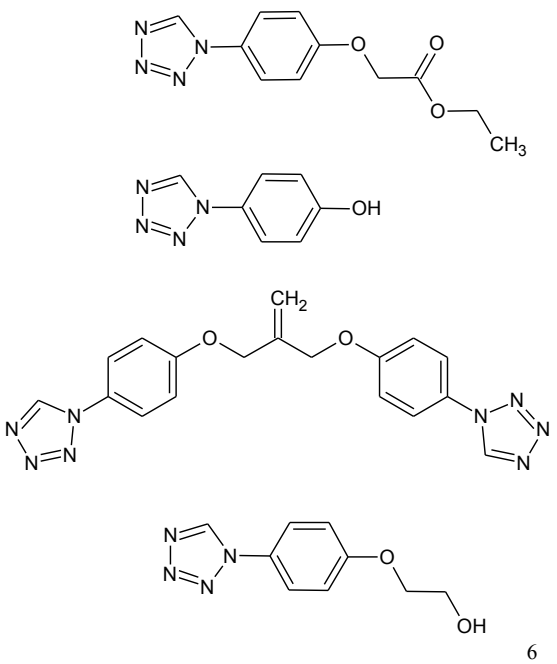
Monika Czarnecka, Lucjan Jerzykiewicz, Marek Weselski

Faculty of Chemistry, University of Wrocław,
F. Joliot-Curie 14, 50-383, Wrocław, Poland, monika.czarnecka@chem.uni.wroc.pl

The design and synthesis of coordination polymers (CP) for potential applications, such a non-linear optics, photoluminescences or magnetic materials, have been extensively studied over the last two decades [1]. The desired structure, chemical and physical properties of these materials are determined by several type of interactions: metal-ligand coordination bonds, isotropic interactions consisting in shapes and packing effects as well as hydrogen bonding, including the CH···π, π···π interactions.

We have decided to study bidentate N- and O-donor ligands as a starting point to obtain a new coordination polymer. Of particular interest are ligands with 1 subsitited-1H-tetrazole functional group that have various coordination modes and a phenol group as hydrogen donors. The use of silver ion that does not have a strong preference for a particular coordination geometry can lead to various structures [2,3].

In this communication we will presented structure and properties of four new silver(I) coordination complex(Figure 1). As it can be expected, the tetrazole ring as an N donor group may play an important role in constructing CP.



1D
[Ag(tzphe)(NO_3)]

1D
[Ag(tzph)(NO_3)]

2D
[Ag(tzphOd)(NO_3)]

3D
[Ag(tzphEtOH)(NO_3)]

6

Figure 1. Bitopic ligand as a precursor of obtained coordination polimer.

B-2

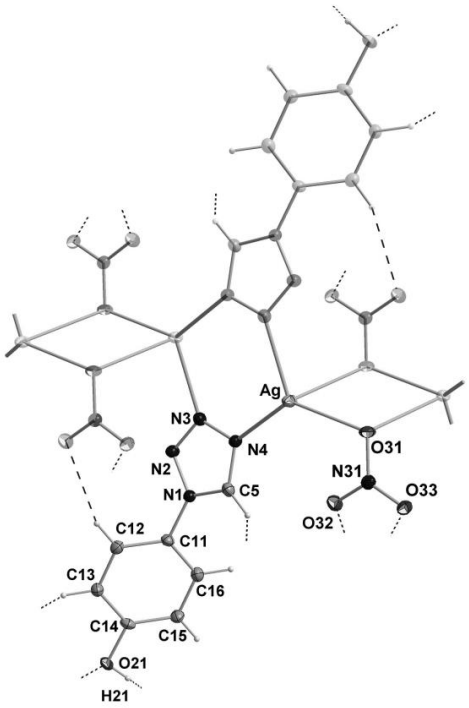


Figure 2. Crystal structure and hydrogen arrangment of **[Ag(tzph)(NO_3)]**.

Literatura

[1] T. R. Cook, Y. R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 734–777.

[2] X. Q. Fang, Z. P. Deng, L. H. Huo, W. Wan, Z. B. Zhu, H. Zhao, S. Gao, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12562–12574

[3] A. N. Khlobystov, A. J. Blake, N. R. Champness, D. A. Lemenovskii, A. G. Majouga, N. V Zyk, M. Schroder, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 155–192.

B-3

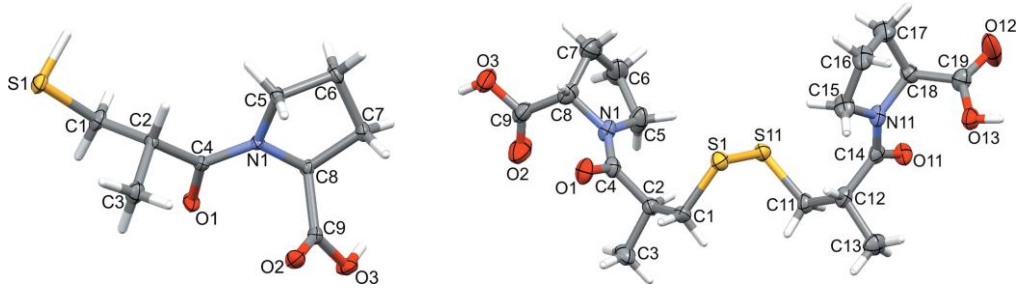
X-RAY AND CONFORMATIONAL STUDIES OF CAPTOPRIL AND ITS DIMER DISULFIDE

Joanna Bojarska, Waldemar Maniukiewicz, Andrzej Fruziński, Lesław Sieroń

Institute of General and Ecological Chemistry, Faculty of Chemistry, Łódź University of Technology, Zeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland,

Captopril {(2*S*)-1-[(2*S*)-2-methyl-3-sulfanylpropanoyl]pyrrolidine-2-carboxylic acid}, popular ACE-inhibitor, has an established position in the medical treatment of hypertension and congestive heart failure. Noteworthy, it has also been investigated for use in the treatment of cancer [1]. Captopril is oxidized spontaneously after dissolution in water to form captopril disulfide, its major metabolite [2].

The crystal structures of drug and its metabolite were determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. Captopril crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$, while its dimer - in the monoclinic space group $P2_1$, both with one molecule per asymmetric unit. The molecular geometries of both compounds are quite similar, but certain differences appear in the conformations of the 5-membered proline rings and the side chains with the sulfhydryl group. The proline ring adopts an envelope conformation in captopril, while in its dimer it exists in envelope and slightly deformed half-chair conformations. The conformation adopted by the side chain is extended in drug and folded in its metabolite. A minimum-energy conformational search using Monte Carlo methods in the aqueous phase reveals that the optimized conformations of the title compounds differ from those determined crystallographically, confirming the high plasticity of the conformations and their dependence on the environment. Moreover, intermolecular O—H···O and relatively weak C—H···O interactions seem to be effective in both structures and, together with S—H···O and C—H···S contacts, they create three-dimensional networks [3,4].



The molecular structure of captopril, (on the left) and captopril dimer disulfide (on the right).

References

[1] S. Attoub, A. Gaben, S. Al-Salam *et al.* Ann. N. Y. Acad. Sci. (2008) 1138, 65–72.

[2] S. Sweetman. (2009). Martindale: The Complete Drug Reference, 36th ed., 1239–1240. London, Chicago: Pharm.Press

[3] J. Bojarska, W. Maniukiewicz, A. Fruziński, L. Sieroń, M. Remko. *Acta Cryst* C71 (2015) 1-5.

[4] M. Remko, J. Bojarska, A. Remkova, W. Maniukiewicz, *Comp. & Theor. Chemistry*, 1062 (2015) 50-55.

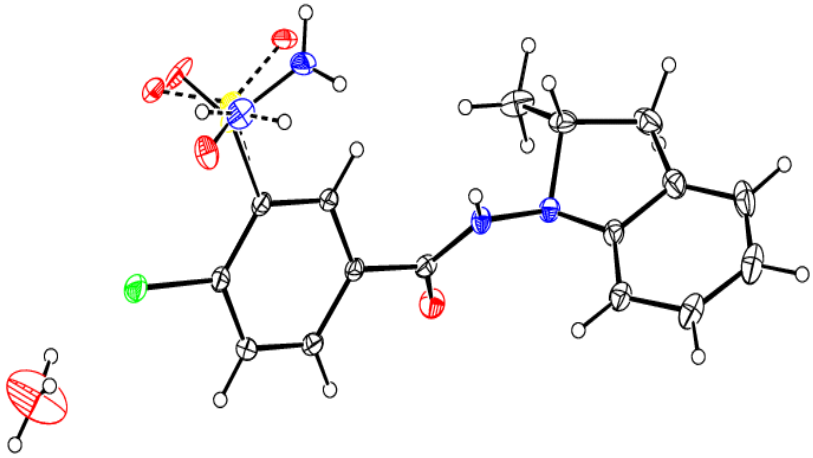
B-4

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF INDAPAMIDE HEMIHYDRATE

Joanna Bojarska, Waldemar Maniukiewicz, Andrzej Fruziński, Lesław Sieroń

Institute of General and Ecological Chemistry, Faculty of Chemistry, Łódź University of Technology, Żeromski St. 116, 90-924 Łódź, Poland

The indapamide belongs to the family of non-thiazide sulphonamide diuretic active pharmaceutical ingredients and currently is used for treatment of essential hypertension, that significantly reduced cardiovascular disease, morbidity and mortality [1]. Among sulfonamide diuretics, indapamide (together with chlorthalidone) seems to be the most effective [2]. According to the literature, the indapamide can exist in different polymorphic and pseudopolymorphic forms [3]. Nevertheless, so far only the crystal structure of indapamide hemihydrate from powder diffraction study has been deposited in the CSD [4]. In this work, we have redetermined the crystal structure of indapamide hemihydrate, based on high-precision X-ray single crystal diffraction data. The compound crystallizes in the monoclinic *I*2/*a* space group [a = 15.0586(9), b = 9.6218(6), c = 23.5080(14) A, β = 92.5980(16) °, V = 3402.6(4) A^3] with one molecule in the asymmetric unit. Despite the fact that, this work is rather confirmation of earlier powder diffraction study, but guaranteeing improved structural information and makes possible the analysis of the interactions occurring *via* hydrogen bonding and molecular packing in this compound. The indapamide molecules interact *via* O-H···O hydrogen bonds, generating chains with the graph-set description $C_2^2(18)$, running along the c axis. Additionally, N-H···O and C-H···O interactions result in three-dimensional network. Precise structural analysis of the indapamide crystal structure, including 3D Hirshfeld surface and 2D fingerprint plot, will be presented at the conference.



References

[1] L. Rus, I. Tomuta, C. Iuga, *et all. Farmacia* (2012) 60(1), 92-101.
[2] C. Temperini, A. Cecchi, A. Scozzafava, C. Supuran *J. Med. Chem.* (2009) *52,* 322–328.
[3] P. Ghugare, V. Dogre, P. Karmuse, *et all. J. of Pharm. & Biomed. Anal.* (2006) 61, 999-1004.
[4] M. Smrkolj & A. Meden. (2006) *Pharmazie* 61, 999-1004.

B-5

BADANIA KATALIZATORÓW RODOWYCH METODĄ XRD I SEM-EDS

Andrzej Żarczyński, Joanna Bojarska, Waldemar Maniukiewicz, Paulina Ratajczyk, Marcin Zaborowski, Małgorzata Iwona Szynkowska, Paweł Mierczyński, Marek Kaźmierczak, Radosław Ciesielski, Adam Kędziora

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

W Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej (IChOiE PŁ) realizowane są badania, m. in. nad monolitycznymi katalizatorami zawierającymi metale szlachetne. Kontakty te charakteryzują się zwykle dużą aktywnością w reakcjach utleniania związków organicznych i tlenku węgla, stabilnością, odpornością na dezaktywację i powstawanie depozytu węglowego. Katalizatory zawierające platynę i/lub pallad, a także dodatek rodu są stosowane do dopalania toksycznych składników spalin samochodowych [1-4]. Rod w wielu kompozytach katalitycznych pełni rolę składnika zapobiegającego powstawaniu tlenków azotu [5].

Celem niniejszej pracy było wyznaczenie składu fazowego oraz charakterystyka właściwości powierzchniowych dwóch monolitycznych katalizatorów rodowych (Rh) o nośniku kordierytowym. Nowe katalizatory - przedmioty badań - zawierające rod jako składnik aktywny, spreparowano metodą impregnacji mokrej z zamiarem sprawdzenia ich skuteczności w reakcjach utleniania organicznych związków chloru, które występują jako składniki ciekłych odpadów przemysłowych. Otrzymane monolity były walcami o średnicy 21 mm i długości 90 mm. Miały one szkielet wykonany z kordierytu ($2MgO{\cdot}2Al_2O_3{\cdot}5SiO_2$) charakteryzujący się gęstością cel - 600 cel/cal^2 (cpsi), pokryty warstwą pośrednią (washcoat) z naniesionym rodem w ilościach 0,15 i 1,0 % [6].

Oznaczono powierzchnię właściwą, porowatość i dominujący promień porów obydwu katalizatorów za pomocą aparatu ASAP 2020 firmy Micrometrics - służącego do badań powierzchni metodą BET - niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu. Następnie zastosowano metody rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (XRPD) i skaningową mikroskopię elektronową z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej (SEM-EDS). Do analiz rentgenowskich wykorzystano dyfraktometr polikrystaliczny X`PERT PRO MPD firmy PANalytical. Zastosowano promieniowanie CuKα uzyskane w wyniku monochromatyzacji promieni X na filtrze niklowym. Do analizy danych wykorzystano program X`Pert High Score Plus oraz bazę danych proszkowych ICDD PDF4.

Badania rentgenowskie potwierdziły obecność rodu, tlenku glinu, ditlenku cyrkonu oraz kordierytu, stanowiącego monolityczną osnowę katalizatorów. Z kolei tlenek glinu i ditlenek cyrkonu to składniki warstwy pośredniej, natomiast rod pełnił funkcję składnika aktywnego katalizatorów.

W oddzielnych badaniach nad utlenianiem modelowego roztworu wodzianu chloralu stwierdzono, że otrzymane w laboratorium IChOiE PŁ katalizatory rodowe są wysoce aktywne i odporne na dezaktywację, dzięki czemu mogą znaleźć zastosowanie praktyczne w instalacji do unieszkodliwiania odpadowych związków chloroorganicznych. Jak dotąd, odpady chloroorganiczne w Polsce są spalane w wysokiej temperaturze około 1350^{o}C (m. in. Anwil S.A - Włocławek, PCC Rokita -

Brzeg Dolny), aby zapewnić całkowite utlenienie odpadów oraz uniknąć powstawania polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów (PCDD/Fs) [7]. Tak wysoka temperatura procesu jest niekorzystna ze względów ekonomicznych, mimo rekuperacji ciepła. Zastosowanie utleniania katalitycznego umożliwia znaczne obniżenie temperatury procesu, zwykle do zakresu 450-600^{o}C.

Literatura

[1] A. Cybulski, J. A. Moulijn, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **36** (1994) 179.
[2] A. Koyer-Gołkowska, A. Musialik-Piotrowska, J. Rutkowski*, Catal. Today*, **90** (2004) 133.
[3] A. Żarczyński, Z. Gorzka, T. Paryjczak, M. Kaźmierczak, Przem. Chem. **85** (2006), 1095.
[4] S. Pitkäaho, L. Matejova, S. Ojala, J. Gaalova, R.L. Keiski, *Appl. Catal. B: Environ.* **113-114** (2012), 150-159.
[5] T. Paryjczak, A. Lewicki, M. Zaborski, *Zielona chemia*, PAN, Oddział w Łodzi, Łódź 2005.
[6] P. Ratajczyk, *Preparatyka, analiza właściwości powierzchniowych i zastosowanie monolitycznego katalizatora rodowego do unieszkodliwiania odpadowego związku chloru,* Praca inżynierska, IChOiE PŁ 2015.
[7] G. Lewandowski, E. Milchert, A. Doroczyński, *Przem. Chem*., **84** (2005), 516.

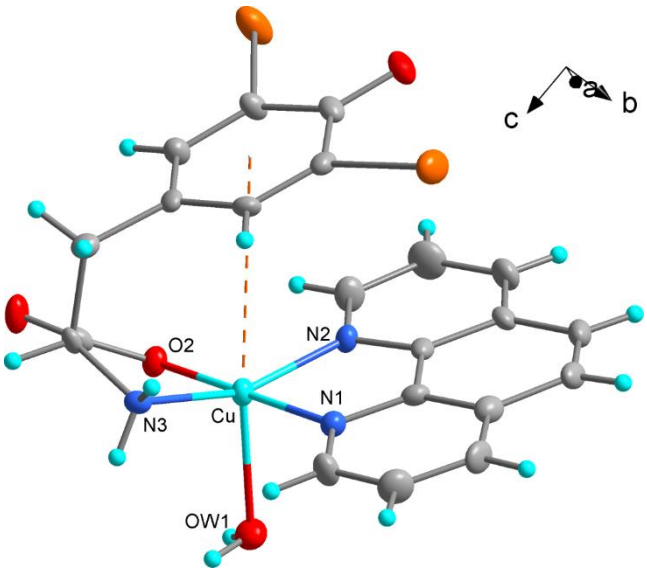
B-6

UNIKALNY KOMPLEKS 3,5-DIJODO-L-TYROZYNY Z JONAMI MIEDZI(II) – WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE, TERMICZNE, SPEKTROSKOPOWE I MAGNETYCZNE

J. Kwaśniewska[a], J. Tokar[a], A. Gągor[b], A. Gorzsás[c], M. Duczmal[a], A. Wojciechowska[a]

[a]Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Polska
[b]Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław, Polska
[c]Department of Chemistry, Umeå University, 901 87 Umeå, Sweden

3,5-dijodo-L-tyrozyna, czyli kwas (2S)-2-amino-3-(4-hydroksy-3,5-dijodofenylo) jest substratem w syntezie dwóch podstawowych hormonów gruczołu tarczycowego – trijodo-L-tyroniny (T3) oraz tyroksyny (T4) [1]. Związki kompleksowe tyroksyny i jej pochodnych, w tym 3,5-dijodo-L-tyrozyny, z jonami metali są bardzo trudne w krystalizacji. Świadczy o tym fakt, iż w Bazie CSD [2] zdeponowane są tylko 4 struktury kompleksów dijodo-L-tyrozynowych. W toku wielu przeprowadzonych syntez wyizolowany został krystaliczny związek kompleksowy jonów Cu^{2+} z 3,5-dijodo-L-tyrozyną oraz 1,10-fenantroliną o wzorze $[Cu(L\text{-}I_2tyr)(phen)(H_2O)]\cdot 2H_2O$. Związek krystalizuje w ortorombowym układzie krystalograficznym, grupie przestrzennej $P2_12_12_1$, o następujących parametrach komórki elementarnej: a = 9,1978(5), b = 15,1171(8) i c = 17,2463(7) Å. Objętość komórki wynosi 2398 $Å^3$, a upakowanie Z=4. Jednostka asymetryczna struktury składa się z kompleksu $[Cu(phen)(L\text{-}I_2tyrO^-)(H_2O)]$ i dwóch cząsteczek wody krystalicznej. Koordynacja aminokwasu do jonu Cu(II) następuje przez atom tlenu grupy karboksylanowej O(2) i atom azotu grupy aminowej N(3) 3,5-dijodo-L-tyrozyny, natomiast przez atomy azotu N(1) i N(2) łączy się z 1,10-fenantroliną. Otoczenie tworzone przez atomy donorowe skoordynowanej cząsteczki aminokwasu, aminy heterocyklicznej oraz skoordynowanej cząsteczki wody to zniekształcona piramida o podstawie kwadratu i chromoforze $[N_2N'OO']$. Podstawa piramidy tworzona jest przez atomy azotu pochodzące z 1,10-fenantroliny oraz L-tyrozynowe atomy tlenu i azotu grup COO^- i NH_2. W wierzchołku ulokowany jest atom tlenu skoordynowanej cząsteczki wody krystalicznej.

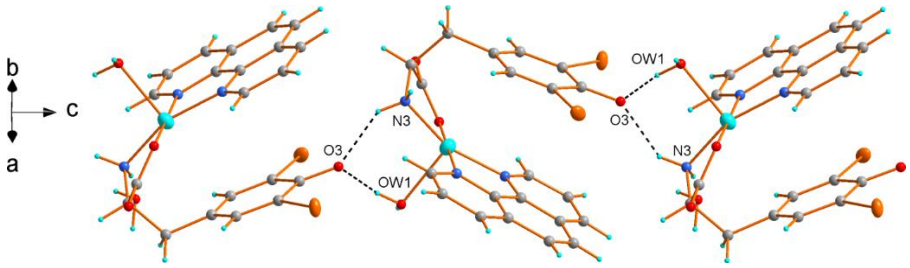


Rys. 1. Budowa sfery koordynacyjnej w kompleksie $[Cu(phen)(L\text{-}I_2tyrO^-)(H_2O)]$.

B-6

Długości wiązań sfery koordynacyjnej mieszczą się w zakresie 1,96 Å do 2,32 Å. Natomiast atom tlenu O_{H2O} oddalony jest od centrum metalicznego o 2,318 Å. Ligandy kleszczowe powodują deformację podstawy piramidy Podstawa piramidy jest mocno zdeformowana, zarówno ze względu na różnice w długości wiązań, jak i na wartości kątów. Azoty aminy heterocyklicznej z jonami Cu^{2+} tworzą kąty N2-Cu-Ni o wartości 83,1°. Podobnie chelatacja aminokwasu wymusza kąt O2-Cu-N3 o wartości 83,6(3)°.. Tylko kąt O2-Cu-OW1 zachowuje wartość 90°, zbliżony jest N1-Cu-OW1. Natomiast kąty N3-Cu-OW1 i N2-Cu-OW1 znacznie odbiegają od wartości 90°, co powoduje wyniesienie atomu Cu nad płaszczyznę podstawy piramidy.

Związek jest monomerem, a odległości między izolowanymi centrami miedziowymi wynoszą 9,148 Å, 9,429 Å, 9,530 Å i 15,117 Å. Struktura jest stabilizowana przez system wiązań wodorowych tworzonych przez obydwa tleny grupy karboksylanowej (O1 i O2) oraz atomy cząsteczki wody OW3. Grupa NH_2 (N3) tworzy wiązanie z atomem tlenu cząsteczki OW2 i z fenolowym atomem tlenu (O3), łącząc dwie monomeryczne jednostki [Cu(phen)(L-I_2tyr)(H_2O)]. Dodatkowo, dwie jednostki monomeryczne połączone są wiązaniem tworzonym przez atom O3 i atom OW1 skoordynowanej cząsteczki wody.



Rys. 2. Wiązania wodorowe występujące pomiędzy jednostkami monomerycznymi.

Badanie stabilności termicznej kompleksu wykazało, iż związek ulega rozpadowi już w zakresie temperatur 50-150°C, tracąc w pierwszej kolejności cząsteczki wody krystalicznej, a następnie skoordynowanej. Obserwowany w widmie FT-IR szeroki obszar absorpcji w zakresie 3500 do 2000 cm^{-1} jest związany z drganiami νOH zarówno cząsteczek wody skoordynowanej, jak i nieskoordynowanej, ale również grupy OH pierścienia fenolowego. Ostre słabo intensywne pasma z maksimami przy wartościach 3560 i 3256 cm^{-1} przypisuje się drganiom ν_{as} oraz ν_{sym} grupy NH_2. Na widmie Ramana obserwujemy odpowiednio kilka pasm w obszarze 1700 do 1400 cm^{-1}, które odpowiadają drganiom skoordynowanych grup NH_2 i COO^- [3]. Szerokie i asymetryczne pasmo z maksimum przy 16220 cm^{-1} jest wynikiem przejść elektronowych typu *d-d* w polu krystalicznym o symetrii piramidy kwadratowej. Powyżej 5 K podatność magnetyczna związku spełnia prawo Curie-Weissa (μ = 1,87 μ_B). Wartości całek wymiany, szacowane dla różnych modeli oddziaływań wymiennych, nie przekraczają 0,001 K.

Literatura

[1] F. Zhang, A. Odani, H. Masuda, O. Yamauchi, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 7148.
[2] J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edington, M. Kessler, C. F. Macrea, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr*. **B58** (2002) 389.
[3] K. Nishikida, E. Nishio, R. W. Hannah „Selected Applications of Modern FT-IR Techniques" *Kodansha Ltd*. (1995)

B-7

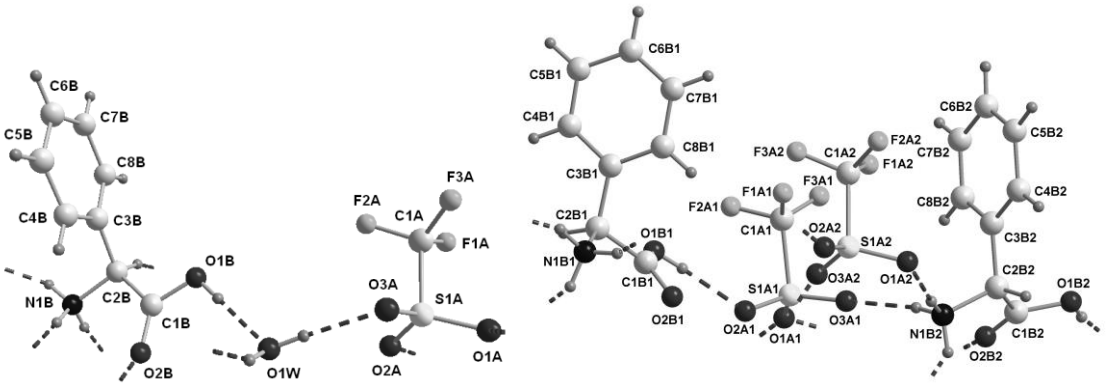
DEHYDRATION PROCESS IN DL-α-PHENYLGLYCINIUM TRIFLUOROMETHANESULFONATE MONOHYDRATE CRYSTAL

Łukasz Wołoszyn[a], Maria M. Ilczyszyn[a], Vasyl Kinzhybalo[b]

[a]*Faculty of Chemistry, Wrocław University, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*
[b]*Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS, Okólna 2, 50-422 Wrocław*

Phenylglycine, non-protic amino acid, attracts considerable attention because of its medical application, *i.e.* as a starting material in semisynthetic penicillins and cephalosporins production [1,2]. Trifluoromethanesulfonic acid salts in some cases demonstrate very interesting properties. Some of them prove to be the plastic crystals [3], showing high thermal stability and high temperature phase transitions. Moreover many crystalline salts containing trifluoromethanesulfonic anion, because of its motion in the crystalline net, demonstrate large ionic conductivity. These crystalline salts are called solid electrolytes [4,5].

In this work, single crystal X-ray diffraction, vibrational (infrared and Raman) and calorimetric (DSC, TG) data for DL-α-phenylglycinium trifluoromethanesulfonate monohydrate crystal (abbreviated as PGTFH) are presented and discussed. Additionally, powder X-ray diffraction at various temperatures and infrared spectra above room temperature were measured in order to explain mechanism of a dehydration process in the studied crystal. Our preliminary results show that dehydration process is accompanied by significant changes in the PGTFH structure.



a) b)

Fig. 1. Asymmetric unit of (a) PGTFH and (b) PGTF.

The selected results obtained by us are as follows:

1. PGTFH crystallizes in the *C*2/*c* space group of the monoclinic system (Z = 8). The asymmetric unit consists of a protonated form of phenylglycine ($^{+}NH_3$–CH(Ph)–COOH), a trifluoromethanesulfonic anion ($CF_3SO_3^-$) and a water molecule. Three types of hydrogen bonds were found in PGTFH: O–H···O (with O···O distances of 2.6-2.7 Å), N–H···O (with N···O distances of 2.8-2.9 Å) and C–H···O (with C···O distance of ~3.4 Å).

2. The single crystal variable temperature XRD experiment up to 100 °C revealed transformation of the monocrystalline sample during dehydration into multi-crystal. The model of a structure of a dehydrated phase (PGTF) was determined from multiple twin. Powder X-ray diffraction experiment was carried out on PGTF sample to confirm the model obtained from the single crystal XRD study.
3. DSC and TG experiments confirmed a dehydration process of the PGTFH crystal at about 80 °C (353 K) observed in the single crystal variable temperature XRD experiment.
4. Structural changes arise from dehydration in PGTFH are clearly marked on the temperature dependent infrared spectra. The changes are detected mainly in the region of stretching vibrations of the NH_3^+ group and the C=O bond and bending vibrations of $CH_{(ring)}$.

References

[1] A. Satyam, M. D. Hocker, K. A. Kanemaguire, A. S. Morgan, H. O. Villar, M. H. Lyttle, *J. Med. Chem.*, **39** (1996) 1736.
[2] L. R. Jayasinghe, A. Datta, S. M. Ali, J. Zymunt, D. G. Vander Velde, G. I. Georg, *J. Med. Chem.*, **37** (1994) 2981.
[3] J. M. Pringle, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *J. Mater. Chem.*, **20** (2010) 2056.
[4] L. van Wüllen, L. Hildebrandt, M. Jansen, *Solid State Ionics*, **176** (2005) 1449.
[5] L. Hildebrandt, R. Dinnebier, M. Jansen, *Inorg. Chem.*, **45** (2006) 3217.

B-8

DITHIADIAZOLYL RADICALS - STRUCTURES AND CHARGE DENSITIES OF THEIR CRYSTALS AND COCRYSTALS

Sławomir Domagała[1], Krzysztof Kość[1], Sean W. Robinson[2], Delia A. Haynes[2], Krzysztof Woźniak[1]

[1] Department of Chemistry, University of Warsaw, Warszawa, Poland
[2] Department of Chemistry and Polymer Science, Stellenbosch University, Republic of South Africa

Purely organic systems can exhibit conductivity, superconductivity or magnetically ordered phases - properties usually thought as restricted only for crystals containing metallic centres (Cu, Mn, etc.). One of the most intriguing groups of such systems is a family of dithiadiazolyl radicals.[1] These radicals are chemically stable, so they can be arranged in closely packed structures. Relatively high electrostatic polarization allows for inter- and intramolecular S…N interactions. In the crystal phase, the dithiadiazolyl group often co-exists with a phenyl molecular fragment, which further stabilizes the crystal lattice by introducing an intermolecular $\pi...\pi$ aromatic interactions (e.g. phenyl…perfluorophenyl stack interaction). The spin structure of these compounds is strongly coupled to the crystal structure. One can then try to adjust the magnetic properties (e.g. FM-AFM ordering) of such systems by small changes of structural parameters (e.g. distances between molecules in stack). This and other intriguing properties suggest that the dithiadiazolyl radicals are promising candidates for the construction of molecular devices.

The scope of the work was to determine the quantitative electron density distribution and its parameters (ρ and Δρ in critical points, integrated charges, etc.) for the series of model crystals of radicals belonging to dithiadiazolyl family.[2] The Hansen-Coppens multipole expansion of electron density model was refined against the high resolution ($\sin\theta/\lambda > 0.7 Å^{-1}$). X-ray diffraction data to obtain the best models of the electron density distribution in given crystals. These models were then used to calculate quantitative electron density properties using the Bader's Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) such as critical points parameters (ρ_{CP}, $\Delta\rho_{CP}$, bond paths), atomic basins or integrated electron density parameters (integrated charges, atomic multipoles and volumes, etc). The obtained results and detailed analysis of dithiadiazolyl radicals should hopefully help in a better understanding of the magnetic phenomena in organic systems.

References

[1] Rawson, J. M., Alberola, A., Whalley, A., J. Mater. Chem. 16, (2006), 2560-2575.
[2] C. Allen, D.A. Haynes, C.M. Pask, J.M. Rawson, CrystEngComm 11, (2009), 2048-2050.

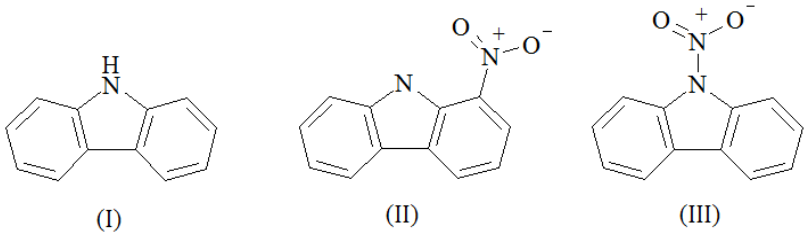
B-9

WPŁYW GRUPY NITROWEJ NA Π-ELEKTRONOWĄ DELOKALIZACJĘ KARBAZOLU

Katarzyna Gajda, Bartosz Zarychta, Katarzyna Kopka, Zdzisław Daszkiewicz i Krzysztof Ejsmont

Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii, ul. Oleska 48, 45-052 Opole

Karbazol oraz jego pochodne wykorzystywane są do produkcji półprzewodników organicznych, laserów i ogniw słonecznych, a usieciowany materiał polikarbazolowy jest szeroko stosowany jako donor elektronów w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED) [1-3]. Do opisu cech strukturalnych oraz elektronowych wybrano niepodstawiony karbazol (I) oraz dwa układy podstawione grupą nitrową: 1-nitro-9H-karbazol (II) oraz 9-nitrokarbazol (III). Wzory strukturalne badanych związków przedstawiono na Rysunku 1.



(I) (II) (III)

Rys. 1. Wzory strukturalne analizowanych układów: 9H-karbazol (I), 1-nitro-9H-karbazol (II), 9-nitrokarbazol (III).

Dla analizowanych układów wyznaczono wpływ podstawnika nitrowego na aromatyczność pierścieni fenylowych oraz pierścienia pirolowego. W tym celu obliczono bazujący na kryterium geometrycznym indeks aromatyczności HOMA (z ang. Harmonic Oscillator Model of Aromaticity) [4,5]. Dla struktury krystalicznej największy spadek aromatyczności pierścienia pirolowego występuje w przypadku struktury (III), natomiast dla struktury (II) zaobserwowano jej nieznaczny wzrost. W przypadku struktury (III) zaobserwowano również wzrost aromatyczności pierścieni fenylowych, co może świadczyć o największej stabilizacji układu w przypadku podstawienia w pozycji 9 karbazolu. Uzyskane wyniki są zbliżone do wartości uzyskanych dla struktury zoptymalizowanej metodami kwantowo-mechanicznymi. W przypadku struktur krystalicznych zauważalne są niewielkie deformacje cząsteczek. Kąt pomiędzy płaszczyzną pierścienia fenylowego a płaszczyzną pierścienia pirolowego wynosi 0,40(7)^{o} dla struktury (III) i 1,82(18)^{o} dla struktury (II) [6].

Literatura

[1] Shirota, Y. & Kageyama, H. (2007). Chem. Rev. 107, 953–1010.
[2] Tao, Y., Yang, C. & Qin, J. (2011). Chem. Soc. Rev. 40, 2943–2970.
[3] Yook, K. S. & Lee, J. Y. (2012). Adv. Mater. 24, 3169–3190.
[4] Krygowski, T. M. (1993). J. Chem. Inf. Comput. Sci. 33, 70–78.
[5] Krygowski, T. M. & Cyrański, M. K. (1996). Tetrahedron, 52, 10255–10264.
[6] Gajda, K., Zarychta, B., Kopka, K., Daszkiewicz, Z. & Ejsmont, K. (2014) Acta Cryst. C70, 987–991.

B-10

CRYSTALLOGRAPHIC STUDY OF PYRROLE-3-CARBOXYLIC ACID AND ITS HEMIHYDRATE

Grzegorz Świderski [2], Krzysztof Brzeziński [1], Sławomir Wojtulewski [1]

[1]Institute of Chemistry, University of Bialystok, Hurtowa 1, 15-399 Bialystok, Poland
[2]Division of Chemistry, Bialystok University of Technology, Zamenhofa 29, 15-435 Bialystok, Poland

The synthesis of pyrrole-3-carboxylic acid (P3CA) was described in early sixtieths last century [1]. Recently, P3CA was revealed to be a natural compound present in the culture of *Penicillium chrysogenum*, a halotolerant fungus [2]. Nevertheless, the crystal structure of P3CA was elusive until now. In order to obtain monocrystals, P3CA was dissolved in 99.8% and 96% ethanol. Crystals were obtained after slow evaporation at 293 K. X-Ray diffraction data were collected at 100 K. The crystal structures were solved and refined using Olex2 combined with SHELXS and SHELXL97 programs [3-5]. Resultant crystal structures indicate that depending on the solvent used, P3CA crystalizes in a pure form or a hemihydrate. Presented study is based on the Hirshfeld surface analysis.[6] It provides crucial information about the quantity and quality of non-covalent interactions in both crystal structures. The supramolecular synthons were defined and described in terms of quantum-chemical calculations (DFT).

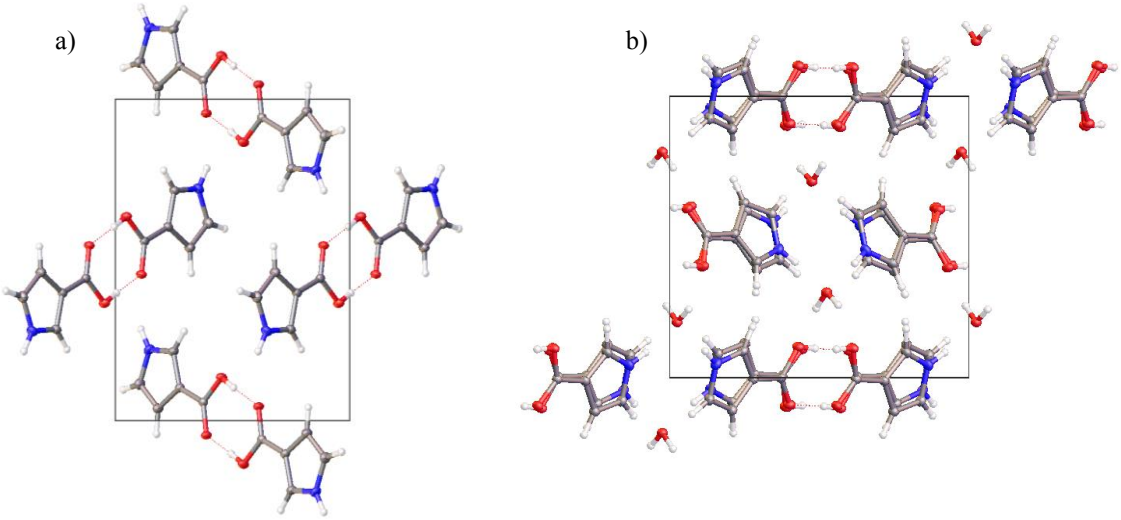


Fig. 1. Crystal structure of pyrrole-3-carboxylix acid (a) and its hemihydrate (b).

Acknowledgements: The X-ray diffractometer in the Center of Synthesis and Analysis BioNanoTechno of University of Bialystok was funded by EU, project no: POPW.01.03.00-20-004/11.

References

[1] Rapoport, H. and C.D. Willson, Journal of Organic Chemistry, 1961. 26(4): p. 1102-&.
[2] Peng, X.P., et al., Journal of Natural Products, 2011. 74(5): p. 1298-1302.
[3] Bourhis, L.J., et al., Acta Crystallographica Section A, 2015. 71(1): p. 59-75.
[4] Dolomanov, O.V., et al., Journal of Applied Crystallography, 2009. 42(2): p. 339-341.
[5] Sheldrick, G.M., Acta Crystallographica Section A, 2008. 64: p. 112-122.
[6] Spackman, M.A. and D. Jayatilaka, Crystengcomm, 2009. 11(1): p. 19-32.

B-11

POLIMORFIZM KONFORMACYJNY CHLOROWODORKU OLOPATADYNY

Marta Łaszcz, Kinga Trzcińska, Anna Witkowska, Agnieszka Ciesielska i Katarzyna Badowska-Rosłonek

Instytut Farmaceutyczny, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

Substancja olopatadyna jest antagonistą receptora histaminy H1 o działaniu przeciwzapalnym i przeciwalergicznym. Polimorfizm chlorowodorku olopatadyny został opisany w trzech zgłoszeniach patentowych [1-3]. Analiza danych literaturowych wskazuje na istnienie dwóch form polimorficznych w konfiguracji *cis* i jednej formy w konfiguracji *trans*.

Wyznaczono struktury krystalograficzne dwóch konformerów *cis* (formy I i II) na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształu. Formy I i II krystalizują w układzie jednoskośnym w grupach przestrzennych odpowiednio $P2_1/n$ oraz $P2_1/c$. Konformacja molekuł w obu formach *cis* zależy od geometrii pierścienia oksepanowego. Molekuły obu konformerów tworzą centrosymetryczne dimery połączone przez wiązania wodorowe typu N-H…Cl oraz O-H…Cl. Główna różnica pomiędzy konformerami jest w wiązaniu wodorowym typu C-H…O. W formie I wiązanie wodorowe typu C-H…O występuje między atomem tlenu z grupy karbonylowej a atomem wodoru z pierścienia aromatycznego. Natomiast w formie II wiązanie typu C-H…O powstaje między atomem tlenu z grupy karbonylowej a atomem wodoru pochodzącym od atomu węgla w hybrydyzacji sp^2.

	Chlorowodorek olopatadyny	
	Forma I (izomer *cis*)	**Forma II (izomer *cis*)**
Wzór sumaryczny	$C_{21}H_{23}NO_3$•HCl	
Masa cząsteczkowa	373,87 (g•mol^{-1})	
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Parametry komórki elementarnej	a = 7,2659(2) Å b = 27,7705(7) Å c = 9,6430(2) Å β = 98,574(2) °	a = 15,625(3) Å b = 7,1939(13) Å c = 19,310(3) Å β = 119,929(12) °
Z	4	4
Gęstość (obliczona)	1,291 mg/m^3	1,320 mg/m^3
Objętość komórki elementarnej	1924,00(8) Å^3	1881,1(6) Å^3

Literatura
[1] WO 2007/105234,
[2] WO 2007/110761,
[3] WO 2007/119120.

Podziękowania
Pomiary rentgenostrukturalne dla chlorowodorku olopatadyny wykonano w Laboratorium Badań Strukturalnych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

B-11

Badania nad chlorowodorkiem olopatadyny wykonano w ramach projektu: „Opracowanie innowacyjnych technologii leków oftalmicznych o szczególnym znaczeniu terapeutycznym i społecznym” nr UDA-POIG.01.03.01-14-068/08-00. Projekt współfinansowany przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

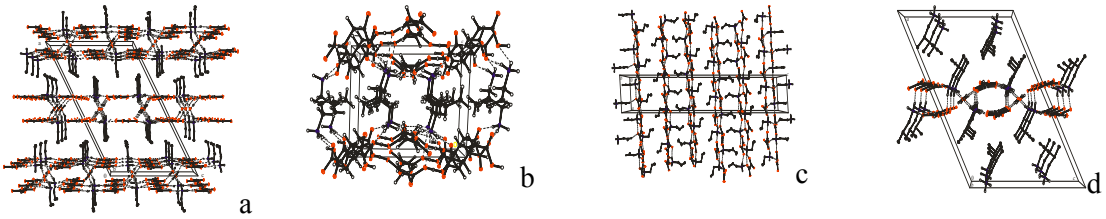
B-12

WIĄZANIA WODOROWE W KRYSZTAŁACH SOLI KWASÓW DIKARBOKSYLOWYCH Z AMINAMI ALIFATYCZNYMI

Błażej Dziuk, Katarzyna Franczok, Bartosz Zarychta i Krzysztof Ejsmont

Wydział Chemii, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole

Projektowanie nowych materiałów o ciekawej strukturze i właściwościach jest bardzo ważnym obszarem badań w inżynierii materiałowej. Strategia ta oparta jest na tworzenie się wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami i/lub jonami w kryształach. Struktury zbudowane z kwasów karboksylowych i amin alifatycznych stanowią doskonały przykład związków stabilizowanych przez oddziaływania jonowe wraz z silnymi wiązaniami wodorowymi typu N-H…O. W solach kwasu szczawiowego z aminami występuje wiele charakterystycznych motywów strukturalnych, takich jak: pojedyncze monoaniony szczawianowe, dimery lub łańcuchy liniowe utworzone przez silne wiązania wodorowe typu O-H…O [1,2]



Rys. 1. Struktura krystaliczna (a) hydratu szczawianu alliloamoniowego, (b) bursztynianu alliloamoniowego, (c) szczawianu bis(alliloamoniowego) oraz (d) hydratu szczawianu izobutyloamoniowego.

W oparciu o sole kwasów dikarboksylowych z aminami alifatycznymi przeanalizowano supramolekularne struktury czterech soli: hydratu szczawianu alliloamoniowego (I), hydratu szczawianu alliloamoniowego (II), szczawianu bis(alliloamoniowego) (III), hydratu szczawianu izobutyloamoniowego (IV) (Rys. 1). W strukturach krystalicznych (I), (II) i (IV), podsieci anionowe są stabilizowane przez silne siązania wodorowe typu O-H…O, natomiast w strukturze (III), w której aniony są nieprotonowane obserwuje się silne wiązania wodorowe typu N-H…O. Anionowe i kationowe konstrukcje związane są ze sobą przez wiązania N-H…O, którym towarzyszyszą oddziaływania elektrostatyczne. Cząsteczki tworzą różne motywy strukturalne, tj: łańcuchy (I), spiralne łańcuchy (II), warstwy (II), (III) lub kanały (IV), w zależności od układu wiązań wodorowych [3-6].

Literatura

[1] G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc*., **135**, (2013) 9952-9967.
[2] R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C. N. R. Rao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*., (2001) 699-706.
[3] B. Dziuk, B. Zarychta, K. Ejsmont, *Acta Cryst*. **E70**, (2014) o852.
[4] B. Dziuk, B. Zarychta, K. Ejsmont, *Acta Cryst*. **E70**, (2014) o917-o918.
[5] B. Dziuk, B. Zarychta, K. Ejsmont, *Acta Cryst*. **E70**, (2014) o1229-o1230.
[6] B. Dziuk, B. Zarychta, K. Ejsmont, *Acta Cryst*. **E70**, (2014) o1175.

B-13

WPŁYW EFEKTU PODSTAWNIKOWEGO ORAZ WIĄZAŃ WODOROWYCH NA Π-ELEKTRONOWĄ DELOKALIZACJĘ W 2-AMINO-3,5-DINITROPIRYDYNIE

Paulina Sołtysiak, Błażej Dziuk, Bartosz Zarychta, Zdzisław Daszkiewicz i Krzysztof Ejsmont

Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii, ul. Oleska 48, 45-052 Opole

Aromatyczne związki heterocykliczne odgrywają ważną rolę między innymi w procesach biochemicznych i fotochemicznych [1,2], stanowią też ważna klasę substancji chemicznych znajdujących zastosowanie jako barwniki [3], leki [4] oraz materiały wybuchowe [5]. Kluczową rolę w badaniach tej grupy związków odgrywa poznanie ich struktury elektronowej jak również czynników, które mogą ją modyfikować. Analiza wpływu grupy nitrowej i aminowej na aromatyczność sześcioczłonowych układów heterocyklicznych wykazała, iż pochodne aminowe wykazują znacznie niższą aromatyczność niż pochodne nitrowe [6].

Do analizy efektu podstawnikowego w pirydynie wybrano zatem jej pochodną zawierającą w położeniu *orto* grupę aminową oraz dwie grupy nitrowe w pozycjach *meta* do pirydynowego atomu azotu. Strukturę krystaliczną i molekularną tej pochodnej wyznaczono w temperaturze 100K przy zastosowaniu dyfraktometrii rentgenowskiej.
W sieci krystalicznej analizowanej pochodnej pirydyny występują wiązania wodorowe typu N–H…O oraz N–H…N, w których rolę donora pełni atom azotu grupy aminowej a rolę akceptora atomy tlenu grupy nitrowej oraz pirydynowy atom azotu. Struktura dwóch symetrycznie niezależnych cząsteczek jest stabilizowana przez jedno wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe typu N–H…O oraz trzy słabsze wiązania wodorowe typu C–H…O. Stosując obliczenia kwantowo-mechaniczne metodą DFT uzyskano strukturę (grupa punktowa symetrii C_S) izolowanej cząsteczki analizowanej pochodnej pirydyny. W celu określenia efektu podstawnikowego oraz wpływu wewnątrzcząsteczkowych i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych na aromatyczność pierścienia pirydynowego obliczono bazujący na kryterium geometrycznym indeks aromatyczności HOMA (*z ang.* Harmonic Oscillator Model of Aromaticity) [7,8]. Wyniki tych obliczeń jak również analiza zmian w π-elektronowej delokalizacji w obrębie analizowanej cząsteczki zostaną zaprezentowane podczas sesji plakatowej.

Literatura

[1] Berg J.M., Tymoczko J.L., Stryer L. (2002) Biochemistry. W. H. Freeman & Company, New York
[2] Pozharskii A.F., Soldatenkov A.T., Katritzky A.R. (2011) Heterocycles in life and society: an introduction to heterocyclic chemistry, biochemistry and applications. Wiley, New York.
[3] Strekowski L. (2008) Topics in heterocyclic chemistry 14, heterocyclic polymethine dyes. Springer, NY, pp 1-241.
[4] Eguchi S. (2006) Topics in heterocyclic chemistry 6, bioactive heterocycles I. Springer, NY, pp 1-220.
[5] Agrawal JP, Hodgson R (2007) Organic chemistry of explosives. Wiley, Chichester.
[6] Omelchenko I.V., Shishkin O.V., Gorb L., Hill F.C., Leszczynski J., *J. Struct. Chem.* **24** (2013) 725.
[7] Krygowski, T.M., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **33** (1993) 70.
[8] Krygowski, T.M., Cyrański, M.K., *Tetrahedron* **52** (1996) 10255.

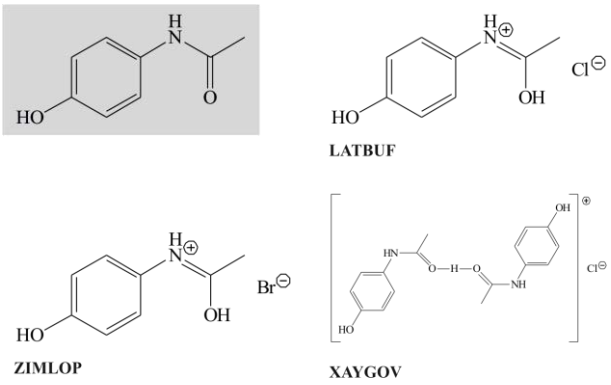
B-14

STRUKTURA KRYSTALICZNA MONOHYDRATÓW HALOGENOWODORKÓW PARACETAMOLU

Damian Trzybiński, **Sławomir Domagała, Marcin Kubsik, Krzysztof Woźniak**

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego,
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa

Paracetamol jest skutecznym i szeroko stosowanym lekiem przeciwbólowym oraz przeciwgorączkowym. Historia jego odkrycia sięga wielu lat wstecz, jednak związek ten wciąż cieszy się niesłabnącą popularnością [1]. Z uwagi na powyższy fakt, został on dostrzeżony również przez badaczy zajmujących się tzw. inżynierią kryształów, co znalazło odbicie w dziesiątkach struktur zdeponowanych w bazie Cambridge Structural Database [2,3]. Co istotne, tylko 3 pośród nich stanowią struktury soli (Rys. 1) [4–6].



Rys. 1. Wzory strukturalne paracetamolu (na szarym polu) oraz jego soli zdeponowanych w bazie CSD (w nawiasach podano kody przypisane poszczególnym związkom).

Sole paracetamolu to układy bardzo słabo poznane, stąd wszelkie badania dotyczące metod ich otrzymywania, struktury oraz właściwości mogą znacząco rozszerzyć bieżący stan wiedzy. Aby tego dokonać zsyntezowaliśmy i dokonaliśmy szczegółowego porównania struktur krystalicznych trzech monohydratów halogenowodorków paracetamolu. Analiza objęła również ustalenie roli, jaką oddziaływania międzycząsteczkowe pełnią w sieciach krystalicznych badanych związków.

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu MAESTRO UMO-2012/04/A/ST5/00609.

Literatura

[1] E.R.T. Tiekink, J. Vittal, M. Zaworotko (Eds), *Organic crystal engineering – frontiers in crystal engineering*, John Wiley and Sons, Ltd, New York (2010).
[2] J.B. Spooner, J.G. Harvey, *J. Int. Med. Res.*, **4** (1976) 1–6.
[3] F. H. Allen, *Acta Cryst. Sect. B*, **58** (2002) 380–388.
[4] S. R. Perumalla, L. Shi, Ch. C. Sun, *CrystEngComm*, **14** (2012) 2389–2390.
[5] S.R. Perumalla, Ch.C. Sun, *CrystEngComm*, **15** (2013) 8941–8946.
[6] S. R. Perumalla, Ch. C. Sun, *Chem. Eur. J.*, **18** (2012) 6462–6464.

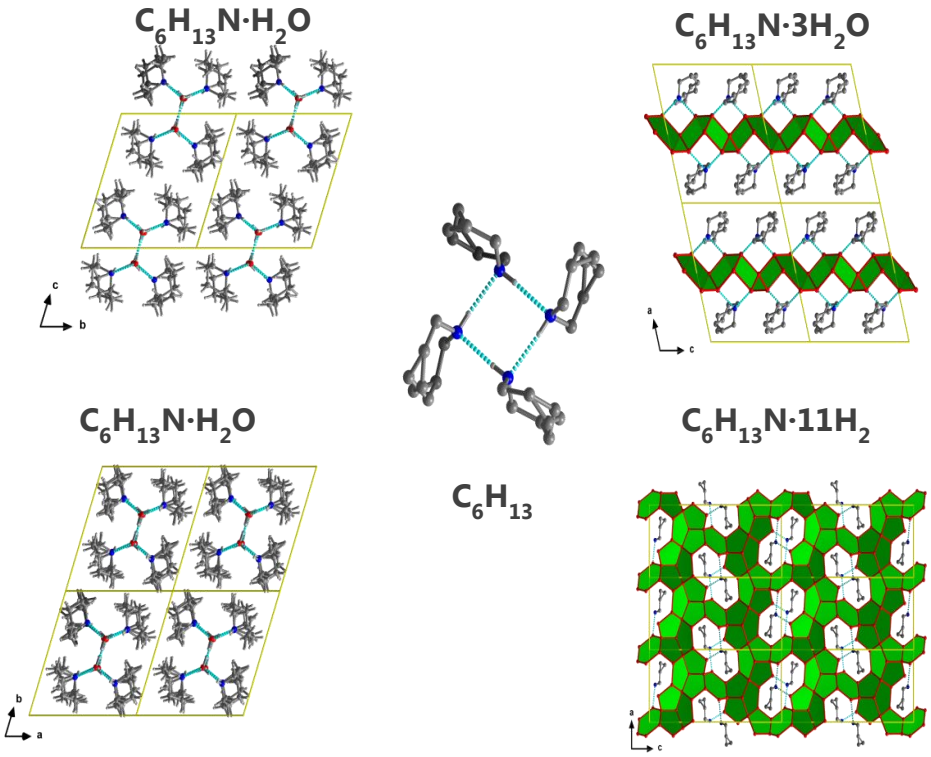
B-15

INŻYNIERIA KRYSTALICZNA AZEPANU I JEGO HYDRATÓW

Patryk Rzepiński, Łukasz Dobrzycki, Roland Boese, Michał K. Cyrański

Wydział Chemii, Laboratorium Zaawansowanej Inżynierii Kryształów im. J. Czochralskiego, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-093 Warszawa

Azepan jest drugorzędową cykliczną aminą alifatyczną, która krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1/n$ z dwiema cząsteczkami w niezależnej części komórki elementarnej. Struktura krystaliczna jest stabilizowana poprzez wiązania wodorowe N–H•••N tworzące cykliczny układ pomiędzy czterema cząsteczkami azepanu (Rys. 1) [1].



Rys. 1. Upakowanie komórki elementarnej azepanu i otrzymanych hydratów.

Obecność tego typu oddziaływań może sprzyjać tworzeniu się interesujących, pod względem strukturalnym, różnych rodzajów solwatów, w szczególności hydratów. Wykorzystując metodę krystalizacji *in situ* [2] sprzężonej z laserem IR otrzymano trzy hydraty azepanu zawierające jedną, trzy i jedenaście cząsteczek wody przypadających na jedną cząsteczkę aminy. W przypadku monohydratu obserwowane jest przejście fazowe. Obydwie fazy krystalizują w grupie przestrzennej $P\bar{1}$ (Rys. 1), różnią się jednak objętością komórki elementarnej. Wiązania wodorowe, obecne w strukturze monohydratu, powodują, że cząsteczki aminy i wody układają się w kolumny. Trihydrat krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1/c$. Cząsteczki wody w tej strukturze tworzą warstwy z zakotwiczonymi do nich (poprzez wiązania N•••O) cząsteczkami amin

(Rys. 1). Undekahydrat, należący do grupy przestrzennej *Pnma*, zawiera trójwymiarową sieć oddziałujących ze sobą cząsteczek wody (Rys. 1). Z formalnego punktu widzenia utworzony układ stanowi semiklatrat ze względu na występujące oddziaływania wodorowe pomiędzy cząsteczkami aminy i wody [3].

Wszystkie przedstawione układy stanowią struktury nieuporządkowane. Odnosi się to zarówno do cząsteczek azepanu jak i wody. W tym ostatnim przypadku obserwowane są alternatywne położenia atomów wodoru.

Podziękowania

Praca została finansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach konkursu OPUS 2 (UMO-2011/03/B/ST4/02591).

Literatura

[1] A. D. Bond, J. E. Davies, S. Parsons, *Acta Cryst. C*, **2008**, *64*, 543-546
[2] R. Boese, M. Nussbaumer, "In Situ crystallisation Techniques", in: "Organic Crystal Chemistry", Ed. D. W. Jones, Oxford University Press, Oxford,England, **1994**, 20-37
[3] D. L. Fowler, W. V. Loebenstein, D. B. Pall, C. A. Kraus., *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1

B-16

X-RAY, HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS, SPECTROSCOPIC AND DFT-CALCULATED STUDY OF 3'-METHYLACETANILIDE (I) AND 3'-METHYLTHIOACETANILIDE (II). PART I

Wioleta Śmiszek-Lindert[1], Elżbieta Chełmecka[2]

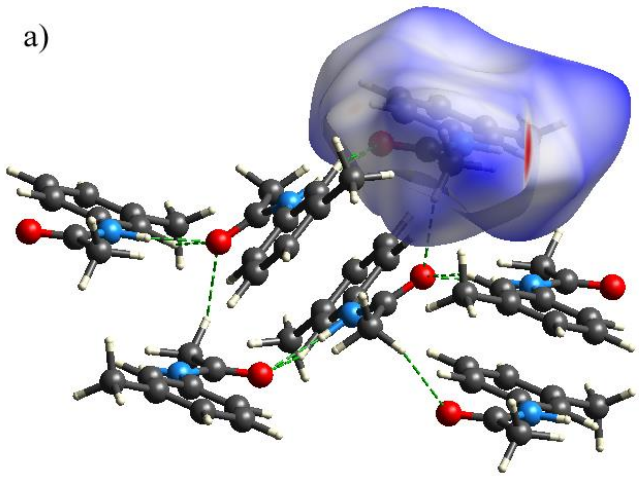
[1]Institute of Mechanised Construction & Rock Mininig, 193A W. Korfantego Street, 40-157 Katowice, Poland
[2]School of Pharmacy with Division of Laboratory Medicine in Sosnowiec, Medical University of Silesia, Katowice, Poland, Department of Statistics, 30 Ostrogórska Street, 41-200 Sosnowiec, Poland

The X-ray structure, theoretical calculation, Hirshfeld surfaces analysis, IR spectra of 3'-methylacetanilide and 3'-methylthioacetanilide were reported. Theoretical calculations of the title compounds isolated molecule have been carried out using DFT at the B3LYP level. The intermolecular interactions in the crystal structure, for both compounds, were analyzed using Hirshfeld surfaces computational method (Fig. 1 (a) and (b), as well as Fig. 2 (a) and (b). The Hirshfeld surface analyses were carried out using the CrystalExplorer program. Distance from the Hirshfeld surface to the nearest nucleus inside and outside the surface has been marked by d_i and d_e, respectively. Whereas, d_{norm} is a normalized contact distance, which has been defined in turn of d_i, d_e and the van der Waals (vdW) radii of the atoms [1]:

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}}$$

d_{norm} has been visualized using a red-white-blue colour scheme. If the atoms make intermolecular contacts closer than the sum of their vdW radii, these contacts will be represented as red spots on the surface. Longer contacts are blue, and white colour is used for contacts around the sum of van der Waals radii. Hirshfeld surface analysis was used for visually analyzing intermolecular interactions in the crystal structure of 3'-methylacetanilide and 3'-methylthioacetanilide.

The details of our research will be presented and discussed.



Percentage of intermolecular contacts contributed to Hirshfeld surface	
N…H	1.8 %
N…N	0.6 %
N…C	0.5 %
O…O	0.1 %
O…H	12.9 %
O…C	0.4%
H…C	23.7%
H…H	59.5 %
C…C	0.5 %

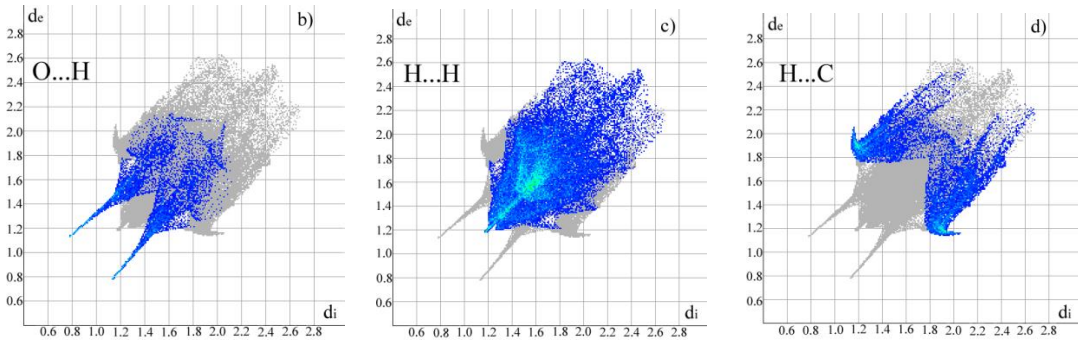
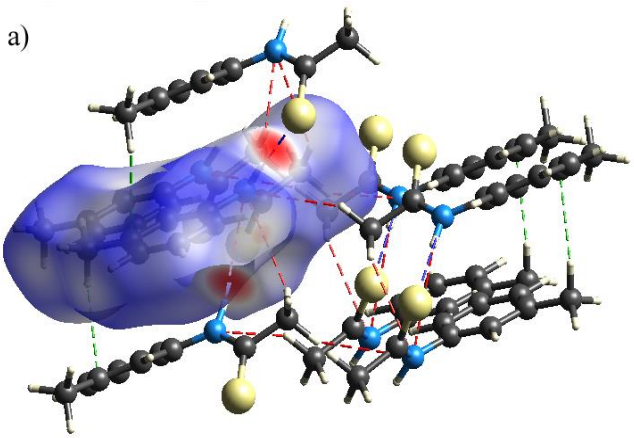


Fig. 1. Hirshfeld surface; a) d_{norm} mapped on Hirshfeld surface for visualizing the intercontacts of the 3'-methylacetanilide. Dotted lines represent hydrogen bonds; b); c); d) fingerprint of the 3'-methylacetanilide. $\boldsymbol{d_i}$ is the closest internal distance from a given point on the Hirshfeld surface and $\boldsymbol{d_e}$ is the closest external contacts.



Percentage of intermolecular contacts contributed to Hirshfeld surface

S . . . S	0.1 %
S . . . H	19.9 %
N . . . H	1.2 %
N . . . C	1.5 %
H . . . H	56.8 %
H . . . C	18.6%
C . . . C	2.0 %

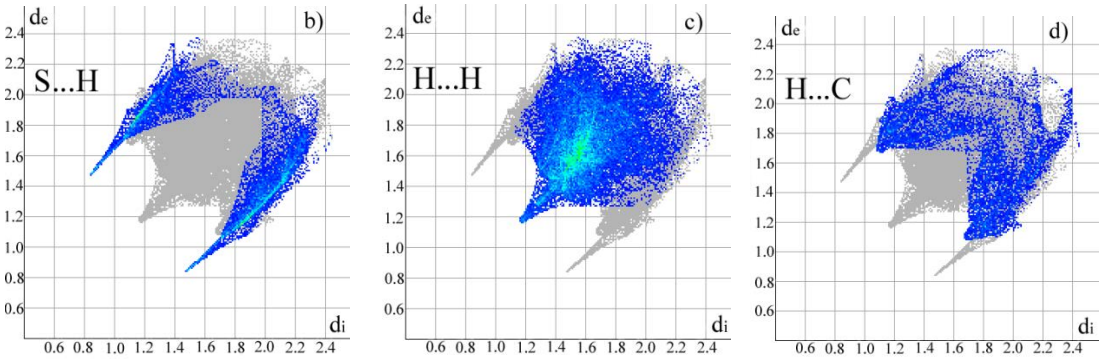


Fig. 2. Hirshfeld surface; a) d_{norm} mapped on Hirshfeld surface for visualizing the intercontacts of the 3'-methylthioacetanilide. Dotted lines represent hydrogen bonds; b); c); d) fingerprint of the 3'-methylthioacetanilide. $\boldsymbol{d_i}$ is the closest internal distance from a given point on the Hirshfeld surface and $\boldsymbol{d_e}$ is the closest external contacts.

Acknowledgement
All of the calculations were performed with the aid of hardware and software at the Wrocław Centre for Networking and Supercomputing WCSS, Wrocław, Poland.

References
[1] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *Crys. Eng. Comm.* 11 (2009) 19.

B-17

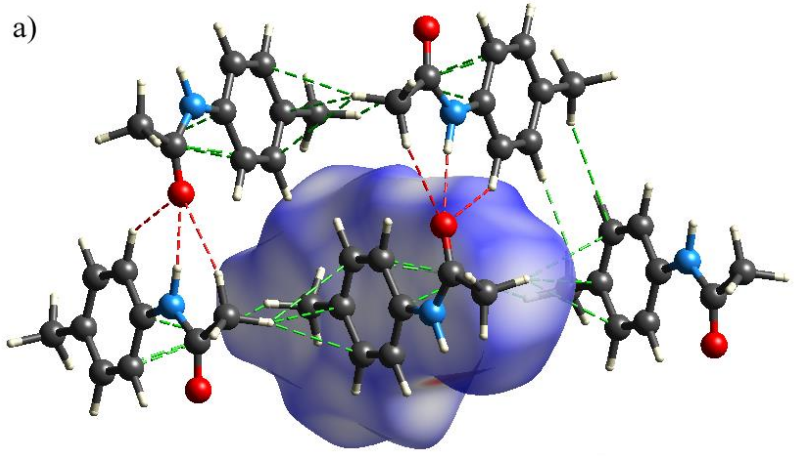
X-RAY, HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS, SPECTROSCOPIC AND DFT-CALCULATED STUDY OF 4'-METHYLACETANILIDE (III) AND 4'-METHYLTHIOACETANILIDE (IV). PART II

Wioleta Śmiszek-Lindert[1], Elżbieta Chełmecka[2]

[1]Institute of Mechanised Construction & Rock Mininig, 193A W. Korfantego Street, 40-157 Katowice, Poland
[2]School of Pharmacy with Division of Laboratory Medicine in Sosnowiec, Medical University of Silesia, Katowice, Poland, Department of Statistics, 30 Ostrogórska Street, 41-200 Sosnowiec, Poland

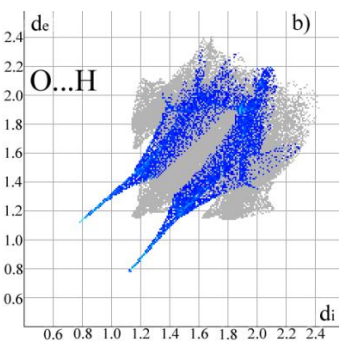
In this work we analyze the relation between molecular structure of amides and thioamides. The X-ray structure, theoretical calculation and Hirshfeld surfaces analysis of 4'-methylacetanilide and 4'-methylthioacetanilide were reported. The molecules of I and III, as well as II and IV are connected by C-H...O and C-H...S hydrogen bonds respectively. The strength of the hydrogen bond was also confirmed by IR spectroscopy. The structure of the experimental IR spectrum has been correctly reproduced by B3LYP/6-31G(d, p) calculations. The intermolecular interactions in the crystal structure, for both compounds, were analyzed using Hirshfeld surfaces computational method (see Fig. 1 (a) - (e), and Fig. 2 (a) - (d).

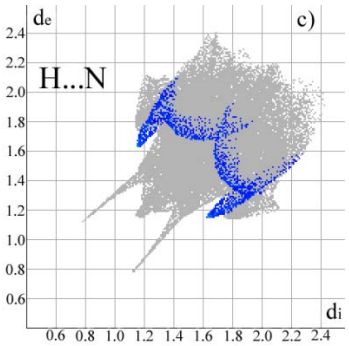
The significance differences between structures all compounds will be presented and discussed.

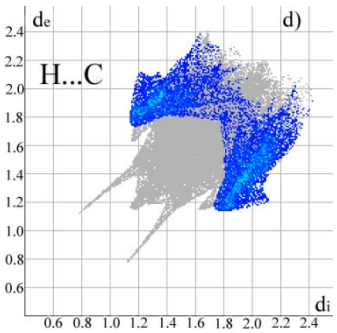


Percentage of intermolecular contacts contributed to Hirshfeld surface

O…H	14.4 %
C…N	0.2 %
N…H	3.9 %
H…C	23.6 %
H…H	57.0 %
C…C	0.9%







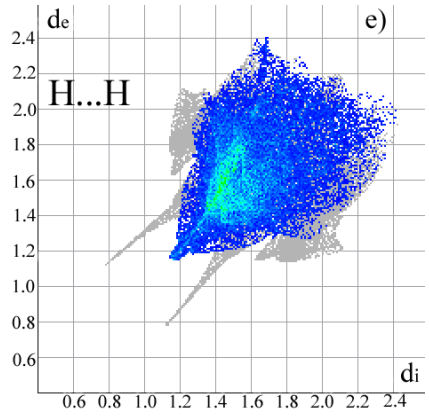
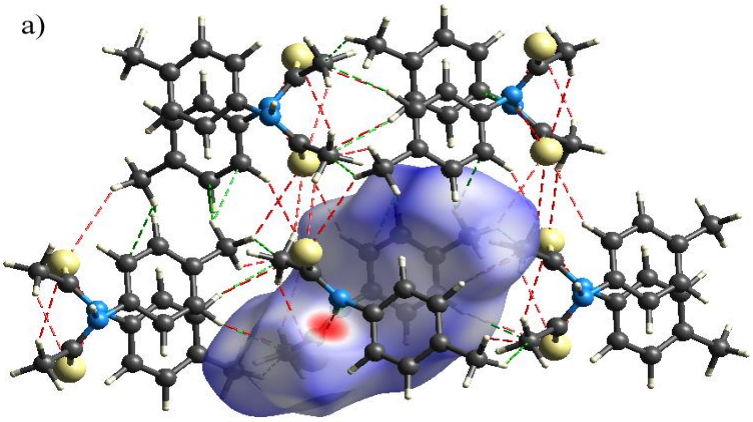


Fig. 1. Hirshfeld surface; a) d_{norm} mapped on Hirshfeld surface for visualizing the intercontacts of the 4'-methylacetanilide. Dotted lines represent hydrogen bonds; b); c); d); e) fingerprint of the 4'-methylacetanilide. d_i is the closest internal distance from a given point on the Hirshfeld surface and d_e is the closest external contacts.



Percentage of intermolecular contacts contributed to Hirshfeld surface	
S . . . H	21.0 %
N . . . H	0.6 %
N . . . C	1.0 %
H . . . H	56.7 %
H . . . C	19.5%
C . . . C	1.2 %

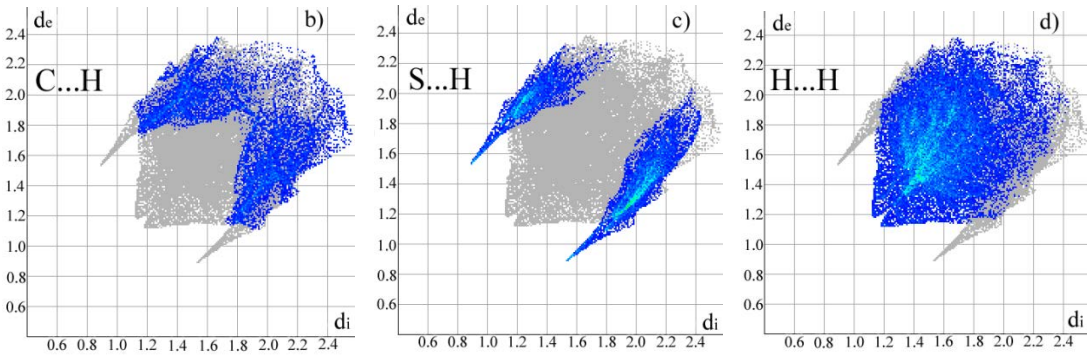


Fig. 2. Hirshfeld surface; a) d_{norm} mapped on Hirshfeld surface for visualizing the intercontacts of the 4'-methylthioacetanilide. Dotted lines represent hydrogen bonds; b); c); d) fingerprint of the 4'-methylthioacetanilide. $\boldsymbol{d_i}$ is the closest internal distance from a given point on the Hirshfeld surface and $\boldsymbol{d_e}$ is the closest external contacts.

Acknowledgement
All of the calculations were performed with the aid of hardware and software at the Wrocław Centre for Networking and Supercomputing WCSS, Wrocław, Poland.

B-18

POLYMORPHS OF 3-CARBOXYETHYLRHODANINE DERIVATIVE

Ewa Żesławska[1], Wojciech Nitek[2], Agnieszka Kania[1], Iwona Stawoska[1], Waldemar Tejchman[1]

[1] Department of Chemistry, Institute of Biology, Pedagogical University, ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków
[2] Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

The treatment of bacterial infections remains a challenging therapeutic problem because of the increasing number of multidrug-resistant bacteria. There is still a need for new antibacterial agents. The rhodanine moiety (Fig. 1) is present in many molecules showing various pharmacological activities. It was reported their antidiabetic, antifungal, antimicrobial, pesticidal and antiapoptotic activity [1-4]. In this group of compounds there are e.g. 3-alkylocarboxylic rhodanine derivatives showing an antibacterial activity.

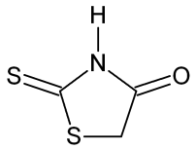


Fig. 1. A molecular diagram of rhodanine

Therefore, we decided to obtain and investigate new 3-alkylocarboxylic rhodanine derivatives. In this report we present results of the crystal structure analysis of (5Z)-5-[4-(N,N-diethylamino)benzylidene]-4-oxo-2-thioxo-3-thiazolidinepropionic acid having potential antibacterial activity. For the investigated compound two crystal forms were obtained. Both polymorphs crystallize in triclinic centrosymmetrical system. The asymmetric unit contains one molecule for one polymorph (P1) and two molecules for the second (P2) (Fig. 2). The differences between the two molecules are observed mainly in conformations of ethyl and carboxyethyl groups. For both polymorphs the strong O-H··O intermolecular hydrogen bonds and the layers in the crystal packing are observed.

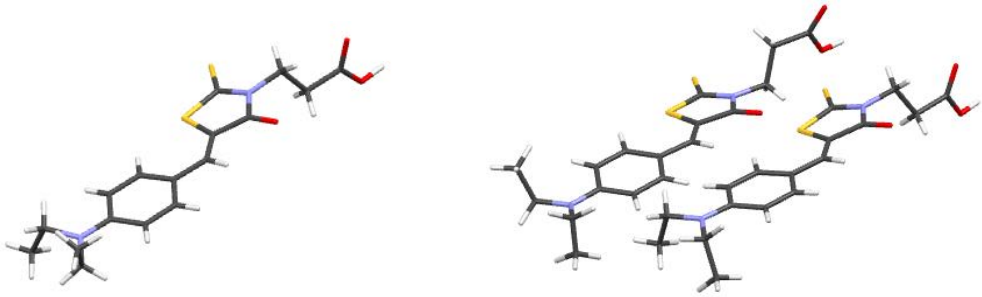


Fig. 2. An overview of the asymmetric unit of P1 and P2

References

[1] R. Murugan, S. Anbazhagan, S.S. Narayanan *Eur J Med Chem* **44(8)** (2009) 3272.
[2] K. Cauhan, M. Sharma, et al. *MedChemComm* **3(9)** (2012) 1104.
[3] M. Guo, C-J Zheng, M-X Song, at al. *Bioorg & Med Chem* **23(15)** (2013) 4358.
[4] C. Muro, M. Yasuda, Y. Sakagami, et al. *Bioscience, Biotech & Biochem* **60(8)** (1996) 1368.

B-19

CRYSTAL STRUCTURES OF 2N-[(2,6-DIMETHYLPHENOXY)-ETHYL]AMINOPROPAN-1-OL ENANTIOMERS

Ewa Żesławska[1], Wojciech Nitek[2], Anna M. Waszkielewicz[3], Henryk Marona[3]

[1] Department of Chemistry, Institute of Biology, Pedagogical University, ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków
[2] Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
[3] Department of Bioorganic Chemistry, Chair of Organic Chemistry, Faculty of Pharmacy, Jagiellonian University Medical College, Medyczna 9, 30-688 Kraków

Epilepsy is one of the most common neurological disorders, characterized by hypersynchronous activity of neurons. Being caused by multiple factors such as genes, trauma, neurodegeneration, or intoxication, it concerns over 50 million people worldwide. Based on the anticonvulsant properties of cardiovascular drugs containing aroxyalkyl or aminoalkanol moieties, such as mexiletine and propranolol [1,2] (Fig. 1), our research was focused on the structural modification of these compounds in order to obtain new anticonvulsants.

Fig. 1. A molecular diagram of mexiletine and propranolol

We present two new crystal structures for aroxyalkylaminoalkanol derivative (ER, ES) with potential anticonvulsant activity. An overview of the asymmetric unit of ER and ES with the atom numbering is presented in Fig.2.

Fig. 2. An overwiew of the asymmetric unit of ER and ES with the atom numbering

The crystals of investigated enantiomers are monoclinic, space group $P2_1$, two molecules in the unit cell. The crystal structures confirm *R* and *S* configuration at C2 atom for ER and ES, respectively. The arrangement of the ether oxygen atom (O2) and the protonated nitrogen atom shows synclinal conformation (gouche). For second oxygen atom (O1) and nitrogen atom also synclinal conformation is observed. The chlorine anion connects two molecules *via* hydrogen bonds between protonated nitrogen atom of one molecule and hydroxyl group of another molecule. The crystal structure is also stabilized by weak C-H···O and C-H···Cl interactions.

References

[1] C. Chew, J. Collett, B.Singh *Drugs* **17** (1979) 161.
[2] W. Fischer *Seizure J. Br. Epilepsy Assoc.* **11** (2002) 285.

B-20

CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF NEW POTENTIAL INHIBITORS OF THE MULTIDRUG RESISTANCE

Ewa Żesławska[1], Wojciech Nitek[2], Jadwiga Handzlik[3]

[1] Department of Chemistry, Institute of Biology, Pedagogical University, ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków
[2] Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
[3] Jagiellonian University-Medical College, Department of Technology and Biotechnology of Drugs, ul. Medyczna 9, 30-688 Kraków

Multidrug resistance (MDR) has become a factor seriously limiting treatment of various diseases, particularly anticancer treatment [1-3]. In most of tumour cell lines, multidrug resistance is often associated with cellular over-expression of drug-transporter known as P-glycoprotein (P-gp), which acts as an efflux pump for various anticancer drugs. Overexpression of P-gp in cancer cells has become a therapeutic target to combat multidrug resistance [1]. Thus, discovery and structural analysis of small molecules being modulators of this transport protein play a significant role in the comprehensive studies on cancer MDR.

Taking this into account two new compounds (**I**, **II**) were synthesized and their crystal structures analysis are presented in this report. Both compounds crystallize in monoclinic system.

I **II**

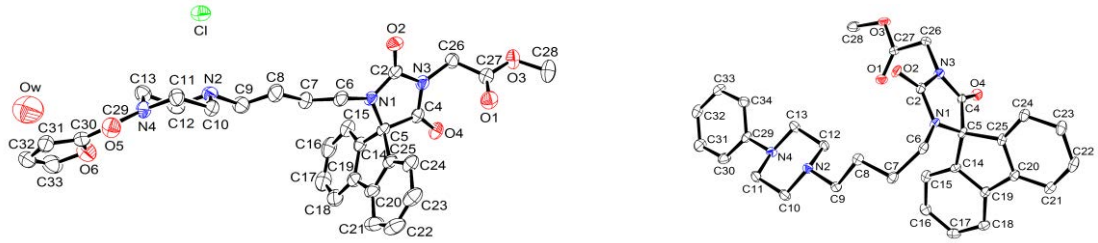


Fig. 1 Atom numbering scheme of **I** and **II**. Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

The conformation of **I** molecule is extended (Fig. 1). The molecule is protonated (at N2) by the proton transfer from HCl and makes hydrogen bond with chlorine anion. The spirofluorene substituent is almost perpendicular to hydantoin ring (86.7°). The conformation of **II** molecule is bent in comparison to **I**, its shape without spirofluorene substituent remains a hairpin (Fig. 1). The spirofluorene substituent is perpendicular to hydantoin ring with the interplanar bond angle 89.6°. The characteristic π-π pair stacking of spirofluorene substituents is observed in the packing of **II** molecules.

References

[1] S. Nobili, I. Landini, B. Giglioni, E. *Mini Curr. Drugs Targets* **7** (2006) 861.
[2] A.A. Stavrovskaya, T. P. Stromskaya *Biochemistry (Moscow)* **73** (2008) 592.
[3] E. Teodori, S. Dei, S. Scapecchi, F. Gualtieri *Farmaco* **57(5)** (2002) 385.

B-21

NEW BIFUNCTIONAL THIOSEMICARBAZONE-BASED LIGAND (BTSC) – EXPERIMENTAL AND THEORETICAL EXPLORATIONS OF MOLECULAR STRUCTURE

Barbara Bankiewicz[1], Sławomir Wojtulewski[1], Karolina H. Markiewicz[1,2], Agnieszka Z. Wilczewska[1,2]

[1]Institute of Chemistry, University of Bialystok, Hurtowa 1, 15-399 Bialystok, Poland
[2]Laboratory of New Technologies of Synthesis and Analysis of Polymers, Center of Synthesis and Analysis BioNanoTechno of University of Bialystok, Hurtowa 1, 15-399 Bialystok, Poland

Thiosemicarbazones are an important class of N,S-donor ligands. In the case of transition metal ions complexes, BTSC combines hard-soft donor character and versatile coordination behavior.[1] Due to the bioinorganic significance they are in the mainstream of current investigations.[2,3] Biological applications are primarily related to their antibacterial, antiviral, and antineoplastic activities.[4,5]

The new bifunctional (complexing and polymerizable) thiosemicarbazone-based ligand was synthesized. It was found that the ligand can crystalize in two forms: pure and solvated hydrochloride. The main difference between them is the conformation: the former is bent whereas the latter is linear one. In order to determine the quantity and the quality of non-covalent interactions in the crystal structures of BTSC and BTSC-salt the analyses of the Hirshfeld surface were performed.[6] Based on this knowledge the supramolecular synthons were defined and described with the use of quantum-chemical methods (DFT calculations). Moreover, the analysis of the ligand conformations was presented. The geometry of both forms were fully optimized and the transition state of rotation was found.

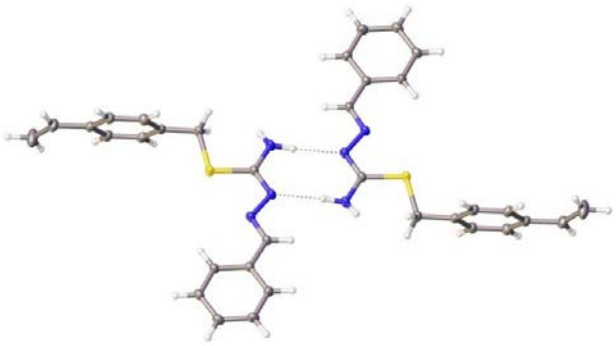


Fig. 1. Dimer of bifunctional thiosemicarbazone-based ligand (BTSC).

Acknowledgements: This work was financially supported by the National Science Centre, Poland, grant no. NCN/2011/03/B/ST5/02691.
The equipment in the Center of Synthesis and Analysis BioNanoTechno of University of Bialystok was funded by EU, project no: POPW.01.03.00-20-004/11.

References

[1] N. Raja and R. Ramesh, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2010, **75**, 713–718.
[2] J. R. Dilworth and R. Hueting, *Inorganica Chim. Acta*, 2012, **389**, 3–15.
[3] S. Datta, D. K. Seth, S. Gangopadhyay, P. Karmakar and S. Bhattacharya, *Inorganica Chim. Acta*, 2012, **392**, 118–130.
[4] D. R. Williams, *Chem. Rev.*, 1972, **72**, 203–213.
[5] A. Sankaraperumal, J. Karthikeyan, A. N. Shetty and R. Lakshmisundaram, *Polyhedron*, 2013, **50**, 264–269.
[6] M. A. Spackman and D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, 2009. **11**(1), 19-32.

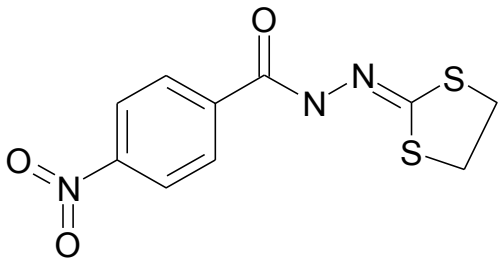
B-22

ODMIANY POLIMORFICZNE 2-([1,3]DITIOLAN-2-YLIDENEAMINO)-1(4-NITRO-FENYLO)ETANONU

Małgorzata Szczesio[a], Katarzyna Gobis[b], Andrzej Olczak[a], Joanna Bojarska[a], Marek L. Główka[a]

[a]Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka; ul. Żeromskiego 116 , 90-924 Łódź
[b]Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Gdański Uniwersytet Medyczny, ul. Hallera 107, 80-416 Gdańsk

Związek 2-([1,3]dithiolan-2-ylideneamino)-1-(4-nitro-fenylo)-etanon (Schemat) wykazuje aktywność przeciwgruźliczą.



Zbadano strukturę przestrzenną dwóch próbek tej substancji różniących się m.in. temperaturą topnienia. Określono trzy odmiany polimorficzne oraz jeden pseudopolimorf (solwat). Podstawowe parametry krystalograficzne uzyskanych struktur zestawiono w tabeli poniżej.

Związek	Grupa przestrzenna	Parametry komórki elementarnej [Å,°]						R1 [%]
1(A)	$P2_1/c$	15,0609(2)	5,0408(1)	16,0954(2)		112,7200		2,4
2(A)	P-1	5,0506(2)	8,0441(3)	14,1953(5)	96,878(1)	95,133(2)	96,306(1)	2,9
3(B)	$P2_1/c$	7,8582(6)	6,1277(4)	24,4149(17)		98,206(2)		3,5
4(A)	$P2_1/n$	7,3654(3)	6,4550(2)	25,8911(9)		90,808(1)		2,8

B-23

STRUCTURAL CONSIDERATIONS ON ACRIDINE/ACRIDINIUM DERIVATIVES

Michał Wera[a], Illia E. Serdiuk[a,b], Beata Zadykowicz[a]

[a] Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Poland;
[b] Institute of Chemistry, V. N. Karazin National University, Svoboda 4, Kharkiv 61077, Ukraine

The work presented describes a detailed study of the molecular packing and intermolecular interactions in crystals of four derivatives of acridine: 9-methyl-, 9-ethyl, 9-bromomethyl- and 9-piperidineacridine (**1**, **2**, **3** and **4**, respectively) and three 10-methylacridinium salts containing the trifluoromethanesulphonate anion and 9-vinyl-, 9-bromomethyl, and 9-phenyl-10-methylacridinium cations (**5**, **6** and **7**, respectively). The compounds crystallize in the orthorombic $P2_12_12_1$ (**1** and **3**), monoclinic $P2_1/c$ (**2**) or $P2_1/n$ (**5** and **7**) and triclinic P -1 space groups (**4** and **6**). The acridine skeleton in all the compounds is almost planar. The molecular arrangement in the crystals indicated that hydrogen bonds and van der Waals contacts play a significant part in intermolecular interactions. The crystal structures of all of the compounds are stabilized by long-range electrostatic interactions, as well as by a network of short-range C–H···O (in hydrates and salts **3** and **5**–**7**, respectively), C–H···π, π···π, C–F···π and S–O···π (in salts **5**–**7**) interactions. Hirshfeld surface analysis shows that various intermolecular contacts play an important role in the crystal packing, graphically exhibiting the differences in spatial arrangements of the acridine/acridinium derivatives under scrutiny here.

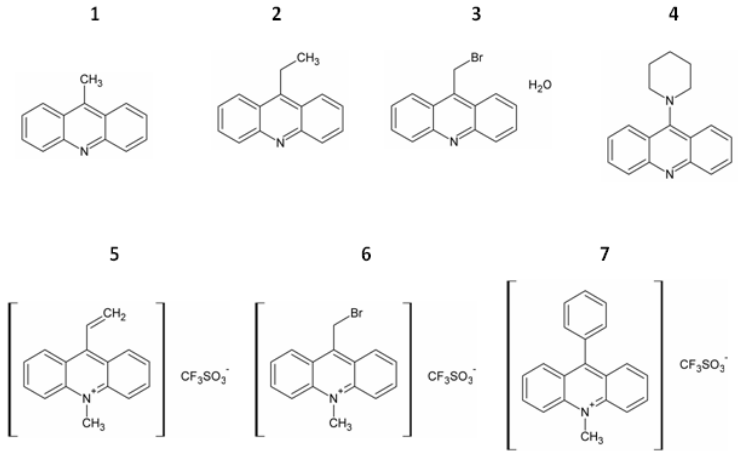


Fig 1. Canonical structures of the compounds investigated

This study was financed from the State Funds for Scientific Research through an NSC grant 2011/03/D/ST4/02419 (contract No. UMO-2011/03/D/ST4/02419).

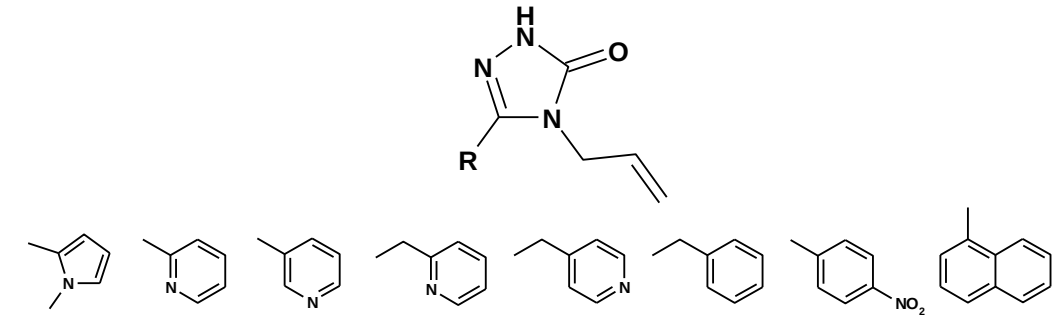
B-24

STRUKTURA I KONFORMACJA 5-PODSTAWIONYCH-4-ALLILO-2,4-DIHYDRO[1,2,4]TRIAZOLO-3-ONÓW WYKAZUJĄCYCH AKTYWNOŚĆ PRZECIWBAKTERYJNĄ

Zbigniew Karczmarzyk[1], Monika Pitucha[2], Maciej Woś[2], Waldemar Wysocki[1], Zofia Urbańczyk-Lipkowska[3], Maja Morawiak[3]

[1] Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce
[2] 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

1,2,4-Triazol i jego pochodne wykazują szerokie spektrum aktywności biologicznej, takiej jak aktywność przeciwbólowa, przeciwgrzybicza, przeciwzapalna, przeciwwirusowa i przeciwnowotworowa [1,2]. Tytułowe 5-podstawione-4-allilo-2,4-dihydro[1,2,4]triazolo-3-ony, poddane testom biologicznym wykazały zróżnicowaną aktywność przeciwbakteryjną w stosunku do *Mycobacterium tuberculosis*. Badaniami metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej oraz metodami obliczeniowymi chemii kwantowej objęto nowe pochodne z tej grupy związków o następującym wzorze ogólnym:



Analiza rentgenowska oraz obliczenia teoretyczne wykonane na poziomie DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) miały na celu potwierdzenie struktur molekularnych oraz wyznaczenie parametrów geometrycznych, konformacyjnych i elektronowych cząsteczek do wykorzystania w badaniach struktura-aktywność w grupie 5-podstawionych-4-allilo-2,4-dihydro[1,2,4]triazolo-3-onów.

Literatura

[1] M. Pitucha, J. Matysiak, B. Senczyna, *Monatsch Chem*, **143** (2012) 657.
[2] Z. Karczmarzyk, M. Pitucha, M. Woś, W. Wysocki, Z. Urbańczyk-Lipkowska, M. Morawiak, *Z. Kristallogr. NCS*, (2015) in press.

B-25

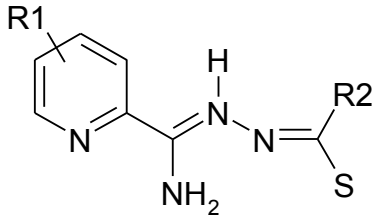
NOWE POTENCJALNE TUBERKULOSTATYKI POCHODNE PIRYDYNOWE

Ida Mazerant [a], **Katarzyna Gobis** [b], **Małgorzata Szczesio** [a], **Andrzej Olczak** [a], **Marek L. Główka** [a]

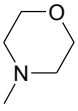
[a] *Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka; ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*

[b] *Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Uniwersytet Medyczny w Gdańsku; ul. Hallera 107, 80-416 Gdańsk*

W celu uniknięcia ryzyka pojawienia się szczepów opornych powszechnie stosuje się terapię wielolekową czyli politerapię [1]. Obecnie stosowane, nowoczesne szczepionki BCG (***B**acillus **C**almette-**G**uérin*) nie chronią w stu procentach przed zakażeniem, tak jak i przed samym zachorowaniem [2]. Tak więc koniecznym staje się poszukiwanie nowych, skutecznych leków przeciwprątkowych – pochodnych znanych nam substancji.



Rys.1. Schemat struktur badanych związków o działaniu tuberkulostatycznym.

Nazwa	*R1*	*R2*	*Grupa przestrzenna*	*R [%]*
1.	-m - OMe		P 2_1/c	**2,66**
2.	-p - Me		P 2_1/c	**4,08**
3.	-p - Me		P 2_1/c	**3,12**

Zaprezentujemy struktury molekularne trzech nowych związków (Rys.1), potencjalnych leków przeciwgruźliczych. Zostaną one porównane z analogicznymi związkami znajdującymi się w bazie CSD [3] pod kątem danych strukturalnych.

Literatura

[1] Jagielski T., Augystynowicz - Kopeć E., Zwolska Z.: *Epidemiologia gruźlicy w perspektywie świata, Europy, Polski.* Zakład Mikrobiologii Instytutu Gruźlicy i Chorób Płuc w Warszawie. Wiadomości lekarskie No.3, LXIII, 2010, ss. 230-246.

[2] Rowińska-Zakrzewska E.: *Gruźlica – choroba, o której należy pamiętać.* Instytut Gruźlicy i Chorób Płuc, 1994.

[3] Allen, F. H. (2002). Acta Cryst. B58, 380-388.

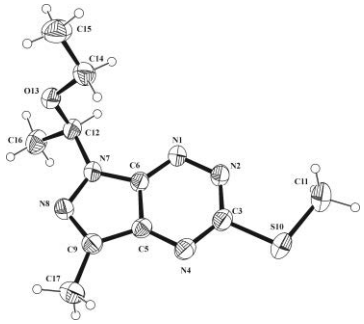
B-26

1-(1-ETOKSY)ETYLO-3-METYLO-5-METYLOSULFANYLO-1*H*-PIRAZOLO[4,3-*e*][1,2,4]TRIAZYNA

Mariusz Mojzych[1], Zbigniew Karczmarzyk[1], Waldemar Wysocki[1], Zofia Urbańczyk Lipkowska[2] i Przemysław Kalicki[2]

[1]Instytut Chemii, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce
[2]Instytut Chemii Organicznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Pochodne układu pirazolo[4,3-*e*][1,2,4]triazyny stanowią grupę najmniej poznanych skondensowanych pirazolotriazyn. Naturalne pochodne tego układu wykazują zdolność hamowania wzrostu bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych, jak również działanie cytostatyczne.[1,2] Podobnie, syntetyczne pochodne tego układu wykazują działanie przeciwnowotworowe [3,4] oraz zdolność hamowania anhydrazy węglanowej [5,6] lub tyrozynazy [7]. W prezentowanym komunikacie przedstawiamy syntezę oraz wyniki badań strukturalnych 1-(1-etoksy)etylo-3-metylo-5-metylosulfanylo-1*H*-pirazolo[4,3-*e*][1,2,4]triazyny otrzymanej w wyniku reakcji *N*1-niepodstawionej 3-metylo-5-metylosulfanylo-1*H*-pirazolo[4,3-*e*][1,2,4]triazyny z eterem etylowo-winylowym w obecności jonów H_3O^+.



Dane krystalograficzne:
$C_{10}H_{15}N_5OS$, M_r = 253.34, układ jednoskośny, $P2_1/n$, a = 4.5914 (1), b = 12.6519 (3), c = 22.2633 (4) Å, β = 92.313 (1) º, V = 1292.22 (5) Å^3, Z = 4, D_x = 1.302 gcm^{-3}, μ = 2.182 mm^{-1}, *CuKα*, λ = 1.54178 Å, T = 296 (2) K, R = 0.0382 dla 2073 refleksów.

Literatura

[1] K. Hirata, H. Nakagami, J. Takashina, T. Mahmud, M. Kobayashi, Y. In, T. Ishida, K. Miyamoto, *Heterocycles*, **43**, 1513 (1996).
[2] V. V. Smirnov, E. A. Kiprianova, A. D. Garagulya, S. E. Esipov, S. A. Dovjenko, *FEMS Microbiology Lett.,* **153**, 357 (1997) [*CA* **127**, 231635t (1997)].
[3] T. Gucky, I. Frysova, J. Slouka, M. Hajduch, P. Dzubak, *Eur. J. Med. Chem*. **44**, 891 (2009).
[4] M. Mojzych, V. Subertová, A. Bielawska, K. Bielawski, V. Bazgier, K. Berka, T. Gucký, E. Fornal, V. Krystof, *Eur. J. Med. Chem.,* **78**, 217 (2014).
[5] M. Mojzych, A. Bielawska, K. Bielawski, M. Ceruso, C. T. Supuran, *Bioorg. Med. Chem*., **22**, 2643 (2014).
[6] M. Mojzych, Z. Karczmarzyk, W. Wysocki, M. Ceruso, C. T. Supuran, V. Kryštof, Z. Urbańczyk-Lipkowska, P. Kalicki, *Bioorg. Med. Chem.,* **23**, 1421 (2015).
[7] M. Mojzych, A. Dolashki, W. Voelter, *Bioorg. Med. Chem*., **22**, 6616 (2014).

B-27

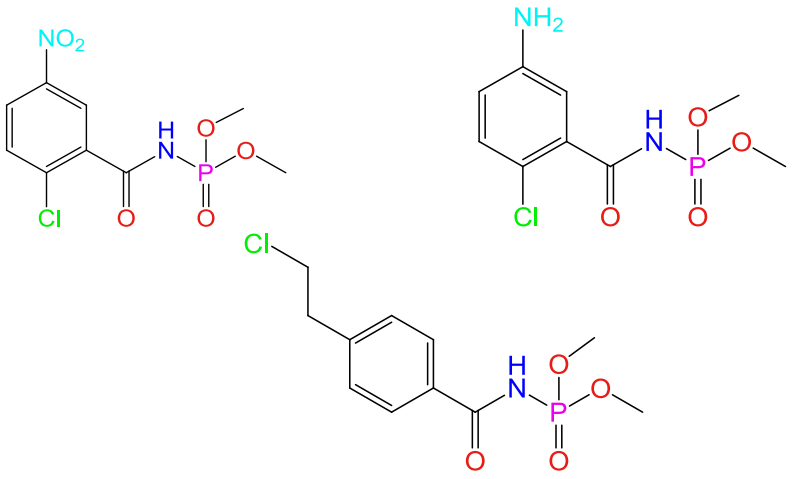
SYNTHESES AND CRYSTAL STRUCTURES OF THREE NOVEL CARBACYLAMIDOPHOSPHATE LIGANDS AND THEIR COMPLEXES WITH Gd^{3+}

Y. H. Pham[1,2], V. A. Trush[3], V. M. Amirkhanov[3], P. Gawryszewska[1]

[1] Faculty of Chemistry, University of Wrocław,
14 F. Joliot-Curie Str., 50-383 Wrocław, Poland
[2] Faculty of Natural Sciences, Saigon University,
273 An Duong Vuong Str., District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam
[3] Department of Chemistry, Kyiv National Taras Shevchenko University,
Volodymyrska Str. 64, Kyiv 01601, Ukraine

Increasing interest in the emission properties of lanthanide complexes containing ultraviolet and visible sensitizers is being driven by the desire to produce efficient and selective luminescent probes. Of special interest are chelating ligands that efficiently encapsulate the lanthanide ions and due to their structure reduce multiphonon quenching of lanthanide emission.

Three novel carbacylamidophosphate type ligands (L^1, L^2 and L^3 – Fig. 1) and their complexes with Gd^{3+} have been synthesized and solved the structure. They are promising as new sensitizers of visible and near-infrared luminescence. This work describes the syntheses and crystal structures of the ligands and complexes.



L^1 **L^2** **L^3**

Figure 1. Structures of L^1, L^2 and L^3 ligands.

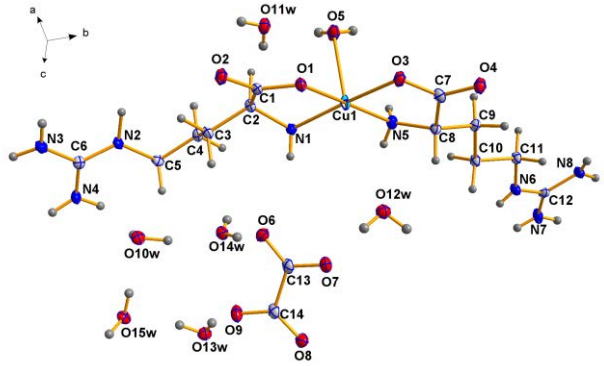
B-28

STRUKTURALNE, TERMICZNE, SPEKTROSKOPOWE I MAGNETYCZNE WŁAŚCIWOŚCI $[Cu(L\text{-}Arg)_2(H_2O)]C_2O_4\cdot 6H_2O$

Paulina Żyto, Agnieszka Wojciechowska i Agnieszka Dylong

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

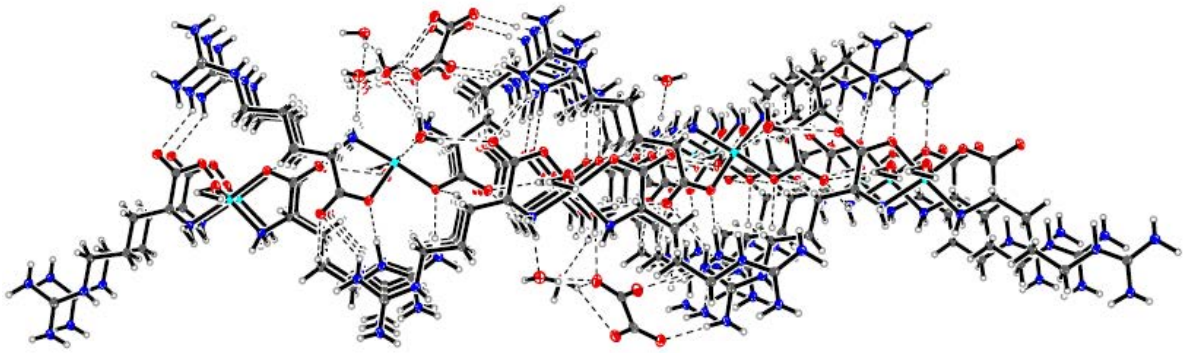
Kwas 2-amino-5-guanidynowalerianowy, zwyczajowo nazywany L-argininą, jest aminokwasem posiadającym największe powinowactwo protonu pośród wszystkich dwudziestu aminokwasów. Tworzy w roztworach zwitterjony, a grupa gunidynowa nadaje jej charakter zasadowy. L-arginina tworzy krystaliczne związki kompleksowe z wieloma jonami metali [1], jednak największa grupę struktur zdeponowanych w bazie CSD [2] stanowią połączenia z jonami miedzi (II) [3].



Rys. 1. Struktura krystaliczna $[Cu(L\text{-}Arg)_2(H_2O)]C_2O_4\cdot 6H_2O$.

Kryształy związku $[Cu(L\text{-}Arg)_2(H_2O)]C_2O_4\cdot 6H_2O$ krystalizują w jednoskośnym układzie krystalograficznym, grupie przestrzennej $P2_1$ o następujących parametrach komórki: a = 7,0504(2) Å, b = 13,7370(2) Å, c = 13,8767(2) Å, α, γ = 90,00°, β = 98,524 (2)° i Z = 2. Komórka asymetryczna zbudowana jest z kationów kompleksowych $[Cu(L\text{-}Arg)_2H_2O]^{2+}$, nieskoordynowanych anionów $C_2O_4^{2-}$ oraz sześciu cząsteczek wody krystalicznej. Jony miedzi (II) są chelatowane przez obojnacze jony L-argininy skoordynowane w pozycji *cis*- aminowymi atomami N oraz karboksylanowymi atomami O (Rys. 1). Do syntezy kompleksu użyty był wodny roztwór L-argininy, natomiast w otrzymanym kompleksie L-arginina występuje w formie jonów obojnaczych, co wskazuje na deprotonację grupy karboksylowej i przeniesienie protonu na atom azotu N4 grupy guanidynowej. Atomy donorowe aminokwasu znajdują się w podstawie piramidy kwadratowej, w wierzchołku której znajduje się atom tlenu skoordynowanej cząsteczki wody. Piramida kwadratowa jest prawie idealna, wartość parametru τ definiowanego jako τ = (β - α) / 60 [4] gdzie α = O(3)-Cu(1)-N(1) 171.86(10)^o and β = O(1)-Cu(1)-N(5) 172.29(10) ^{o} wynosi 0,008. Jony $C_2O_4^{2-}$ nie są skoordynowane do centrów metalicznych. Struktura stabilizowana jest przez system wiązań wodorowych, w które zaangażowane są wszystkie aminokwasowe atomy azotu zarówno grup aminowych jak również grup guanidynowych (Rys. 2). Najkrótsze wiązanie wodorowe tworzą szczawianowe atomy

O(7) wraz z atomami O(15W) i O(12W) cząsteczek wody krystalicznej (d(D...A) 2.689(3) i 2.704(3).



Rys. 2. System wiązań wodorowych w strukturze.

Kompleks został podanych również badaniom stabilności termicznej (TG-DTA, DSC), spektroskopowym (FT-IR, Raman, NIR-Vis-UV, EPR (temp. 293 i 77 K)) jak również zostały zanalizowane oddziaływania magnetyczne między jonami metalu.

Literatura

[1] Yajima, T., Maccarrone, G., Takani, M., Contino, A., Arena, G., Takamido, R., Hanai, M., Funahashi, Y., Odani, A., Yamauchi, O. *Chem. Eur. J.* 9 **(2003)** 3341.

[2] Bruno, I. J. Cole, J. C. Edgington, P. R. Kessler, M. Macrae, C. F. McCabe, P. Hem. Soc. Pearson, J. Taylor, *Acta. Cryst.* B58 **(2002)** 389. CSD version 5.31.

[3] a)N. Ohata, H. Masuda, O. Yamauchi, *Inorg. Chim. Acta.* 300 **(2000)** 749. b) N. Ohata, H. Masuda, O. Yamauchi, *Angew. Chem., Int. Ed*. 35 **(1996)** 531. c) I. Viera, M. Torre, O. Piro, E. Castellano, E. Baran, *J. Inorg. Biochem*. 99 (**2005)** 1250.

[4] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **(1984)** 1349.

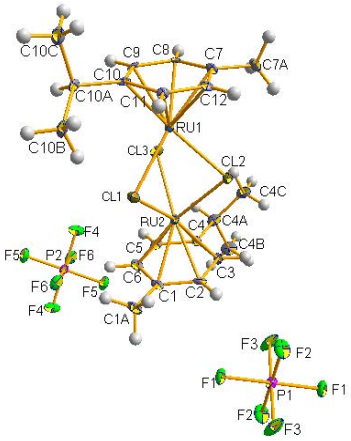
B-29

BADANIA STRUKTURALNE KOMPLEKSÓW RUTENU(II)

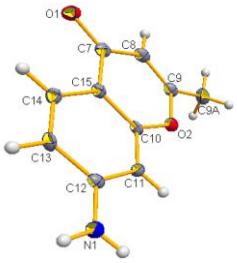
Karolina Pawlak,[a] Magdalena Małecka,[a] Anna Skoczyńska,[b] Adam Pastuszko,[b] Elżbieta Budzisz,[b] Marcin Palusiak[a]

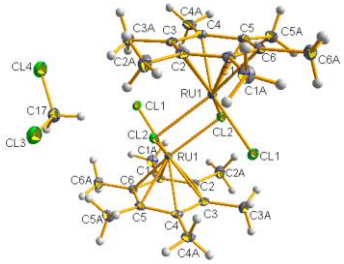
a) Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź
b) Uniwersytet Medyczny, Wydział Farmaceutyczny, Zakład Chemii Surowców Kosmetycznych, ul. Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź

Związki arenowe-rutenu(II) budzą zainteresowanie ze względu na ich aktywność przeciwnowotworową o innym mechanizmie działania niż dotychczas stosowana cisplatyna [1]. Prezentowane badania dotyczą struktur krystalicznych arenowych kompleksów Ru(II) otrzymanych w wyniku reakcji dimerów rutenu(II) z wybranymi ligandami.

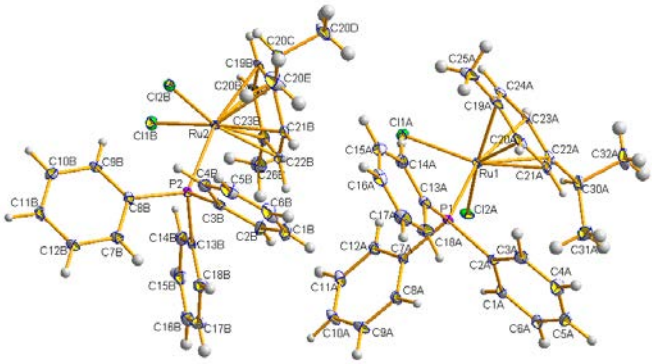


związek I





związek II



związek III

Struktury związku I i II to podwójne kompleksy Ru(II), gdzie atomy centralne połączone są przez 3 lub 2 atomy chloru. W sieci krystalicznej kompleksu III wykrystalizowały dwie cząsteczki kompleksu w części symetrycznie niezależnej.

Literatura

[1] A. Pastuszko, K. Niewinna, M. Czyz, A. Jóźwiak, M. Małecka, E. Budzisz *J. Organometallic Chem*. 745-746 (2013) 64-70.

B-30

BADANIA STRUKTURALNE POCHODNYCH KUMARYNY

Magdalena Małecka,[a] **Kinga Kasperkiewicz,**[b] **Elżbieta Budzisz,**[b] **Michał Ponczek**[c]

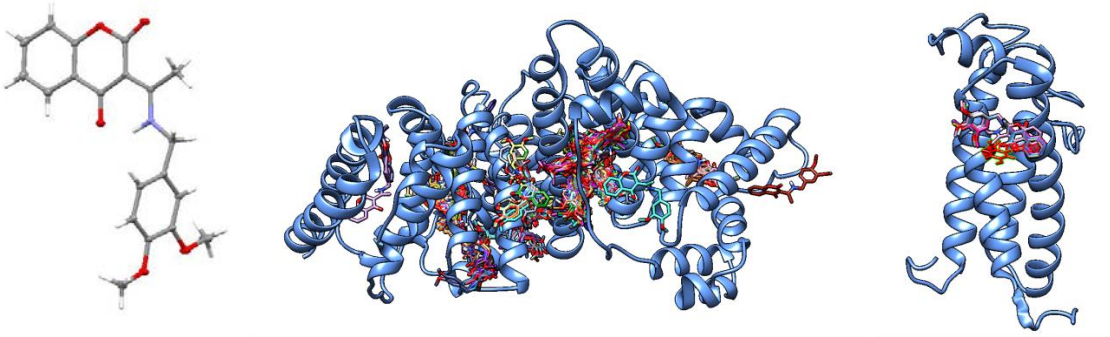
a) Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź
b) Uniwersytet Medyczny, Wydział Farmaceutyczny, Zakład Chemii Surowców Kosmetycznych, ul. Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź
c) Uniwersytet Łódzki, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Katedra Biochemii Ogólnej, ul. Pomorska 141/143, 90-236 Łódź

Prezentowane badania dotyczą struktur krystalicznych trzech pochodnych kumaryny o interesujących właściwościach fluorescencyjnych i biologicznych [1,2]. Nasze zainteresowania tą grupą związków wynikają z udowodnionej aktywności antykoagulacyjnej pochodnych kumaryny (acenokumarol i warfaryna).

A B

Rys. 1. Schemat cząsteczki jednej z nowo zsyntezowanych pochodnych kumaryny (A) i leku stosowanego w lecznictwie warfaryny (B).

W celu określenia powinowactwa nowych związków do biologicznych celów zbadano *in silico* (http://vina.scripps.edu/) [3] wiązanie struktur pochodnych kumaryny do białka krwi albuminy i reduktazy 2,3-epoksydowej, enzymu wątrobowego hamowanego przez warfarynę i acenokumarol w cyklu witaminy K



A B C

Rys. 2. Struktura jednej z pochodnych kumaryny (A), cząsteczki pochodnej kumaryny z albuminą (B), pochodna kumaryny z reduktazą 2,3-epoksydową (C).

Literatura

[1] B. Kupcewicz; A. Kaczmarek-Kedziera; K. Lux; P. Mayer; E. Budzisz **"**Novel bright-blue luminescent complex of Zn(II) with 7-amino-2-methylchromen-4-on: synthesis, photophysical properties and DFT calculations**"** *Polyhedron*, **2013**, *55*, 259-269.
[2] E. Budzisz, E. Brzezińska, U. Krajewska, M. Różalski, *Eur. J. Med. Chem*. 2003, **38**, 597.
[3] O. Trott, A. J. Olson "AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization and multithreading" *J Comutp Chem*, **2010**, 31, 455-461.

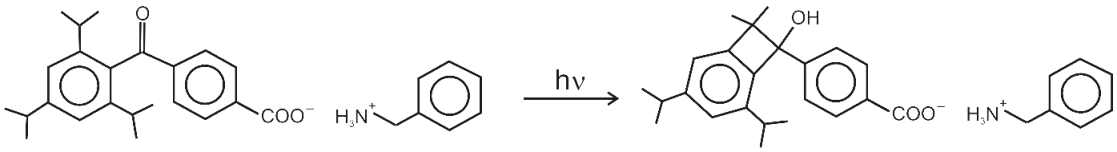
B-31

ŚCIEŻKA REAKCJI FOTOCHEMICZNEJ W KRYSZTALE W WARUNKACH WYSOKIEGO CIŚNIENIA

Krzysztof Konieczny, Julia Bąkowicz, Ilona Turowska- Tyrk

Politechnika Wrocławska, Wydz. Chemiczny, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Prezentowane badania dotyczą monitorowania zmian strukturalnych zachodzących w kryształach w wyniku reakcji fotochemicznej, w warunkach wysokiego ciśnienia i ciśnienia atmosferycznego. Badaniom zostały poddane monokryształy 4-(2,4,6-triizopropylobenzoilo)benzoesanu benzyloamoniowego. Związek ten ulega reakcji Norrisha-Yanga pod wpływem promieniowania z zakresu UV-vis [1] (rys. 1).



Rys. 1. Schemat reakcji Norrisha-Yanga dla badanego związku.

Wyniki badań analizowano pod kątem wpływu ciśnienia na geometrię cząsteczek w krysztale, jak i na geometrię całej sieci krystalicznej, a także wpływu ciśnienia na przebieg reakcji fotochemicznej, poprzez:

- analizę zmian wartości parametrów komórki elementarnej w funkcji ciśnienia,
- analizę zmian objętości i kształtu wnęki reakcyjnej oraz oddziaływań między-cząsteczkowych w funkcji ciśnienia,
- analizę kształtu i geometrii cząsteczek w funkcji ciśnienia,
- porównanie geometrii wiązań wodorowych w kryształach w warunkach różnych ciśnień,
- analizę zmian parametrów komórki elementarnej wraz z postępem reakcji dla różnych wartości ciśnienia,
- analizę zmian geometrii cząsteczek wraz z postępem reakcji dla różnych wartości ciśnienia,
- porównanie geometrii wiązań wodorowych wraz z postępem reakcji dla różnych wartości ciśnienia,
- porównanie kinetyki reakcji fotochemicznej przebiegającej w różnych warunkach ciśnienia.

Stosowaną metodą badawczą była rentgenowska analiza strukturalna. Wyznaczono struktury kryształów czystego substratu dla ciśnienia 0.3 i 0.9 GPa oraz sześć struktur mieszanych, tzn. zawierających substrat i produkt w różnych proporcjach, dla powyższych wartości ciśnienia.

Uzyskane wyniki badań pokazują jak dalece ciśnienie modyfikuje ścieżkę badanej reakcji fotochemicznej w kryształach:

- w istotny sposób zmniejsza zmiany strukturalne powodowane przez reakcję fotochemiczną, a nawet hamuje niektóre z nich, oraz
- poprzez utrudnienie owych zmian strukturalnych i zmniejszenie tzw. wolnej przestrzeni w krysztale w istotny sposób obniża stałą szybkości badanej reakcji.

Literatura

[1] J. Bąkowicz, J. Olejarz, I. Turowska-Tyrk, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 2013, **273**, 34-42.

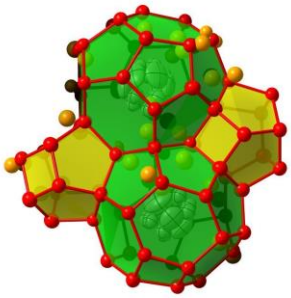
B-32

CHEMIA STRUKTURALNA PIPERYDYNY I JEJ HYDRATÓW

Paweł Socha, Łukasz Dobrzycki, Michał Cyrański, Roland Boese

Wydział Chemii, Laboratorium Zaawansowanej Inżynierii Kryształów im. Jana Czochralskiego, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-093 Warszawa

Struktura piperydyny, alifatycznej aminy tworzącej sześcioczłonowy pierścień jest znana - w sieci krystalicznej cząsteczki układają się w kolumny.[1] Celem projektu była ocena możliwości tworzenia przez ten układ hydratów bądź klatratów. Do otrzymania hydratów badanej aminy posłużono się techniką krystalizacji *in situ* wspomaganą laserem IR.[2] W trakcie badań udało się otrzymać aż pięć różnych hydratów aminy o zawartości odpowiednio 0.50, 2.00, 8.10, 9,75 i 11.00 cząsteczek wody przypadających na jedną cząsteczkę aminy. Ich struktury zostały określone przy użyciu metody dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokrysztale. Hydraty piperydyny zawierające najwięcej cząsteczek wody przypominają klatraty gazów[3], jednak występują w nich wiązania wodorowe między cząsteczkami H_2O i aminy. Stwierdzono, że struktura hydratu 8.10 jest izostrukturalna z hydratem 8.00 *izo*-propyloaminy[4][5], natomiast hydraty 9.75 i 11.00 są izostrukturalne z analogicznymi układami tworzonymi przez *tert*-butyloaminę.[6][7] Otrzymane kryształy scharakteryzowano także przy pomocy spektroskopii Ramana oraz dyfrakcji rentgenowskiej na materiale proszkowym.



Rys. Struktura undekahydratu piperydyny

Praca wykonana w ramach projektu HomingPLUS/2011-4/5 finansowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej z funduszy europejskich – Działanie 1.2. „Wzmocnienie potencjału kadrowego nauki" POIG

Literatura

[1] A. Parkin, I. D. H. Oswald, S. Parsons *Acta Crystallogr .B.* **2004**, *60*, 219-227.
[2] R. Boese, M. Nussbaumer, "*In Situ crystallisation Techniques*", in: "*Organic Crystal Chemistry*", Ed. D. W. Jones, *Oxford University Press*, Oxford, England, **1994**, 20-37.
[3] E. D. Sloan, "*Clathrate Hydrates of Natural Gases*", Marcel Dekker, New York, USA, **1990**.
[4] R. K. McMullan, G. A. Jeffrey, D. Panke, *J. Chem. Phys.,* **53** (1970) 3568-3577.
[5] R. K. McMullan, T. H. Jordan, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.,* **47** (1967) 1218-1222.
[6] R. K. McMullan, G. A. Jeffrey, T. H. Jordan, *J. Chem. Phys*., **47**, 1229-1234 (1967); G. A. Jeffrey, *Acc. Chem. Res.*, **1969**, *11*, 344-352.
[7] Łukasz Dobrzycki, P. Taraszewska, R. Boese, M. K. Cyrański, S.A. Cirkel, praca złożona

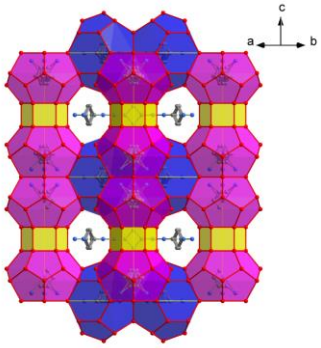
B-33

KRYSTALOCHEMIA I BADANIA SPEKTROSKOPOWE CYKLOBUTYLOAMINY I JEJ HYDRATÓW

Kamila Pruszkowska, Łukasz Dobrzycki, Michał Cyrański, Roland Boese

Wydział Chemii, Laboratorium Zaawansowanej Inżynierii Kryształów im. J. Czochralskiego, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 10, 02-093 Warszawa

Cyklobutyloamina to pierwszorzędowa alifatyczna amina cykliczna. Do tej pory znana była jedynie struktura hemihydratu tego związku, który krystalizuje w grupie $P2_1/n$ [1].Celem przeprowadzonych badań była analiza strukturalna oraz badania spektroskopowe czystego związku jak również jego hydratów i/lub klatratów. Otrzymane układy zostały poddane krystalizacji metodą *in situ* wspomaganej laserem IR [2]. Za pomocą tej techniki otrzymano kryształy wolnej aminy jak i czterech nowych hydratów zawierających odpowiednio: 1.00, 6.43, 7.67 oraz 9.50 cząsteczek wody przypadających na jedną cząsteczkę aminy. Ich struktura została określona za pomocą dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokrysztale. Układy zawierające dużą ilość wody posiadały znaczny nieporządek, jednakże udało się zauważyć, że tworzą one struktury przypominające klatraty metanu [3]. Otrzymane układy nie są jednak typowymi klatratami, ponieważ występuje w nich oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami cyklobutyloaminy a cząsteczkami wody tworzącymi klatkę.



Rys. 1. Struktura 6.43 hydratu cyklobutyloaminy

Praca wykonana w ramach projektu HomingPLUS/2011-4/5 finansowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej z funduszy europejskich – Działanie 1.2. „Wzmocnienie potencjału kadrowego nauki" POIG

Literatura

[1] D.R. Allan, Acta Cryst. E, **2006**, E62, o751
[2] R. Boese, M. Nussbaumer, "In Situ crystallisation Techniques", in: "Organic Crystal Chemistry", Ed. D. W. Jones, Oxford University Press, Oxford, England, **1994**, 20-37
[3] E. Dendy Sloan, Jr., "Clathrate Hydrates of Natural Gases" (Monticello, NY: Marcel Dekker, Inc 1990),641 pp

B-34

CRYSTAL STRUCTURE, CONFORMATION AND VIBRATIONAL CHARACTERISTICS OF DIETHYL 4,4'-DISULFANEDIYLBIS(6-METHYL-2-PHENYLPYRIMIDINE-5-CARBOXYLATE) – NEW PHARMACEUTICAL CURE

Wojciech Sąsiadek[1], Iwona Bryndal[1], Jadwiga Lorenc[1], Jerzy Cieplik[2], Marcin Stolarczyk[2], Jerzy Hanuza[3]

[1]Department of Bioorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Food Technology, Faculty of Engineering and Economics, Wrocław University of Economics, 118/120 Komandorska, 53-345 Wrocław, Poland
[2]Department of Organic Chemistry, Wrocław Medical University, 211 Borowska, 50-556 Wrocław, Poland.
[3]Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 2 Okólna, 50-422 Wrocław, Poland

Thioxopyrimidine has become lately a very important unit occurring in a new class of pharmaceuticals [1,2]. New ways of the syntheses were proposed for 4-thiopyrimidines [3], diethyl 4,4'-disulfanediylbis(6-methyl-2-phenylpyrimidine-5-carboxylate), as well as diethyl 4,4'-disulfanediylbis[6-(methoxycarbotionyl)-2-phenylpyrimidine-5-carboxylate] [4]. All these compounds contain the central pyrimidine ring substituted by the phenyl unit in the C2 position, by the disulfide bridge in the C4 position, by the carboxyl unit in the C5 position and by the methyl group in the C6 position. It means that the essential fragment of these compounds is the N2C4-S-S-C4N2 skeleton, which decides on all properties of this class of pharmaceuticals. Therefore, the aim of the present work is to characterize the crystal and molecular structure of diethyl 4,4'-disulfanediylbis(6-methyl-2-phenylpyrimidine-5-carboxylate), assigned as **DSMP**.

The general method of the synthesis of **DSMP** with using ethyl 4-methyl-2-phenyl-6-sulfanylpyrimidine-5-carboxylate as a substrate was mentioned in our previous work [4]. In this procedure, only one polymorph of **DSMP** is formed – the orthorhombic form. The crystal and molecular structure of the orthorhombic form of diethyl 4,4'-disulfanediylbis(6-methyl-2-phenylpyrimidine-5-carboxylate), have been determined by X-ray diffraction (Fig. 1) and quantum chemical DFT analysis, as well as its vibrational characteristics determined from the IR and Raman spectra measurements. Geometrical parameters of the **DSMP** orthorhombic form obtained from X-ray analysis were compared with the data derived from the DFT calculations, and also with the data reported by Cunha et al. for the other polymorph – the triclinic form [3].

B-34

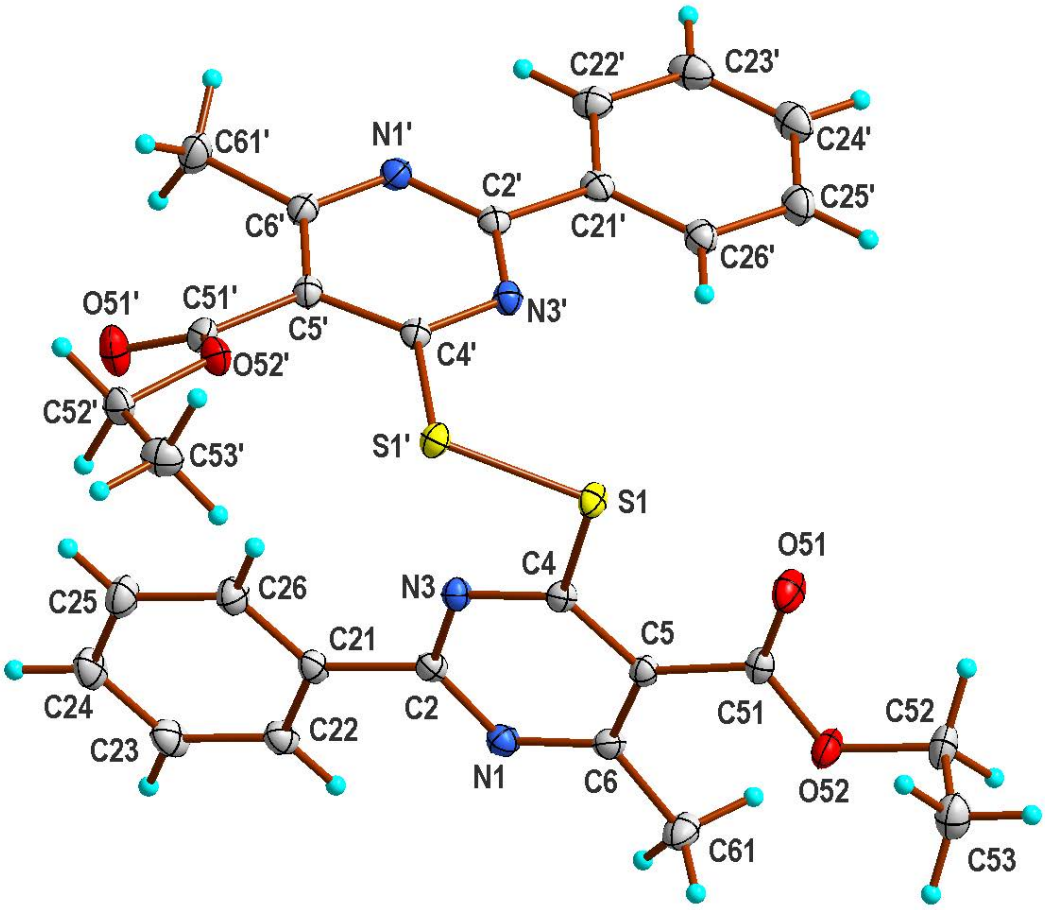


Fig. 1. X-ray structure of the **DSMP** orthorhombic form, showing the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii.

References

[1] M. T. Cocco, C. Congiu, V. Onnis, *Farmaco*, **50** (1995) 73.
[2] M. T. Cocco, C. Congiu, V. Onnis, R. Piras, *Farmaco*, **56** (2001) 741.
[3] S. Cunha, R. M. Bastos, P. O. Silva, G. A. Nobre Costa, I. Vencato, C. Luriucci, H. B. Napolitano, C. M. A. Oliveira, L. Kato, C. C. Silva, D. Menezes, M. AS. Vannier-Santos, *Monatsh. Chem.*, **138** (2007) 111.
[4] J. Cieplik, M. Stolarczyk, J. Pluta, O. Gubrynowicz, I. Bryndal, T. Lis, M. Mikulewicz, *Acta Poloniae Pharmaceutica*, **72** (2015) 53.

B-35

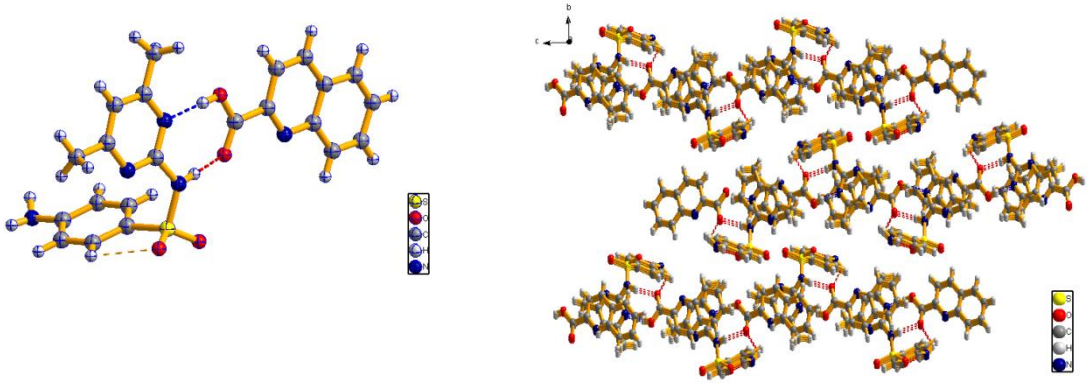
ANALIZA ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH W KOKRYSZTALE SULFAMETAZYNY Z KWASEM CHINALDYNOWYM

Dorota Pogoda[1], Krzysztof Kiełbus[1], Jan Janczak[2], Veneta Videnova-Adrabińska[1]

[1]Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
[2]Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,
ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

Prezentowana struktura stanowi część badań nad kokryształami aktywnych farmakologicznie substancji, należących do grupy leków sulfonamidowych. Celem badań jest określenie wpływu modyfikacji sieci supramolekularnych struktur kokrystalicznych na właściwości fizykochemiczne wyjściowej substancji aktywnej.

W niniejszej pracy zostaną przedstawione wyniki badań strukturalnych, termicznych (TGA-DTA) i spektroskopowych (ATR FT-IR) kokryształu sulfametazyna - kwas chinolino-2-karboksylowy (SFZ-QUIN). Kokryształ krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalicznym w grupie przestrzennej $P2_1/c$. Konformacja cząsteczki SFZ zbliżona jest do geometrii typu V, która jest determinowana przez wewnątrzcząsteczkowe oddziaływanie C9-H9··O2 (rys.1a). Podstawową jednostką budulcową sieci kokrystalcznej jest heterosynton $R_2^2(8)$ utworzony przez silne oddziaływania ($O_{karb}\cdots N_{pirymid.}$ oraz $N_{amid}\cdots O_{karb.}$). Sieć jednowymiarowa jest utworzona za pomocą oddziaływania $N_{amin}\ldots O_{sulfon.}$ pomiędzy cząsteczkami SFZ. Dodatkowo 1D sieć jest stabilizowana przez wiązanie wodorowe donorowane od N_{amina} do atomów N i O=C kwasu (motyw $R_1^2(5)$). Łańcuchy są stabilizowane przez słabe oddziaływani $\pi\cdots\pi$ typu face-to-face, a także oddziaływanie edge-to-face (pomiędzy C19-H19 kwasu chinaldynowego, a pierścieniem benzenowym cząsteczki SFZ) tworząc sieć trójwymiarową (rys. 1b).



a) b)

Rys. 1. Część niezależna komórki elementarnej kokryształu SFZ-QUIN (a);
Upakowanie molekuł wzdłuż kierunku [100] (b).

B-36

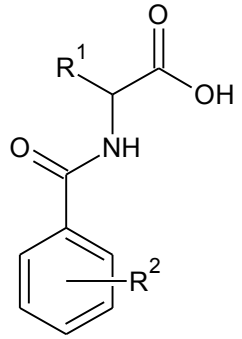
WPŁYW ROZPUSZCZALNIKA NA TWORZENIE DANEJ FORMY KRYSTALICZNEJ N-PODSTAWIONEJ TREONINY I ASPARAGINY

Agata Białońska, Urszula Chodorska, Aneta Paluch

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

Polimorfizm, czyli wielopostaciowość jest zjawiskiem powszechnym i dotyczy wielu substancji. Związki chemiczne występujące zarówno naturalnie w przyrodzie jak i te otrzymane w laboratorium mogą mieć różne formy krystaliczne. Poprzez różnice występujące w budowie, odmiany te mają różne właściwości, co jest ważne z punktu praktycznego ich zastosowania. Wielopostaciowość odmian krystalicznych może mieć przyczyny wynikające z różnic w upakowaniu lub ich konformacji. Wpływ na to zjawisko mają również warunki krystalizacji m.in. temperatura, ciśnienie, czas krystalizacji, czy rozpuszczalniki [1]. Ostatnie badania pokazały, że krystalizacja *N*-(3,5-dinitrobenzoilo)asparaginy prowadzi do otrzymania kryształów racemicznych lub konglomeratu, w zależności od stałej dielektrycznej rozpuszczalnika [2].

Na Konwersatorium Krystalograficznym prezentowane zostaną wyniki badań wpływu rozpuszczalników na tworzenie danej formy krystalicznej *N*-podstawionej treoniny i *N*-podstawionej asparaginy (rysunek 1). W wyniku krystalizacji *N*-(4-nitrobenzoilo)-DL-aminokwasów otrzymano kryształy *N*-(4-nitrobenzoilo)-DL-treoniny–woda (1/1) (krystalizacja z roztworu wodnego) oraz kryształy *N*-(4-nitrobenzoilo)asparaginy (krystalizacja z roztworu etanolowego). W wyniku krystalizacji *N*-(4-chlorobenzoilo)-DL-asparaginy z wody, metanolu, etanolu, propan-1-olu, butan-1-olu lub izobutanolu otrzymano jedną formę krystaliczną, kryształy *N*-(4-chlorobenzoilo)asparaginy. Natomiast w wyniku krystalizacji tego związku z heksan-1-olu otrzymano solwatowane kryształy *N*-(4-chlorobenzoilo)asparaginy–heksan-1-ol (2/1).



Rys. 1. Zastosowane związki:
N-(4-nitrobenzoilo)treonina: $R^1 = C_2H_5O$, $R^2 = 4\text{-}NO_2$,
N-(4-nitrobenzoilo)asparagina: $R^1 = C_2H_4NO$, $R^2 = 4\text{-}NO_2$,
N-(4-chlorobenzoilo)asparagina: $R^1 = C_2H_4NO$, $R^2 = 4\text{-Cl}$,

Literatura

[1] T. Penkala, *Zarys Krystalografii*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa (1976).
[2] A. Białońska, Z. Ciunik, *CrystEngComm*, **15** (2013) 6448.

B-37

CRYSTAL ENGINEERING OF OPTICAL MATERIALS - FROM MOLECULAR PROPERTIES OF BARBITURATES TO 3D STRUCTURAL ARCHITECTURES

Marlena Gryl, Katarzyna Stadnicka

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków

Design of efficient optical materials requires understanding of molecular recognition processes to force a controlled assembly of species with appropriate molecular/atomic properties into a crystal. Suitable materials for Linear Optics (LO) or Nonlinear Optics (NLO) must fulfill several criteria. Symmetry requirement in the form of structural polarity/chirality is often a necessary condition, but not a sufficient one. The first choice components for optical materials are building blocks with large atomic/molecular polarizability and/or molecular hyperpolarizability, organic LO or NLO chromophores. The drawback can be an antiparallel orientation of dipole moments in the obtained crystal structure cancelling out the bulk effect, poor mechanical and thermal stability of organic materials and often large absorption/fluorescence in the UV-VIS region. *Quantitative crystal engineering* come as a solution, combining crystal structure analysis, experimental and theoretical charge density studies together with prediction and measurements of optical properties. The goal is to build 3D polar/chiral crystal structure from the known, organic starting components ensuring appropriate symmetry and enriching it with inorganic skeleton and/or selected chromophores to obtain the desired bulk effect. Recently we have discovered the usage of barbituric acid/barbiturates as essential components for building new optical materials[1-4]. In this work we present four crystal structures of new, polar materials: lidocaine barbiturate ($P2_1$), melamine barbital co-crystal ($Pmn2_1$), trisaquabis(barbiturato-κO4)copper(II) (*Fdd*2) and catena-poly{trans-[diaquabis(μ-barbiturato-κ2O4)cadmium(II)]} (*Iba*2). The properties of new materials were examined both experimentally (measurements of optical properties: refractive indices, linear and non-linear optical properties including SHG) and by means of theoretical calculations[1-3]. This approach enabled the full analysis of the obtained functional material in terms of its usefulness in practical applications.

Literatura

[1] M. Gryl, S. Cenedese, K. Stadnicka *J. Phys. Chem.C*, (2014),119 (1), 590.
[2] M. Gryl, T. Seidler, K. Stadnicka, I. Matulková, I. Němec, N. Tesařová and P. Němec, *CrystEngComm*, (2014), 16, 5765.
[3] M. Gryl, M. Kozieł, K. Stadnicka, I. Matulková, I. Němec, N. Tesařová and P. Němec, *CrystEngComm*, (2013), 15, 3275.
[4] M. Gryl, *Acta Cryst*. B, (2015) submitted.

B-38

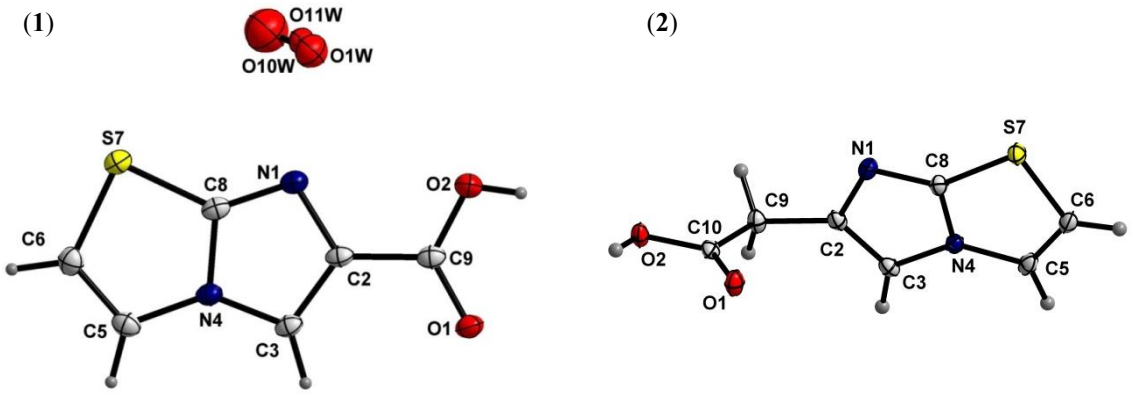
STRUKTURY KRYSTALICZNE KWASU (IMIDAZO[2,1-b]TIAZOL-2-YLO)MRÓWKOWEGO I JEGO HOMOLOGU - KWASU (IMIDAZO[2,1-b]TIAZOL-2-YLO)OCTOWEGO

Agnieszka Dylong[a], Cezary Kobyłecki[a], Katarzyna Ślepokura[b], Waldemar Goldeman[a] i Ewa Matczak-Jon[a]

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

Wiele substancji biologicznie czynnych zawiera w swojej budowie pierścień imidazo[2,1-b]tiazolowy. Związki oparte na tym pierścieniu wykazują między innymi obiecujące właściwości jako aktywatory genu SIRT (odpowiedzialnego za starzenie się komórek), co daje potencjalną możliwość ich zastosowania w takich chorobach jak np. cukrzyca drugiego typu, czy choroba Alzheimera. Ponadto, w literaturze można znaleźć liczne doniesienia na temat ich aktywności przeciwnowotworowej, czy zastosowania w leczeniu chorób serca [1]. Pomimo dużego zainteresowania aktywnością biologiczną związków tej klasy, w literaturze dostępnych jest niewiele informacji na temat ich właściwości chemicznych.

Celem prezentacji jest charakterystyka i porównanie struktur krystalicznych dwóch homologów: kwasu (imidazo[2,1-b]tiazol-2-ylo)mrówkowego (**1**) oraz kwasu (imidazo[2,1-b]tiazol-2-ylo)octowego (**2**). Oba związki krystalizują jako cząsteczki elektrycznie obojętne, pierwszy z nich jako monohydrat. (**1**)·H_2O krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1/c$ krystalograficznego układu jednoskośnego (a = 7.338(3), b = 4.107(2), c = 24.423(8) Å; β = 94.46(3); V = 733.811 Å^3; Z = 4; T = 100(2) K). Natomiast kwas (**2**) krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_12_12_1$ krystalograficznego układu rombowego (a = 5.482(2), b = 7.449(3), c = 18.038(6) Å; V = 736.6(5) Å^3; Z = 4; T = 100(2) K).



Rys. 1. Część niezależna komórki elementarnej w kryształach związków (**1**) i (**2**), z zaznaczeniem anizotropii drgań termicznych (prawdopodobieństwo 50%) i etykietami atomów.

Literatura

[1] M. L. Fascio, M. I. Errea, N. B. D'Accorso, *Eur. J. Med. Chem.*, **90** (2015) 666-683..

B-39

LADDER-LIKE PACKING MOTIFS INDUCED BY PHOSPHORYLATED PYRIMIDOBENZOTHIAZOLONE SYNTHONES

Anna Kowara[1], Jakub Wojciechowski[1], Jakub Modranka[2], Tomasz Janecki[2], Wojciech M. Wolf [1]

[1]Institute of General and Ecological Chemistry, [2]Institute of Organic Chemistry, Łódź University of Technology, 90-924 Łódź, Żeromskiego 116

Novel methods of heterocycle synthesis attract continuously growing interest. One of the major reason is importance of heterocyclic moieties for natural products and biochemical processes. In particular, pyrimidobenzothiazoles which have been reported so far, exhibit a wide spectrum of pharmacological activities such as antiviral, antitumor, anti-inflammatory, analgesic, anticonvulsant, muscle relaxant and sedative properties [1,2]. However, on the contrary to the wide medical applications only few pyrimidobenzothiazole derivatives have been investigated by the x-ray structure analysis so far.

An introduction of pyrimidobenzothiazoles organophosphorous moiety, which is commonly used in the Horner–Wadsworth–Emmons reaction, can lead to its further functionalization. In particular the phosphonate group is effective chelating agent [3]. Recently, we determined crystal structures of three phosphorylated benzothiazolopyrimidynone derivatives. Their crystal structures reveal interesting ladder-like packing arrangements which are stabilized by an extensive networks of hydrogen bonds augmented by intermolecular π-π and CH-π effects. All interactions were characterized by standard geometric and electron density based criteria supplemented by Hirshfeld surfaces analysis.

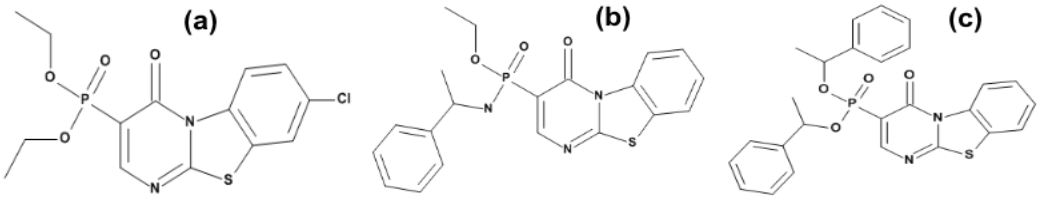


Fig.1: Investigated compounds:
(a) 8-chloro-3-diethoxyphosphoryl-pyrimido[2,1-b][1,3]benzothiazol-4-one,
(b)3-[ethoxy-(1-phenylethylamino)phosphoryl]pyrimido[2,1-b][1,3]benzothiazol-4-one,
(c)3-[bis(1-phenylethoxy)phosphoryl]pyrimido[2,1-b][1,3]benzothiazol-4-one

Crystal Data: **(a)** a=8.1807(2), b=9,2313(3), c=11,2238940, α=92,842(2), β=91,601(1), γ=113,631(1) [°], *P*-1, Z=2, R= 0,031, S=1,033, T=296(2)K;
(b) a=7,0914(1), b=12,9603(2), c=11,0441(1) [Å], β=104,01(1)°, $P2_1$, Z=2, R= 0,026, S=1,039, T=296(2)K;
(c) a=14.6230(4), b=23.0577(7), c=13.6791(4) [Å], $P2_12_12$, Z=4, R=0,041, S=1,034, T=100(2)K

Brucker AXS SMART APEX II CCD diffractometer, CuKα radiation. Software used for structure solution and refinement: SHELXTL (ver.2008/4)

B-39

References
[1] Modranka, J., Janecki, T.:*Tetrahedron* (2011) 67:9595-9601
[2] Sharma, P.K., Kumar, M., Mohan, V.: *Res Chem Intermed* (2010) 36:985-993
[3] Troev, K. D. *Chemistry and application of H-phosphonates;* Elsevier: Amsterdam, 2006.

B-40

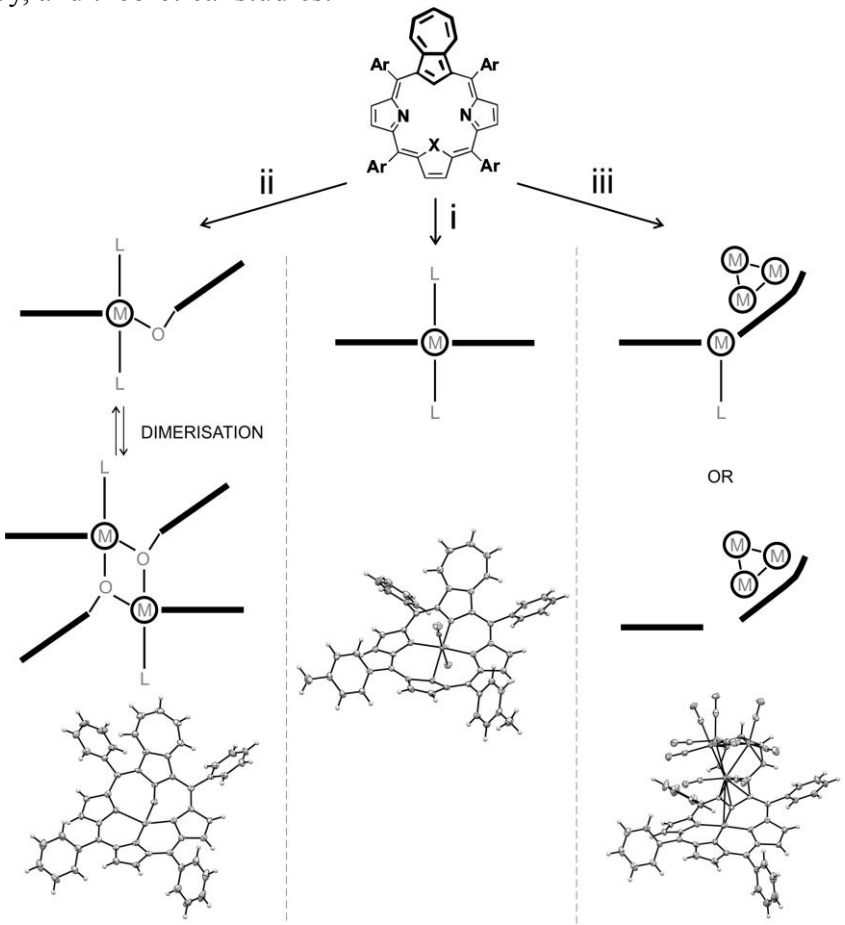
STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC INVESTIGATIONS OF AZULIPORPHYRINOIDS' COORDINATION PROPERTIES

Michał J. Białek, Agata Białońska and Lechosław Latos-Grażyński

Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Wrocław, Poland

Insertion of a metal ion into a carbaporphyrinoid coordination cavity provides a unique surroundings for investigation of metal-carbon interactions. Azuliporphyrinoids, containing an azulene moiety instead of at least one five-membered pyrrole ring, provide a reactive coordination cavity as well as an azulene π-surface able to bound to metal clusters [1]. Insertion of metal ions inside the cavity generates a metal-carbon bond that may be reactive toward molecular oxygen with the insertion of the oxygen atom to the M–C bond [2].

These three coordination motifs, that is, i) coordination into the cavity with the M–C bond creation, ii) generation of the μ-oxo bridge, and iii) azulene π-coordination to the metal cluster, have been observed and investigated by X-ray diffraction, NMR spectroscopy, and theoretical studies.



References

[1] M. J. Białek, L. Latos-Grażyński, *Chem. Commun.*, **50** (2014) 9270.

[2] M. J. Białek, A. Białońska, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.*, **54** (2015) Article ASAP.

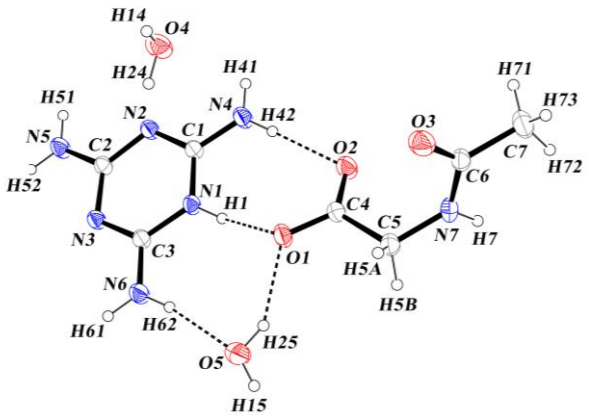
B-41

CRYSTAL STRUCTURE, VIBRATIONAL SPECTRA AND DFT MODELING STUDIES OF MELAMINIUM N-ACETYLGLYCINATE DIHYDRATE

Hasan Tanak[1], Jan Janczak[2], Mariusz K. Marchewka[2], Katarzyna Pawlus[2]

[1]Department of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Amasya University, 05100, Amasya, Turkey
[2]Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 50-950 Wrocław 2, P.O.Box 937, Poland

The new crystal was obtained in reaction of melamine and N-acetylglycine in the water solution. Melaminium N-acetylglycinate dihydrate crystallizes in triclinic system, in *P*-1 space group. The lattice constants at room temperature are: *a*=5.642(1), *b*=7.773(2), *c*=15.775(3) Å, *α*=77.28(1), β=84.00(1), γ=73.43(1) °, V=646.2 Å3, *Z*=2. The asymmetric unit comprises one monoprotonated melaminium cation, one N-acetylglycinate anion and two water molecules.



The structure is stabilized by N−H···O, N−H···N and O−H···O hydrogen bonds. The NBO analysis has revealed that the n(O1)→σ(N1-H1) interaction gives the strongest stabilization to the system. In the crystal structure of studied compound, chain patterns of hydrogen bond occur in *ab* plane. Two chains propagate along main crystallographic directions *–a,b*. They are created without the melaminium cations. The cations form chain patterns exclusively along [110] direction.

The IR and Raman spectra were obtained for the protonated and deuterated crystals. The vibrational spectra were interpreted by using PEDs (Potential Energy Distributions). The theoretical and observed frequencies have been compared and several stretching and deformation modes confirm the presence of intermolecular hydrogen bonding in the title crystal.

The frontier molecular orbitals show that the stability of the title compound increases in going from the gas phase to the solution phase.

Literature

[1] M.H. Jamróz, VEDA 3 Program, Drug Institute, Warsaw, 2000

B-42

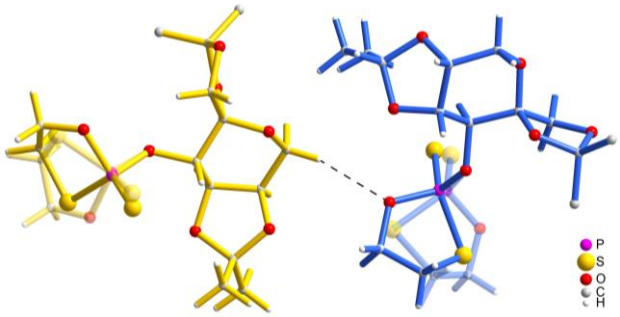
STRUKTURA KRYSTALICZNA 3-*O*-(2-TIO-1,3,2-OKSATIAFOSFOLANU)-1,2:4,5-DI-*O*-IZOPROPYLIDENO-*β*-D-FRUKTOPIRANOZY

Marta Otręba[1], Łukasz Górecki[2], Katarzyna Ślepokura[1], Tadeusz Lis[1]

[1]Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
[2] Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Oksatiafosfolany, czyli związki zawierające pięcioczłonowy pierścień P−O−C−C−S, od kilkunastu lat wzbudzają zainteresowanie jako cząsteczki modelowe w badaniach pochodnych oligonukletydów zawierających siarkę (PS-oligonukleotydów) [1]. Atom fosforu w pochodnych oksatiafosfolanowych jest chiralny, a wiązanie P−S łatwo ulega rozerwaniu, co w konsekwencji umożliwia otrzymanie stereozdefiniowanych izomerów o różnych właściwościach. Ponadto cząsteczki posiadające pięcio- i sześcioczłonowy pierścień P-heterocykliczny są szeroko badane ze względu na podobieństwo strukturalne do 3′:5′-cyklicznych nukleotydów, regulujących wiele procesów biochemicznych [2]. Z tego względu istotne jest poznanie zarówno cech strukturalnych jak i właściwości fizykochemicznych tej klasy związków.

Prezentowany 1,3,2-oksatiafosfolan fruktopiranozy otrzymano według metody opisanej przez Steca [3], w reakcji chlorku oksatiafosfolanu z cukrem posiadającym wolną grupę OH w pozycji 3′, używając nadmiaru siarki elementarnej. Krystalizację związku przeprowadzono z dichlorometanu. Ze względu na chiralny atom fosforu, w krysztale współkrystalizują dwa diastereoizomery. W przedstawianym modelu izomer R_P przeważa w cząsteczce **A** (0.55:0.45), natomiast S_P przeważa w **B** (0.66:0.34). Z tego wynika, że cały kryształ ma nadmiar izomeru S_P (ok. 10%). Współkrystalizacja dwóch izomerów widoczna jest jako nieuporządkowanie pierścienia oksatiafosfolanowego. Pierścień fruktopiranozy ma konformację krzesłową $^2C_5$, tak jak w strukturze krystalicznej zablokowanej fruktopiranozy [4].



Rys. 1. Niezależne cząsteczki **A** (z lewej) i **B** (z prawej) połączone wiązaniem wodorowym C–H···O (linia przerywana). Przeźroczyste wiązania i atomy dotyczą fragmentów nieuporządkowanych o mniejszym obsadzeniu.

Literatura

[1] W. J. Stec, B. Karwowski, M. Boczkowska, P. Guga, M. Koziołkiewicz, M. Sochacki, M. W. Wieczorek, J. Błaszczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 7156.
[2] K. A. Nelson, W. G. Bentrude, W. N. Setzer, J. P. Hutchinson, *J . Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4058.
[3] K. Misiura, D. Szymanowicz, W. J. Stec, *Org. Lett.*, **7** (2005) 2217.
[4] S. Takagi, R. Shiono, R. D. Rosenstein, *Acta Cryst.* **B29** (1973) 1177.

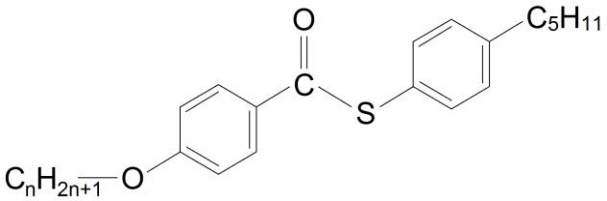
B-43

ZASTOSOWANIE METODY JEDNOCZESNEGO POMIARU XRD-DSC DO BADANIA PRZEJŚĆ FAZOWYCH W NOS5 (N= 7, 8)

Aleksandra Deptuch[1], Teresa Jaworska-Gołąb[1], Monika Marzec[1]
Keigo Nagao[2], Janusz Chruściel[3], Mirosława D. Ossowska-Chruściel[3]

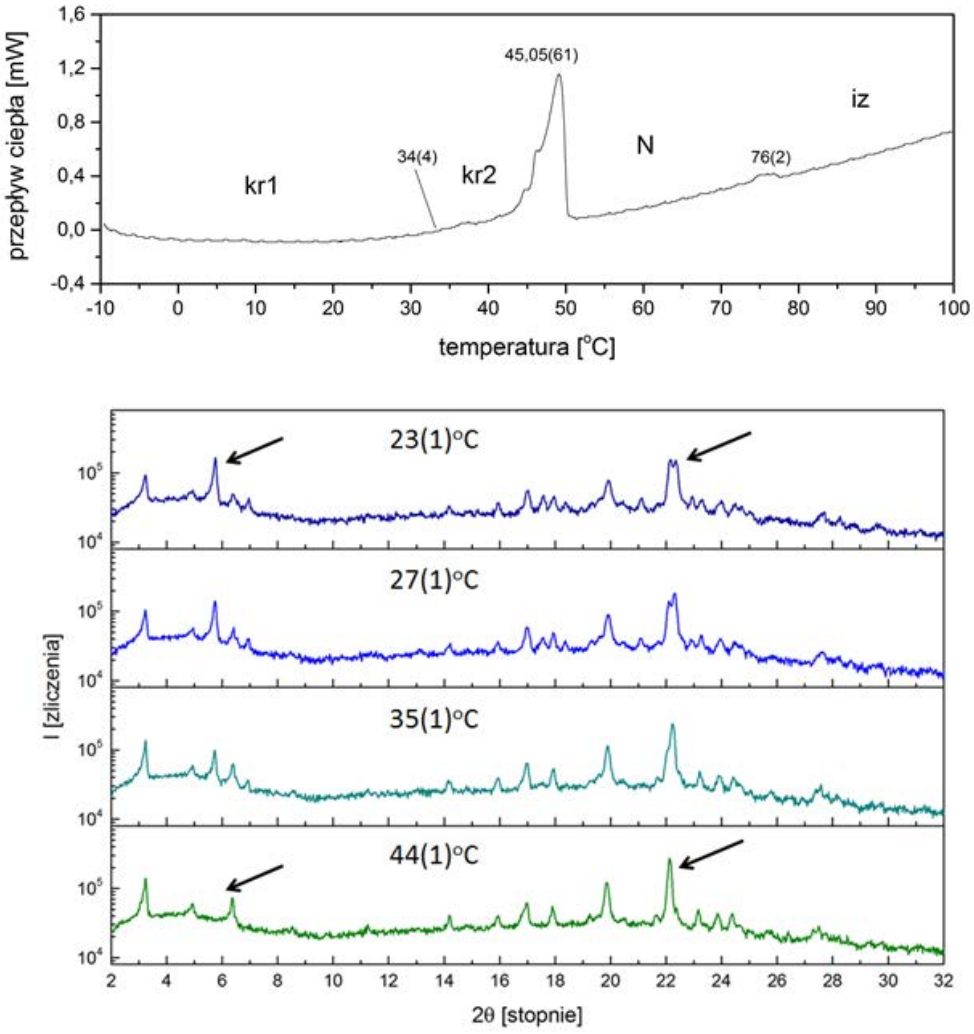
[1]Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński, Kraków
[2]XRD Analysis Group, Application Laboratories, Rigaku Corporation, Haijima, Japan
[3]Instytut Chemii Uniwersytetu Uniwersytetu Przyrodniczo-Humanistycznego, Siedlce

Dwa związki (7OS5 i 8OS5) z szeregu 4-n-alkoksybenzenotiokarboksylanów S-4-pentylofenylu (rys. 1), różniące się długością łańcuchów węglowych, badane były metodą jednoczesnego pomiaru XRD-DSC. Cząsteczki nOS5 są wydłużone i achiralne, a obecność atomu siarki w miejscu atomu tlenu zwiększa elastyczność molekuły i ma wpływ na tworzenie się licznych faz ciekłokrystalicznych [1]. 7OS5 występuje w dwóch fazach ciekłokrystalicznych, enancjotropowej nematycznej i monotropowej smektycznej C, natomiast 8OS5 tworzy enancjotropowe fazy SmA i N oraz monotropowe fazy SmC i SmJ [1-3].



Rys. 1: Cząsteczka nOS5.

Pomiary XRD-DSC dla obu próbek przeprowadzone zostały w zakresie temp. od -10 do 100°C przy ogrzewaniu, ochładzaniu i ponownym ogrzewaniu z szybkością 2°C/min. (dyfraktometr SmartLAB 9kW, Rigaku, płaska próbka polikrystaliczna, naczyńka pomiarowe Al, atmosfera N_2, dyfraktogramy rejestrowane w zakresie $2\theta = 2$-40^o). Dla 7OS5 zaobserwowano następującą sekwencję przejść fazowych: *kr0* → *N* → *iz* → *N* → *kr1* → *kr2* → *N* → *iz*. W tych pomiarach nie zaobserwowano uporządkowania smektycznego przy ochładzaniu, które obserwowaliśmy w innych pomiarach DSC (przy szybkości zmian temperatury 6°C/min.). Pomiary XRD-DSC dla 8OS5 pozwoliły na zaobserwowanie dodatkowej fazy, która prawdopodobnie jest smektykiem E, co obserwowaną sekwencję przejść fazowych pozwala zapisać jako: *cr0* → *SmA* → *N* → *iz* → *N* → *SmA* → *SmC* → *SmJ* → *SmE* → *kr1* → *kr2* → *kr3* → *SmA* → *N* → *iz*.



Rys. 2: Wyniki jednoczesnego pomiaru XRD-DSC dla 7OS5; przejście między fazami krystalicznymi kr1 i kr2 podczas ogrzewania, niewidoczne w pomiarze DSC, a zarejestrowane w XRD.

W metodzie jednoczesnego pomiaru XRD-DSC równocześnie przeprowadzana jest rejestracja dyfraktogramów rentgenowskich i pomiar metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej. Można dzięki temu określić np. temperatury przemian II rodzaju, niewidocznych lub słabo widocznych w pomiarze DSC, takich jak przejście kr1 → kr2 w 7OS5 (rys. 2) i przejście SmA → SmC w 8OS5 oraz przemian, którym odpowiada szeroka anomalia na krzywej DSC, np. przejście SmE → kr1 w 8OS5.

Literatura

[1] M. D. Ossowska-Chruściel, *Otrzymywanie i badania ciekłokrystalicznych tioestrów*, Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, Siedlce 2008.
[2] J. Chruściel, W. Zając, Liq. Crystals, **10** (1991) 419.
[3] D. Dołęga, A. Migdał-Mikuli, J. Chruściel, J. Mol. Struc. **933** (2009) 30.

B-44

STRUKTURA, PRZEJŚCIE FAZOWE I WŁAŚCIWOŚCI DIELEKTRYCZNE KOMPLEKSU MOLEKULARNEGO 4,4'-DI-T-BUTYLO-2,2'-DIPIRYDYLU Z KWASEM JODOANILOWYM W STANIE STAŁYM

Marcin Moskwa, Magdalena Rok, Grażyna Bator

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

Kompleksy molekularne zawierające z jednej strony cząsteczki donora, a z drugiej akceptora protonów zasługują na szerokie zainteresowanie odkąd przedstawiono ciekawe właściwości fizyczne tych materiałów takie jak: ferroelektryczność, antyferroelektryczność, przewodnictwo protonowe czy półprzewodnictwo [1]. Kompleksy typu chinonowego zakwalifikowano do kompleksów supramolekularnych ze względu na tworzenie w strukturze nieskończonego łańcucha cząsteczek powiązanych wiązaniami wodorowymi. Taka cecha związków wynika ze specyfiki ich struktury cząsteczkowej, tzn., posiadanie dwóch grup protonodonorowych (grupy hydroksylowe) i dwóch centrów protonoakceptorowych (grupy karbonylowe kwasu).

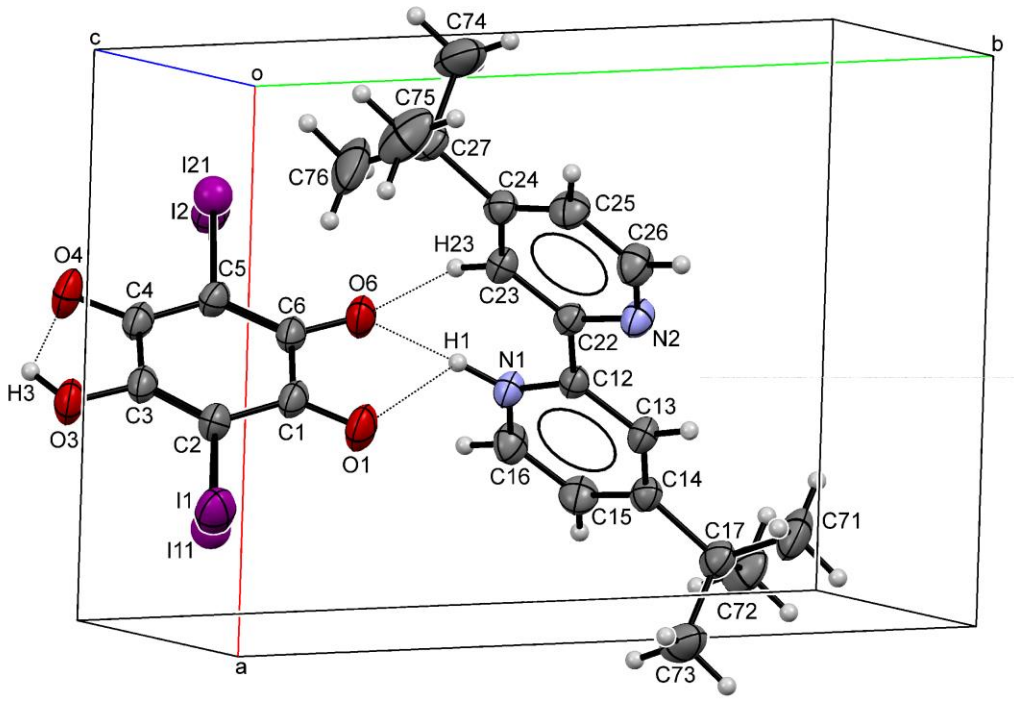
Doskonałym przykładem takich kompleksów z silnymi wiązaniami wodorowymi jest kompleks kwasu jodoanilowego (IA) z 4,4'-di-*t*-2,2'-dipirydylem (dtBBP) w stanie stałym. Kompleks molekularny dtBBP-IA w fazie niskotemperaturowej T = 100 K krystalizuje w trójskośnym, centrosymetrycznym typie grup przestrzennych -*P1* z dwoma formalnymi cząsteczkami w komórce elementarnej (Z = 2). Kompleks utworzony jest przez wiązanie wodorowe z przeniesieniem atomu wodoru z grupy hydroksylowej kwasu IA do atomu azotu cząsteczki zasady dtBBP. Uzyskuje się w ten sposób kation $[dtBBPH]^+$ oraz anion $[IA]^-$. Utworzone nieskończone łańcuchy wiązań wodorowych wzdłuż osi *b* odpowiedzialne są za występujące w kompleksie molekularnym właściwości antyferroelektrycznych.

Na podstawie pomiarów termicznych (TGA, DSC, dylatometria) dla kompleksu molekularnego dtBBP-IA określono temperaturę przemiany fazowej, $T_{p.f}$ = 334/329 K w cyklu grzania/chłodzenia. Mimo niewielkiej histerezy temperaturowej w pomiarach DSC opisywaną przemianę fazową zaklasyfikowano do przemian ciągłych (II rodzaju). W fazie wysokotemperaturowej (T = 345 K) grupa przestrzenna nie ulega zmianie. Następuje podwojenie objętości komórki elementarnej (Z = 4).

Pomiar przewodnictwa elektrycznego dla prądu zmiennego w fazie niskotemperaturowej wykazał, że monokryształ ma w tej fazie właściwości półprzewodnikowe. Przewodnictwo wzrasta wraz ze wzrostem temperatury i częstotliwości

Na podstawie metod – rentgenografii, termicznych i dielektrycznych – zaproponowano mechanizm strukturalnej przemiany fazowej przy $T_{p.f}$ = 334/329 K przy grzaniu/chłodzeniu. Mechanizm ten powiązano z dynamiką protonu w wiązaniach wodorowych i różnicowaniem się łańcuchów w strukturze krystalicznej. Stwierdzono, że typ przemiany jest mieszany. Przemiana jest typu „porządek-nieporządek" w odniesieniu do różnicy dynamiki protonu w fazie nisko i wysokotemperaturowej,

natomiast ze względu na różnicowanie się łańcuchów z wiązaniem wodorowym określono, że przemiana jest typu „przesunięcie”.



Rys. 1. Struktura kompleksu dtBBP-IA fazy niskotemperaturowej. Elipsoidy drgań termicznych atomów C, N, O oraz I narysowano z 50 % prawdopodobieństwem. Nieuporządkowane atomy jodu o mniejszym obsadzeniu oraz wszystkie atomy H zostały przedstawione w postaci kulek. Wiązania wodorowe zostały zaprezentowane jako przerywane linie.

Literatura

[1] S. Horiuchi, Y. Tokura, *Nat. Mater.*, **7** (2008) 357.

B-45

STRUKTURY KRYSTALICZNE PORFIRAZYNY Z UGRUPOWANIAMI DIAMINOMETYLOWYMI ORAZ 2,5-DI(4'-CHLOROFENYLO)PIROLILOWYMI

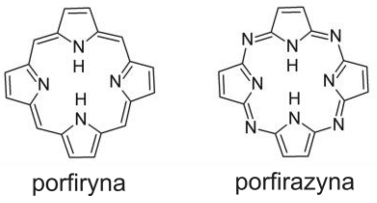
Barbara Wicher, **Wojciech Szczołko, Tomasz Koczorowski, Tomasz Gośliński i Ewa Tykarska**

Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań,

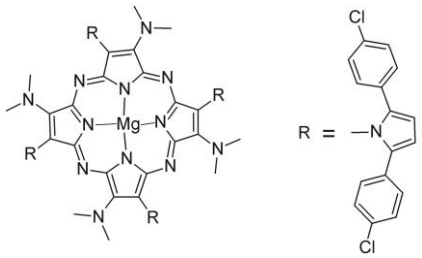
Porfirazyny (Pz) to cząsteczki makrocykliczne będące analogami porfiryn, w których atomy węgla w mostkach metinowych zostały zastąpione atomami azotu (Schemat 1). Ze względu na swoją strukturę Pz wykazują ciekawe właściwości spektroskopowe oraz elektrochemiczne. Duże nadzieje wiąże się z zastosowaniem tych związków w medycynie, na przykład w terapii fotodynamicznej chorób nowotworowych [1].

W ramach badań zsyntezowany został kompleks magnezowy Pz z podstawnikami 2,5-di(4'-chlorofenylo)-1H-pirolilowymi i diaminometylowymi (Schemat 2) oraz przeprowadzona została jego krystalizacja z pirydyny, dimetyloformamidu oraz octanu etylu, w wyniku czego otrzymane zostały trzy kryształy Pz-PIR, Pz-DMF oraz Pz-OE.

Pomiary dyfrakcji promieni rentgenowskich dla tych kryształów zostały wykonane w temperaturze 130 K. Parametry komórek elementarnych wszystkich kryształów są bardzo podobne, jednak kryształ Pz-PIR krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1/c$ (Z'=0.5), natomiast Pz-DMF oraz Pz-OE krystalizują w grupie przestrzennej $P2_1$ (Z'=1). W Pz-PIR jon magnezu, do którego koordynuje cząsteczka pirydyny jest nieuporządkowany wokół centrum symetrii. W przypadku Pz-DMF oraz Pz-OE obok cząsteczek rozpuszczalników koordynujących do jonu centralnego, obserwowane są również nieskoordynowane, nieuporządkowane cząsteczki dimetyloformamidu oraz octanu etylu. Taki skład kryształów oraz podobne parametry komórek elementarnych pozwoliły sądzić, iż w kryształach Pz-DMF oraz Pz-PIR w wyższych temperaturach nastąpi przejście fazowe do grupy przestrzennej $P2_1/c$. Przeprowadzone dla Pz-DMF badania w zakresie temperaturowym 130 K – 300 K, ze względu na wzrastające ruchy termiczne cząsteczek nie pozwoliły na uzyskanie jednoznacznej odpowiedzi czy w tym zakresie temperaturowym w krysztale następuje przejście fazowe.



Schemat 1



Schemat 2

Literatura

[1] S. Yano, S. Hirohara, M. Obata, Y. Hagiya, S. Ogura, A. Ikeda, H. Kataoka, T. Tanaka, T. Joh, *J. Photoch. Photobio. C*., **12** (2011) 46-67.

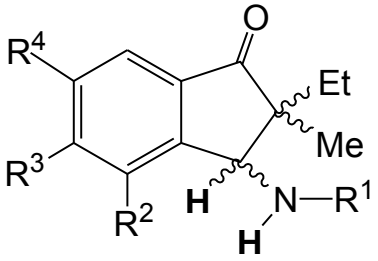
B-46

HYDROGEN BONDS IN COMPLEXES OF SECONDARY AMINES WITH DIMETHYL SULFOXIDE AS STUDIED BY SOLUTION NMR, DFT AND AIM CALCULATIONS

Ryszard B. Nazarski,[a,*] Lilianna Chęcińska,[a] Magdalena Ciechańska[b] and Andrzej Jóźwiak[b]

[a] *University of Łódź, Faculty of Chemistry, Department of Theoretical and Structural Chemistry, Pomorska 163/165, 90-236 Łódź, Poland*
[b] *University of Łódź, Faculty of Chemistry, Department of Organic Chemistry, Tamka 12, 90-236 Łódź, Poland*
**e-mail: nazarski@uni.lodz.pl*

Dimethyl sulfoxide is the NMR solvent of choice for many organic compounds due to its excellent solubility properties for protic and charged molecules, which are insoluble in $CDCl_3$. Although the effects of modification of ^{1}H NMR spectra of hydroxy compounds in DMSO-d_6 are well recognized [1], the nature of related complexes formed in solution is not finally established. Similar interactions with amines are still less known. In our works on *N*-substituted isoindolinones a few amino derivatives **1a-c** (see Fig. 1) were synthesized [2, 3], forming 1:1 complexes of type >N–H···O=S$(CD_3)_2$ as was evidently manifested by relative large $^3J_{\mathbf{H}\text{-C-N-}\mathbf{H}}$ couplings (*ca.* 10 Hz) observed in their ^{1}H NMR spectra recorded in DMSO-d_6.



1 (diastereomeric mixtures)

a: R^1 = Ph, R^2 – R^4 = H
b: R^1 = Ph, R^2 – R^4 = OMe
c: R^1 = 4-MeOC_6H_4, R^2 – R^4 = OMe

Figure 1. The family of compounds under study

An intermolecular H-bonding in these complexes was analyzed in detail for a mixture of two diastereomeric secondary amines **1a** isolated with a *trans*/*cis* ratio of ~1.4:1. The results of our investigations [modeling of the structures at the B3LYP/6-31+G(*d*,*p*)/IEF-PCM(DMSO) level followed by adequate single-point calculations of NMR parameters (δ_H, δ_C and J_{HH}) and topological 'Atoms in Molecules' analysis (see Fig. 2) of existing H-bond networks] will be presented on the poster.

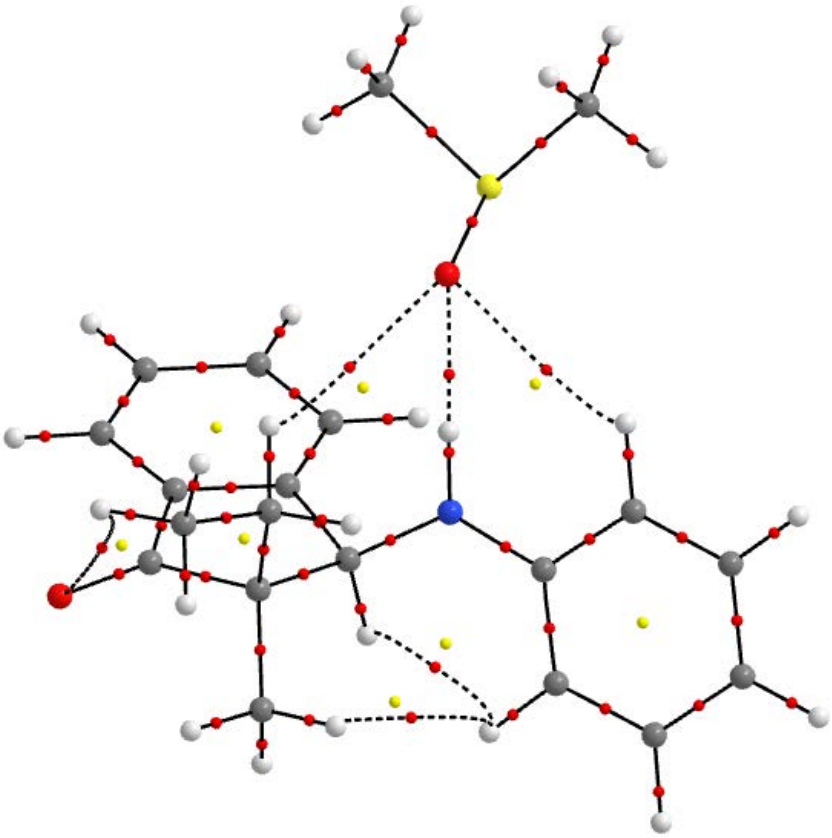


Figure 2. Molecular graph of the complex *cis* **1a**–DMSO according to an AIMAll [4] representation

Acknowledgements
This work was supported in part by computer facilities and the Gaussian 09 software in Academic Computer Centre CYFRONET (AGH–University of Science and Technology, Kraków) through the grant MNiSW/Zeus_lokalnie/UŁódzki/016/2013 (to RBN).

References

[1] See, *e.g.,* R. J. Abraham, J. J. Byrne, L. Griffiths, M. Perez, *Magn. Reson. Chem.* **2006**, *44***,** 491.
[2] A. Jóźwiak, M. Ciechańska, R. B. Nazarski, E. A. Skorupska, *57rd Annual Meeting of the Polish Chemical Society*, Częstochowa, 14-18.09.2014, poster No. S01-P127; Abstracts, p. 117.
[3] M. Ciechańska, A. Jóźwiak, R. B. Nazarski, E. A. Skorupska, *in preparation*.
[4] T. A. Keith, *AIMAll* (Version 14.11.23), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2014 (aim.tkgristmill.com).

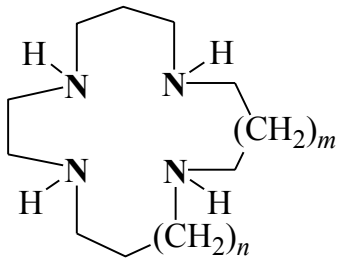
B-47

ANALIZA KONFORMACYJNA UKŁADÓW *IZOCYKLAMU* W ŚWIETLE DANYCH NMR OBLICZONYCH I ZMIERZONYCH DLA ROZTWORÓW WODNYCH

Joanna Błaszczyk, Lilianna Chęcińska, Ryszard B. Nazarski

Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej
ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź
e-mail: nazarski@uni.lodz.pl

Układ makrocyklicznego liganda poliaminowego **1** (*izocyklamu*) jest stosunkowo słabo poznany i dotychczas nie opublikowano żadnej jego struktury krystalograficznej (pomijając kompleksy z metalami przejściowymi) w przeciwieństwie do licznych takich struktur dotyczących *cyklamu* **2**, czyli jego strukturalnego izomeru.

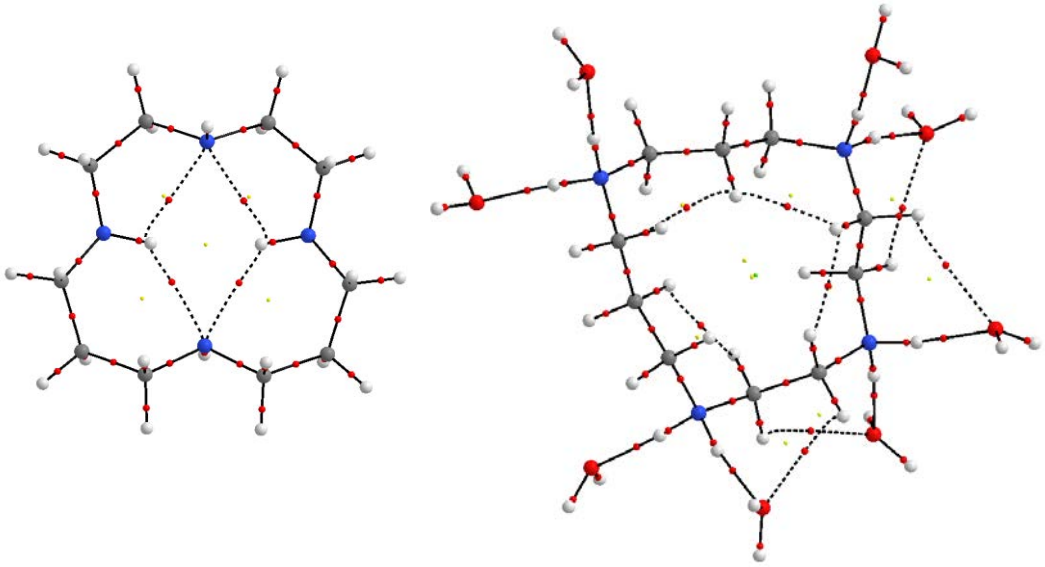


1 (m = 1, n = 0) *izocyklam*
2 (m = 0, n = 1) *cyklam*

Rys. 1. Wzory strukturalne dyskutowanych tetraamin (wolne zasady)

Kontynuując wcześniejsze prace [1-3] nad strukturą chemiczną oraz przestrzenną układu *izocyklamu* w roztworze wodnym w oparciu o serię widm ^{1}H oraz ^{13}C NMR zarejestrowanych w D_2O (pD 1-13) podjęto analizę konformacyjną wolnej zasady oraz kationów poliamoniowych $H_n\mathbf{1}^{n+}$, n = 1-4, tworzących się w trakcie miareczkowania **1** roztworem DNO_3 jako titrantem. W użytym modelu jawnej solwatacji zastosowano trzy pola siłowe: MMX, MMFF94 oraz OPLS-AA (tylko n = 4) zaimplementowane w programie PCModel Ver. 8.5. Wyjściowe supermolekuły $H_n\mathbf{1}^{n+}(H_2O)_m$, wygenerowane procedurą GMMX w randomizowanym poszukiwaniu globalnego minimum energii, zostały zoptymalizowane na poziomie B3LYP/6-31+G(d,p)/PCM(H_2O) teorii. Dla wyselekcjonowanych konformacji układów $H_n\mathbf{1}^{n+}$ (n = 0-4) {kryterium: wartość ΔG skorygowana [4] na wewnątrzcząsteczkowe siły dyspersyjne Londona (DFT-D V3 [5], ORCA [6]} obliczono następnie dane σ_X (a stąd skorelowane wartości δ_X, gdzie X = H, C) stosując podejście GIAO/mPW1PW91/6-311+G(2d,p)/PCM(H_2O) dla zadanych, wcześniej obliczonych geometrii.

Najistotniejsze wyniki pracy, to jest rezultaty analizy regresji liniowej danych $\delta_{C,H}$ obliczonych *versus* zmierzonych oraz analizy topologicznej AIM [7] dotyczącej sieci występujących wiązań wodorowych, uzyskane dla wybranych układów $H_n\mathbf{1}^{n+}$ (n = 0-4) zostaną przestawione na plakacie.



(*a*) (*b*)

Rys. 2. Sieć wiązań wodorowych - grafy molekularne [7] uzyskane dla wolnej tetraaminy **1** (*a*) oraz kompleksu kationu $H_4\mathbf{1}^{4+}$ z ośmioma cząsteczkami wody (*b*).

Część obliczeń (Gaussian 09) została wykonana w ACK CYFRONET (AGH, Kraków) w ramach grantu MNiSW/Zeus_lokalnie/UŁódzki/016/2013 (RBN).

Literatura

[1] D. Sroczyński, A. Grzejdziak, R. B. Nazarski, *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.,* **35** (1999) 251.
[2] R. B. Nazarski, *Mol. Phys. Rep.,* **29** (2000) 176.
[3] A. Marciniak, Praca magisterska, Wydział Chemii UŁ, Łódź, 2014.
[4] R. B. Nazarski, B. Pasternak, S. Leśniak, *Tetrahedron,* **67** (2011) 6901.
[5] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys*., **132** (2010) 154104.
[6] F. Neese *et al., ORCA An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO Package* (Version 2.8.0.1), University of Bonn, Bonn, Germany, December 12, 2010; http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca.
[7] T. A. Keith, *AIMAll* (Version 14.11.23), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2014 (aim.tkgristmill.com).

B-48

STRUKTURY KRYSTALICZNE SOLWATÓW KARBENOKSOLONU

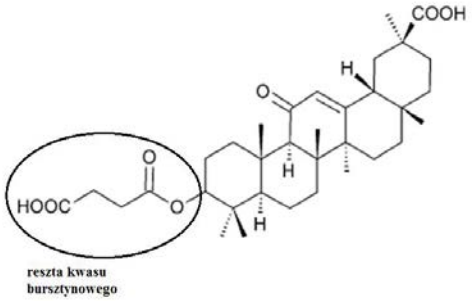
Amelia Szturo, Dominik Langer, Dominika Koniarek, Barbara Wicher, Ewa Tykarska

Katedra i Zakład Technologii Chemicznej Środków Leczniczych, Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

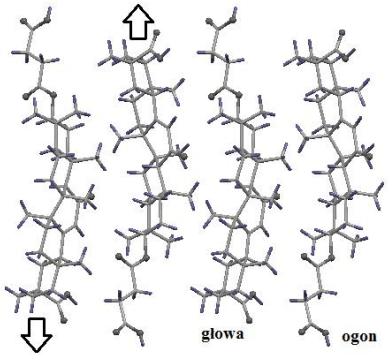
Karbenoksolon (CBX, Rys.1) jest półsyntetyczną pochodną kwasu glicyryzynowego – saponiny występującej w korzeniu lukrecji. Oba związki wykazują różnorodne działania farmakologiczne w tym przeciwwrzodowe, przeciwzapalne, przeciwbakteryjne oraz przeciwwirusowe [1].

Przeprowadzona w ostatnim czasie analiza rentgenowska czterech form krystalicznych CBX wykazała, że powtarzającym się motywem strukturalnym badanych kryształów są wstęgi, w których cząsteczki gospodarza oddziałują ze sobą za pomocą sił van der Waalsa. Agregacja wstęg prowadzi do powstania warstwy (Rys. 2.), której budowa jest zależna od składu kryształu [2].

W celu poszerzenia wiedzy na temat zmian zachodzących w sposobie asocjacji cząsteczek gospodarza pod wpływem cząsteczek rozpuszczalnika przeprowadzona została rekrystalizacja CBX z serii monohydroksylowych alkoholi alifatycznych. Odpowiednie do dalszych badań rentgenowskich kryształy zostały otrzymane z propanolu (CBX-prop) oraz tert-butanolu (CBX-but).



Rys.1. Cząsteczka CBX.



Rys.2. Budowa warstwy w kryształach CBX. Motyw wstęgi jest prostopadły do płaszczyzny rysunku. Strzałki wskazują kierunek przesunięcia wstęgi.

Solwat CBX-prop krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1$ (Z'=1), natomiast kryształy solwatu CBX-but należą do grupy przestrzennej $P2_12_12_1$ (Z'=1). Cząsteczki CBX różnią się konformacją podstawnika bursztynowego, który przyjmuje rozciągniętą konformację antyperiplenarną w CBX-prop, natomiast w CBX-but konformacja tego podstawnika zmienia się na +synklinalną.

Podobnie jak we wcześniej określonych strukturach, asocjacja cząsteczek CBX w obu solwatach prowadzi do powstania motywu wstęgi. Wstęgi ułożone głowa-do-

ogona (Rys. 2) budują warstwy posiadające symetrię grupy warstwowej $p12_11$. W obu solwatach wstęgi CBX są względem siebie różnie przesunięte (Rys. 2). W CBX-but ułożenie wstęg umożliwia utworzenie wiązania wodorowego typu O-H···O łączącego cząsteczki gospodarza w ramach tej samej warstwy. W CBX-prop w warstwie występują jedynie słabe oddziaływania van der Waalsa, natomiast cząsteczki CBX z sąsiadujących warstw połączone są wiązaniami wodorowymi. Przesunięcia wstęg prowadzą do powstania na granicy warstw kanałów. Różnice w przesunięciu oraz zmiany konformacyjne podstawnika bursztynowego umożliwiają wbudowanie cząsteczek rozpuszczalnika o odmiennych wymaganiach przestrzennych.

Literatura

[1] Kaur R., *Int. J. Pharm.Sci. Res*., 2013, 4, 2470 - 2477
[2] Tykarska E. at all (2015). *ActaCryst*. B71, 25-33

B-49

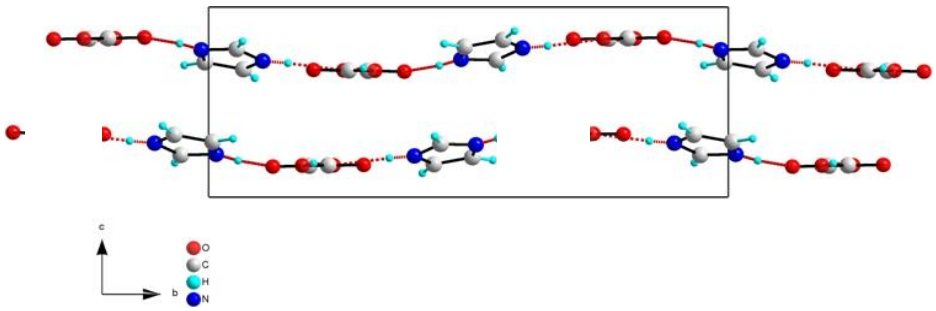
NOWE PRZEWODNIKI PROTONOWE NA BAZIE KWASU SZCZAWIOWEGO

Paweł Ławniczak[1], Katarzyna Pogorzelec Glaser[1], Małgorzata Śmiłowicz[1,2] i Adam Pietraszko[3]

[1]*Instytut Fizyki Molekularnej PAN, Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań*
[2]*Centrum NanoBioMedyczne Uniwersytet Adama Mickiewicza, Umultowska 85, 61-614 Poznań*
[3]*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Okólna 2, 50-422 Wrocław*

W nurcie poszukiwań nowych przewodników jonowych interesujące z punktu widzenia aplikacji są połączenia molekuł heterocyklicznych z kwasami dikarboksylowymi. Struktury tych związków mają budowę warstwową, w której ważna rolę odgrywają specyficzne wiązania wodorowe. Rzutuje to na silne anizotropowe własności fizykochemiczne. Związki te mogą być także rozważane jako modelowe w inżynierii molekularnej [1,2].

W pracy tej przedstawiamy wyniki badań dwóch nowych organicznych związków: bezwodnego szczawianu imidazoliowego i uwodnionego szczawianu imidazoliowego. Sole te otrzymano w postaci przezroczystych igieł, w wyniku powolnego odparowywania rozpuszczalnika. Szczawianu imidazoliowy monohydrat (Rys. 1) wykrystalizował w układzie ortorombowym w grupie przestrzennej *Pnna*. Parametry komórki elementarnej wynoszą: a = 8,2939 Å, b = 7,9334 Å, c = 18,3015 Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90$.

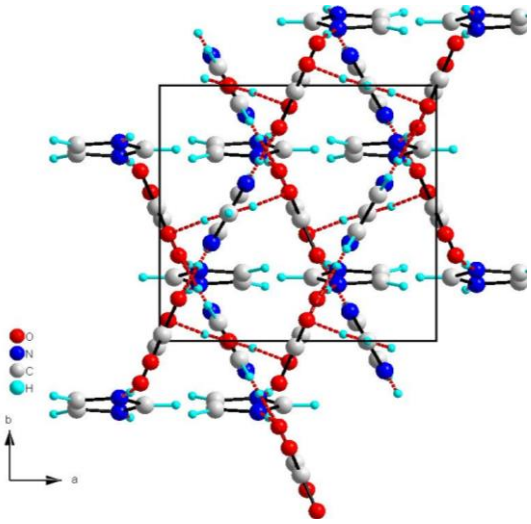


Rys. 1. Warstwy w szczawianie imidazoliowym uwodnionym (a), bezwodnym (b).

Szczawian imidazoliowy bezwodny (Rys. 2) wykrystalizował w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/n$. Parametry komórki elementarnej wynoszą: a = 5,6995(4) Å, b = 17,529(4) Å, c = 6,819(2) Å, $\alpha = \gamma = 90°$, β = 150,63(4)°.

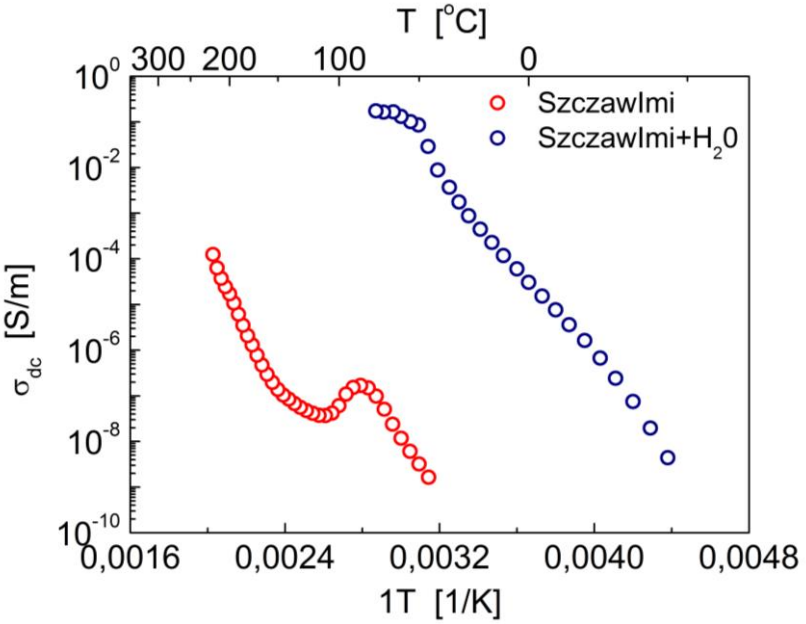
Głównym celem naszej pracy było sprawdzenie wpływu roli wody na właściwości fizyczne, w szczególności na przewodnictwo elektryczne. Dla uzyskanych materiałów przeprowadzono analizę krystalograficzną, termiczną (metodą DSC) oraz zbadano właściwości elektryczne metodą spektroskopii impedancyjnej (Rys. 3).

B-49



Rys. 2. Widok ułożenia warstw w szczawianie imidazoliowym bezwodnym.

Uwodniony szczawian imidazoliowy ma bardzo wysokie, w porównaniu do innych związków z tej rodziny, przewodnictwo elektryczne. Przewodnictwo elektryczne osiąga wartość $\sigma_{dc} = 0{,}1$ S/m w temperaturze $T = 325$ K, natomiast maksimum przewodnictwa elektrycznego dla bezwodnego szczawianu imidazoliowego osiąga maksimum wielkości $\sigma_{dc} = 1{,}3\times10^{-4}$ S/m dopiero w temperaturze $T = 493$ K. Woda, która występuje w uwodnionej formie szczawianu imidazoliowego, wpływa niestety niekorzystnie na stabilność termiczną materiału.



Rys. 2. Zależność przewodnictwa elektrycznego σ_{dc} od odwrotności temperatury dla szczawianu imidazoliowego bezwodnego i uwodnionego.

Literatura

[1] W. Münch, K.D. Kreuer, W. Silvestri, J. Maier, G. Seifert *Solid State Ionics*, **145** (2001) 437.
[2] M. Iannuzzi, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 025901.

B-50

WPŁYW ROZPUSZCZALNIKA NA TAUTOMERIĘ W UKŁADACH POCHODNYCH CHINOKSALIN

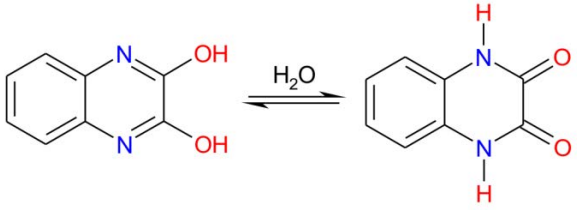
Marcin Kubsik,[a] **Katarzyna N. Jarzembska**,[a,b,¶] **Radosław Kamiński**,[a,b,¶] **Damian Trzybiński**,[b] **Krzysztof Woźniak**[a,b]

[a] *Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Pasteura 1, 02-093 Warszawa, Polska*
[b] *Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Polska*
[¶] *Laboratorium Zaawansowanej Inżynierii Kryształów im. Jana Czochralskiego*

Układy chinoksalinowe to grupa związków posiadająca ciekawe właściwości fizykochemiczne oraz szereg zastosowań. Niektóre z nich charakteryzują się działaniem antybiotycznym, jak na przykład echinomycyna, która została wyizolowana bezpośrednio ze szczepów bakterii *Streptomyces lasalienis*.[1,2] Inne znajdują zastosowanie jako barwniki [3] lub posiadają właściwości elektroluminescencyjne.[4] Ze względu na szeroką gamę zastosowań, opracowano wiele strategii syntez różnie podstawionych pochodnych.[5,6] Związki te jednak były jak dotąd badane bardzo pobieżnie, szczególnie pod kątem strukturalnym.

Systematyczne badania grupy układów chinoksalinowych z podstawnikami hydroksylowymi o różnym rozmieszczeniu pozwalają na dogłębne poznanie właściwości tych układów w ciele stałym, m.in. natury oddziaływań tworzonych w krysztale czy zdolności do tautomerii.

W niniejszym komunikacie prezentujemy i analizujemy otrzymane struktury krystaliczne 2,3-dihydrokazliny oraz jej hydratu. W przypadku tego związku mamy do czynienia z przegrupowaniem prowadzącym do powstania bardziej stabilnej energetycznie formy 2,3-iketo-benzopiperazyny w obu typach kryształów. Obserwujemy przeniesienie protonów z grup hydroksylowych na pobliskie atomy azotu. Trwałość różnych form tautomerycznych została oszacowana za pomocą metod teoretycznych. Upakowanie w kryształach scharakteryzowano wykorzystując koncepcję powierzchni Hirshfelda, natomiast energię oddziaływań i wpływ rozpuszczalnika na stabilność sieci określono za pomocą metody DFT.



Rysunek 1. Przykład równowagi tautomerycznej w cząsteczce 2,3-dihydroksychinoksaliny.

Badania zostały sfinansowane z grantu DSM-107500

Literatura

[1] K. Watanabe *et al. Nat. Chem. Biol.* **2006**, *2*, 423.
[2] J. Renault, M. Baron, P. Mailliet *et al. Eur. J. Med. Chem.* **1981**, *16*, 545.
[3] T. Hirayama, S. Yamasaki, H. Ameku, T. Ishi-i, T. Thiemann, S. Mataka, *Dyes Pigm*. **2005**, *67*, 105.
[4] K. R. J. Thomas, J. T. Lin, Y. T. Tao, C. H. J. Chuen, *Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3516.
[5] W. He, M. R. Meyers, B. Hanney, *et al. Bioorg. Med. Chem. Lett*. **2003**, *13*, 3097.
[6] Y. B. Kim, Y. H. Kim, J. Y. Park, S. K. Kim, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 541.

B-51

SYNTEZA I BADANIA STRUKTRURALNE GERMASILSESKWIOKSANOWYCH KOMPLEKSÓW RUTENU

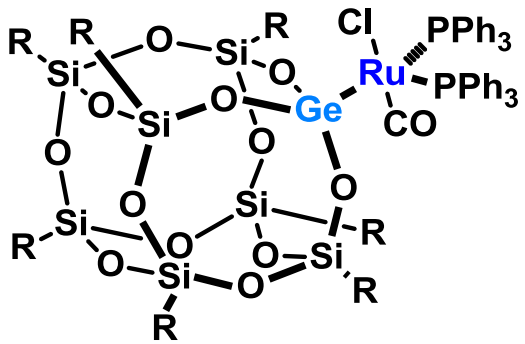
Mikołaj Pyziak,[†] Dawid Frąckowiak,[†] Maciej Kubicki,[†] Patrycja Żak,[†] Bogdan Marciniec[†,‡]

[†]Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii
ul. Umultowska 89B, 61-614 Poznań
[‡]Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii
ul. Umultowska 89C, 61-614 Poznań

Silseskwioksany stanowią szczególną klasę związków krzemoorganicznych, łącząc w sobie niektóre cechy nieorganicznych i organicznych związków krzemu. Związki tej klasy posiadające strukturę klatkową, sferokrzemiany, wyróżniają się stabilnością, łatwością funkcjonalizowania i szczególnie szerokim spektrum możliwych zastosowań – od napełniaczy polimerów[1], poprzez materiały optoelektroniczne[2], aż po pełnoprawne nanobiomateriały[3].

Uniwersalność struktury, stosunkowa łatwość syntezy oraz ogromne możliwości modyfikowania tych związków zostają zwielokrotnione dzięki możliwości tworzenia heterosilseskwioksanów – sferokrzemianów zawierających atom innego pierwiastka wewnątrz struktury klatkowej. Możliwymi zastosowaniami takich związków są np. wewnątrzłańcuchowe dodatki do polimerów lub dogodne materiały molekularne symulujące katalizę heterogeniczną.

W kryształach germasilseskwioksanowe kompleksy rutenu wykazują wiele podobieństw, w tym nietypowe odkształcenie struktury klatkowej. Określono struktury kryształów zawierających podstawniki etylowy, izobutylowy, cyklopentylowy oraz cykloheksylowy.



Rys. 1. Konstytucja germasilseskwioksanowych kompleksów rutenu

Literatura

[1] S. Y. Soong, R. E. Cohen, M. C. Boyce, *Polymer*, **2007**, *48*, 1410-1418
[2] M. A. Wahab, K. Y. Mya, *C. He, J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **2008**, *46*, 5887
[3] K. H. Patel, L. Nayyer, A. M. Seifalian, *J Tissue Eng.*, **2013**, *4*, 2041731413516782

B-52

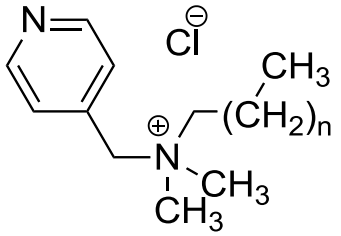
BADANIA STRUKTURALNE SZEREGU 4-PIRYDYLOWYCH POCHODNYCH CZWARTORZĘDOWYCH SOLI N-ALKILOAMONIOWYCH

Mikołaj Pyziak, Izabela Małecka, Maciej Kubicki, Bogumił Brycki

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii
ul. Umultowska 89B, 61-614 Poznań

Alkilowe czwartorzędowe sole amoniowe posiadają bardzo dobrą aktywność bakteriobójczą, grzybobójczą i glonobójczą. Wiele spośród nich stosowanych jest jako substancje czynne w preparatach dezynfekujących. Środki te są bezpieczne w użyciu. Z uwagi na bardzo małe stężenia użytkowe, produkty biobójcze oparte na czwartorzędowych solach amoniowych nie stanowią zagrożenia ekologicznego. Prezentowana seria soli alkiloamoniowych z podstawnikiem 4-pirydylowym jest grupą nowych pochodnych opracowanych w celu zwiększenia ich aktywności przeciwdrobnoustrojowej oraz zmniejszenia efektu narastania oporności mikroorganizmów na dotychczas stosowane mikrobiocydy.

Obecność atomu azotu w pierścieniu aromatycznym nadaje cząsteczkom omawianej grupy charakter zasad Lewisa, co zwiększa szereg potencjalnych właściwości tych związków i czyni je atrakcyjnymi prekursorami do syntezy bis-pirydyniowych surfaktantów typu gemini.



Rys. 1. Wzór ogólny pochodnych, n = 4,6,8,10,12,14,16.

Związki te układają się w serię układów izostrukturalnych, w grupie przestrzennej C2/c – za wyjątkiem związków o najkrótszych łańcuchach alkilowych.

B-53

BADANIE STRUKTUR KRYSTALICZNYCH DŁUGOŁAŃCUCHOWYCH ARYLOPIPERAZYN DZIAŁAJĄCYCH NA RECEPTOR 5-HT$_7$

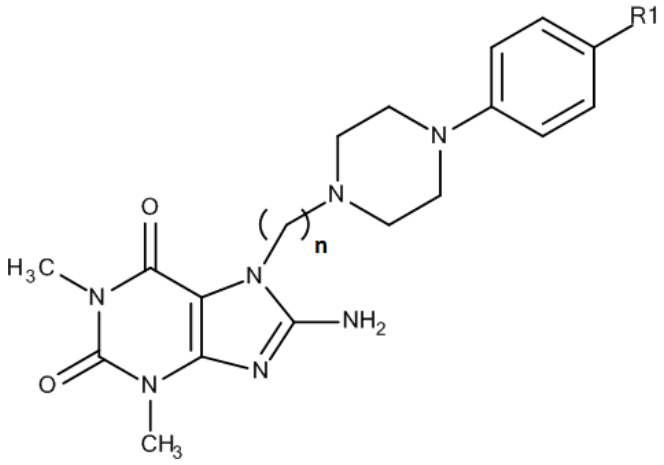
Mateusz Jabłoński, Justyna Kalinowska-Tłuścik

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

Serotonina (5-HT, 5-hydroksytryptamina) jest jedną z najstarszych ewolucyjnie biogennych monoamin. Reguluje ona wiele funkcji fizjologicznych w organizmie człowieka. Rodzinę receptorów serotoninowych podzielono na 7 głównych klas [1]. Sześć z siedmiu klas należy do rodziny receptorów sprzężonych z białkiem G (z ang. GPCRs, *G protein-coupled receptors*). Receptor 5-HT$_7$, uczestniczy w regulowaniu temperatury, cyklu okołodobowego i odpowiada za prawidłowe funkcjonowanie pamięci. Brak dokładnych eksperymentalnych danych strukturalnych większości receptorów 5-HT stanowi wyzwanie w procesie projektowania bezpiecznych, selektywnych agonistów i antagonistów poszczególnych klas receptorów.

Problem selektywności jest szczególnie widoczny dla jednej z największych grup ligandów receptora 5-HT$_7$ - długołańcuchowych arylopiperazyn (z ang. LCAP - *long chain arylpiperazines*). Wykazują one często powinowactwo do receptora 5-HT$_{1A}$, charakteryzującego się znacznym podobieństwem sekwencji aminokwasowej do receptora 5-HT$_7$, zwłaszcza w obszarze kieszeni wiążącej.

W niniejszej pracy przeprowadzono analizę strukturalną trzech ligandów z grupy LCAP (Rys. 1.), zawierających ugrupowanie teofiliny. Fragmenty teofiliny i arylopiperazyny połączone są trój- lub czterowęglowym łącznikiem alifatycznym. Ligandy różnią się również podstawnikiem we fragmencie arylopiperazynowym. Jeden ze związków posiada niepodstawioną grupę fenylową, pozostałe podstawione są fluorem w pozycji *para*. Uzyskano trzy kryształy związków w formie chlorowodorków oraz jeden kryształ związku w formie zasady. W zależności od formy obserwowana jest rozciągnięta lub zgięta postać łącznika alkilowego.



Rys. 1. Schemat budowy molekularnej badanych długołańcuchowych arylopiperazyn.

Literatura

[1] D. E. Nichols, C. D. Nichols, *Chem. Rev.*, **108** (2008) 1614.

B-54

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF 2-AMINO-7,7-DIMETHYL-5-OXO-4-(5-ARYLFURAN-2-YL)-5,6,7,8-TETRAHYDRO-4*H*-CHROMENE-3-CARBONITRILES

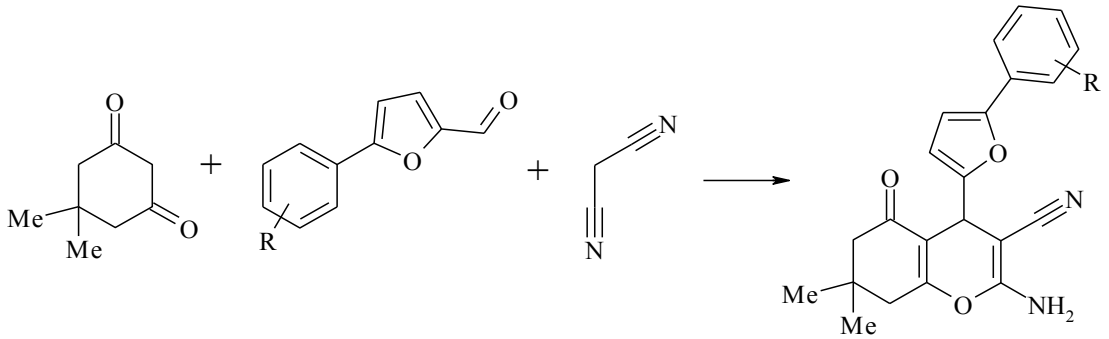
Yuriy I. Horak[1], Roman Z. Lytvyn[1], Andrij R. Vakhula[1], Vasyl Kinzhybalo[2], Tadeusz Lis[3], Mykola D. Obushak[1]

[1]Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya 6, 79005 Lviv, Ukraine
[2]Institute of Low Temperature and Structure Research, 50-422 Wrocław, Poland
[3]University of Wrocław, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland

One of the promising directions in modern organic chemistry is the use of multicomponent reactions and one-pot synthesis procedure for the construction of complex molecules [1]. This approach allows us obtain new compounds with a complex structure in a single step procedure, saving raw materials and resources, that fits well with the concept of green chemistry. In addition, the undoubted advantage of this approach is that in most cases the reactants are quite simple and commercially available compounds.

One-pot synthesis procedure of arylfuran substituted 5-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-4*H*-chromene derivatives and structural characterization of its products will be presented. Obtained substances are of interest due to their potential pharmaceutical application as anti-cancer or anti-allergic drugs and as substrates in further organic synthesis [2-3].

The method is based on the reaction of 5-aryl-2-furancarbaldehydes, dimedone and malononitrile in boiling ethanol during 5-6 hours (Fig. 1). Observed yields are quite high and range from 70 to 80%.



R = 2,5-Cl_2 (**I**), 2-NO_2-4-CH_3 (**II**), 4-CH_3, 2-Cl, 4-Cl, 4-F, 3-NO_2, 3-CF_3, 2-Cl-4-NO_2, 2-Cl-5-CF_3, 2,4-Cl_2, 2-NO_2-4-OMe.

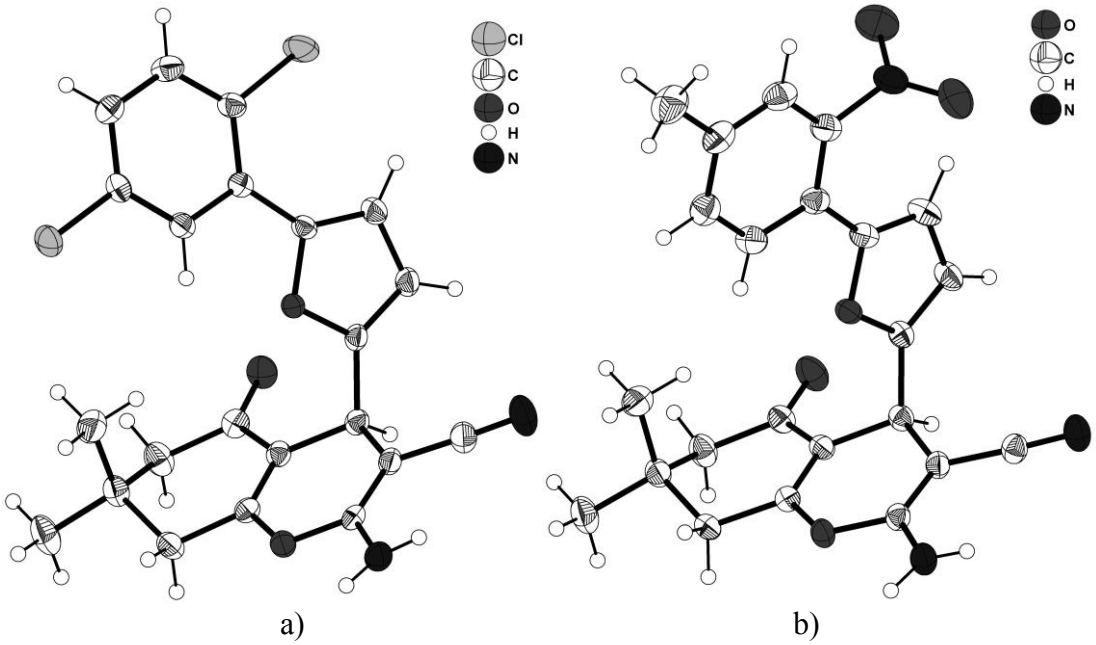
Fig. 1. Reaction scheme.

Structural X-ray analysis was undertaken for compounds **I** and **II** (Fig.2). The diffraction data were collected at 150 K on a Kuma KM4CCD (graphite monochromated Mo*Kα* radiation) diffractometer (Table 1). Both compounds crystallize as racemic mixtures in centrosymmetric space groups. Structure of compound **I** contains two independent molecules (characterized by very similar geometric parameters) in the asymmetric unit related by a pseudotranslation ~(+1/2;+1/2;0). Crystal packing in both

compounds is governed by hydrogen bonds of N–H...O, N–H...N, C–H...O and C–H...Cl types.

Table 1. Crystallographic parameters of compounds **I** and **II**.

Compound	**I**	**II**
Empirical formula	$C_{22}H_{18}Cl_2N_2O_3$	$C_{23}H_{21}N_3O_5$
Temperature (K)	150	150
Space group	*P*-1	*P*-1
a (Å)	12.121(4)	8.132(3)
b (Å)	12.666(4)	9.050(3)
c (Å)	13.471(4)	15.129(5)
α (º)	89.31(3)	75.77(3)
β (º)	72.62(3)	86.62(3)
γ (º)	87.37(3)	75.38(3)
V (Å^3)	1971.6(11)	1044.3(7)
Z	4	2



a) b)

Fig. 2. Molecular structure of (a) substance **I** and (b) substance **II**. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability level.

Literature

[1] A. Doemling, *Org. Chem. Highlights* (2005) April 5.
[2] Z.-Q. Jiang, S.-J. Ji, J. Lu, J.-M. Yang, *Chinese Journal of Chemistry*, **23** (2005) 1085.
[3] S. Gao, C.H. Tsai, C. Tseng, C.-F. Yao, *Tetrahedron*, **64** (2008) 9143.

B-55

TEMPERATUROWA ANALIZA KRYSZTAŁÓW 2,6-DIAMINOPURYNY Z WYKORZYSTANIEM MODELU MULTIPOLOWEGO

Urszula A. Budniak[1,2], Paulina M. Dominiak[1,2]

[1]Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Zakład Chemii Teoretycznej i Krystalografii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
[2]Uniwersytet Warszawski, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa

Celem projektu była analiza temperaturowa monokryształów hydratu 2,6-diaminopuryny (DAP). Badany związek to modyfikowana zasada azotowa, analog adeniny naturalnie występującej w kwasach nukleinowych organizmów żywych. Krystalizuje on w układzie trójskośnym oraz zawiera po dwie cząsteczki DAPu i wody w jednostce asymetrycznej.

Serię pomiary przeprowadzono stopniowo zwiększając temperaturę w zakresie od 100K do 300K. Wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się m. in. zmianę parametrów komórki elementarnej czy zmiany w drganiach sieci kryształu manifestujące się przez zwiększenie parametrów elipsoid drgań termicznych. Przedstawiona zostanie analiza uzyskanych wyników. Zaobserwowano nietrywialne, subtelne zmiany w obrazie dyfrakcyjnym wywołane modyfikacją temperatury pomiaru sugerujące występowanie superstruktury. Badania rentgenograficzne zostały uzupełnione analizą termograwimetryczną (TGA) oraz skaningową kalorymetrią różnicową (DSC). Metody te pozwalają zaobserwować m.in. przejścia fazowe czy dehydratację. Dzięki tym eksperymentom wykluczono obecność przejść fazowych w fazie krystalicznej wywołanych zmianami temperatury oraz pokazano moment odłączania się cząsteczki wody. Dalsze badania mają za zadanie wykazać czy badane kryształy przejawiają modulację współmierną czy niewspółmierną.

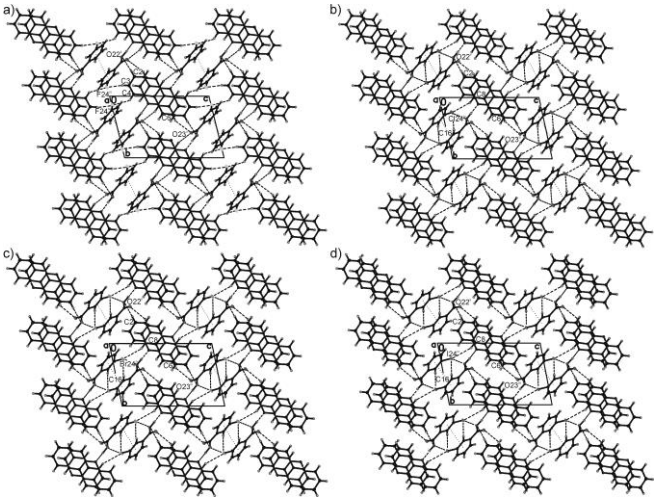
B-56

WIĄZANIA WODOROWE KONTRA WIĄZANIA HALOGENOWE W SIECIACH KRYSTALICZNYCH KOKRYSZTAŁÓW AKRYDYNY ORAZ PODSTAWIONYCH ATOMEM CHLOROWCA W POZYCJI *META*- KWASÓW BENZOESOWYCH

Kornelia Kowalska, Damian Trzybiński i Artur Sikorski

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, ul. W. Stwosza 63, 80-308 Gdańsk

Oddziaływania niekowalencyjne, takie jak wiązania wodorowe, oddziaływania typu C–H···π oraz π···π stanowią interesujący obiekt do badań z punktu widzenia współczesnej inżynierii kryształów, ze względu na ich znaczenie w procesach samoorganizacji oraz rozpoznawania molekularnego [1–2]. Ostatnio wiele miejsca poświęca się również badaniom prowadzonym w celu poznania i określenia geometrii, energii oraz natury wiązań halogenowych typu X···X oraz X···O, gdzie X to atom fluoru, chloru, bromu lub jodu, które mogą konkurować w sieciach krystalicznych z innymi oddziaływaniami niekowalencyjnymi [3–4].



Rys. 1. Oddziaływania międzycząsteczkowe w sieciach krystalicznych kokryształów akrydyny oraz podstawionych atomem chlorowca w pozycji *meta*- kwasów benzoesowych.

W niniejszej prezentacji przedstawiona zostanie synteza, struktury oraz analiza oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w sieciach krystalicznych kokryształów akrydyny oraz podstawionych atomem chlorowca w pozycji *meta*- kwasów benzoesowych (Rys. 1).

Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki, grant SONATA Nr. 2011/01/D/ST4/04943 (umowa Nr.UMO-2011/01/D/ST4/04943).

Literatura

[1] D. Braga, F. Grepioni, *Making Crystals by Design: Methods, Techniques and Applications*, (2007) Wiley-VCH, Weinheim.
[2] C. B. Aakeröy, J. Desper, B. M. T. Scott, *Chem. Commun.,* **13** (2006) 1445.
[3] K. Durka, S. Luliński, K. N. Jarzembska, J. Smętek, J. Serwatowski, K. Woźniak, *Acta Cryst.*, **B70** (2014) 157.
[4] C. B. Aakeröy, M. Baldrighi, J. Desper, P. Metrangolo, G. Resnati, *Chem. Eur. J*., **19** (2014) 16240.

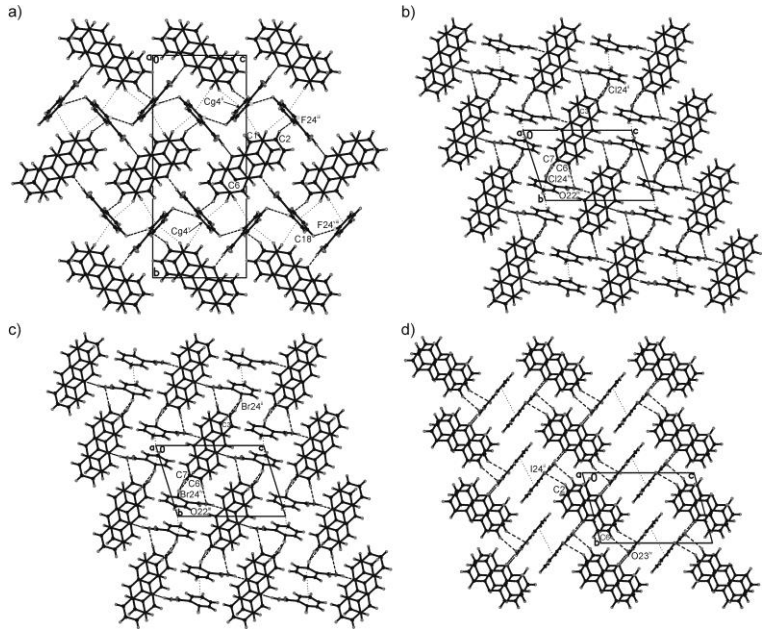
B-57

WPŁYW ATOMU CHLOROWCA NA UPAKOWANIE CZĄSTECZEK W SIECIACH KRYSTALICZNYCH KOKRYSZTAŁÓW AKRYDYNY ORAZ POSTAWIONYCH W POZYCJI *ORTO*- KWASÓW BENZOESOWYCH

Kornelia Kowalska, Kinga Stachewicz, Damian Trzybiński i Artur Sikorski

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, ul. W. Stwosza 63, 80-308 Gdańsk

Podstawione atomem chlorowca w pozycji *orto*- kwasy benzoesowe są słabo poznane ze strukturalnego w punktu widzenia. Przegląd bazy CSD (CSD wersja 5.36, aktualizacja: listopad 2014 roku) dowodzi, iż znajduje się w nich niewiele struktur organicznych kokryształów, soli, solwatów wywodzących się od tych kwasów: 10, 21, 7 oraz 4 struktury odpowiednio dla kwasów: 2-fluorobenzoesowego, 2-chlorobenzoesowego, 2-bromobenzoesowego oraz 2-jodobenzoesowego – wliczając to struktury samych kwasów. Kilka spośród nich stanowiło cel naszych wcześniejszych badań [1–2].



Rys. 1. Upakowanie cząsteczek w sieciach krystalicznych kokryształów akrydyny oraz podstawionych atomem chlorowca w pozycji *orto*- kwasów benzoesowych.

W prezentacji tej przedstawiona zostanie synteza, struktury oraz analiza oddziaływań międzycząsteczkowych w sieciach krystalicznych kokryształów akrydyny oraz podstawionych atomem chlorowca w pozycji *orto*- kwasów benzoesowych (Rys. 1).

Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki, grant SONATA Nr. 2011/01/D/ST4/04943 (umowa Nr.UMO-2011/01/D/ST4/04943).

Literatura

[1] A. Sikorski, D. Trzybiński, *Tetrahedron*, **67** (2011) 1479.
[2] A. Sikorski, D. Trzybiński, *Tetrahedron*, **67** (2011) 2839.

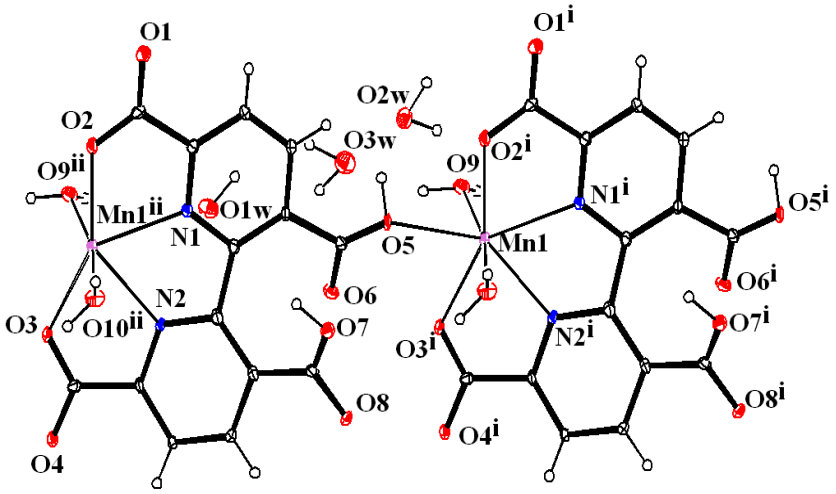
B-58

1D KONSTRUKCJA METALOORGANICZNA MANGANU(II)

Andrzej Kochel

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, F. Joliot-Curie 14, Wrocław
e-mail: andrzej.kochel@chem.uni.wroc.pl

Otrzymano polimer koordynacyjny $[Mn(bptcH_2)(H_2O)_2]_n \cdot 3nH_2O$ manganu(II) wykorzystując metodę solwotermalną. Syntezę wykonano profesjonalnie w reaktorze Berghoff. Używanie odpowiednich ligandów polidentnych pozwala na tworzenie nowych związków, które wykazują różną strukturę i topologię i mogą mieć zastosowanie jako materiały funkcjonalne. $[Mn(bptcH_2)(H_2O)_2]_n \cdot 3nH_2O$ krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupie punktowej *Pc* o parametrach komórki: *a*=9.149(4), *b*=14.072(5), *c*=6.739(4)Å, β=95.58(4)°, *V*=863.53(9) Å^3, *Z*=2. Mangan przyjmuje liczbę koordynacji 7 – w sferze koordynacyjnej znajdują się dwie cząsteczki wody, trzy atomy tlenu od grup karboksylowych i dwa atomy azotu od *bpy* tworząc zdeformowaną bipiramidę pentagonalną. Związek wykazuje właściwości antyferromagnetyczne.



Rys. 1. Polimer $[Mn(bptcH_2)(H_2O)_2]_n \cdot 3nH_2O$ (1= -x, y, 0.5+z, ii=-x, 0.5+y, z).

Literatura

[1] A. Kochel, M. Hołyńska, *Inorg. Chim. Acta*, 408 (2013) 193.

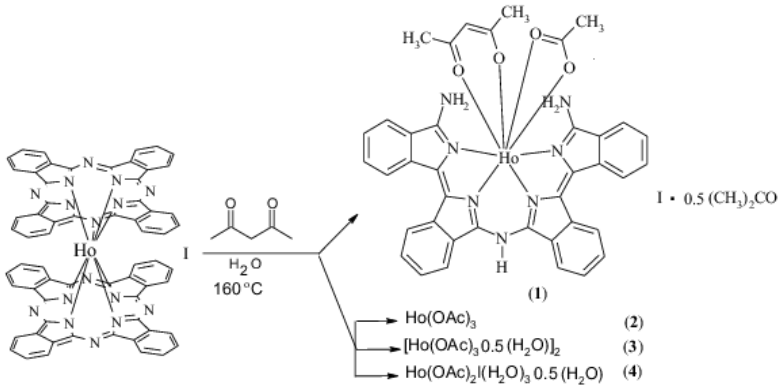
B-59

REACTIVITY OF THE $HoPc_2I$ IN THE ACETYLACETONE-WATER SYSTEM

Jan Janczak and Ryszard Kubiak

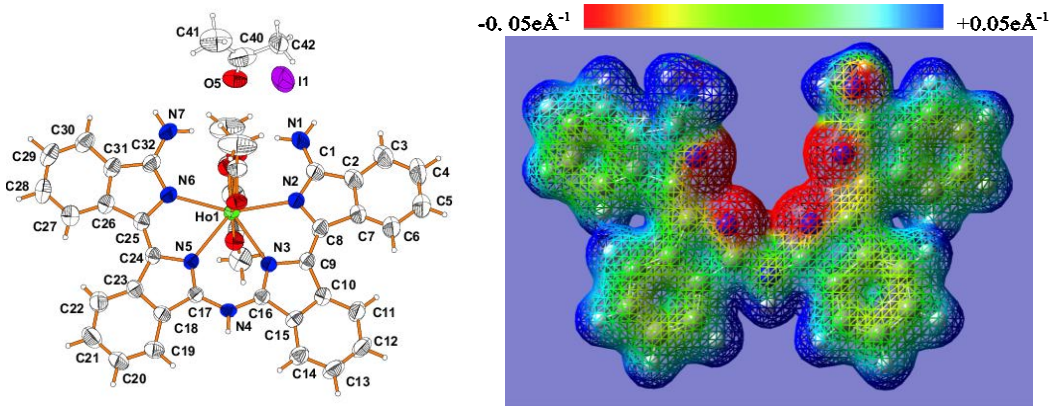
Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna 2 str. P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław

Reactivity of holmium diphthalocyanine with iodide $HoPc_2I$ in the acetylacetone/water system (Scheme 1) has been investigated. Depending on the water quantity in the system the solvothermal reaction of $HoPc_2I$ with acacH/water leads to formation of four different compounds. All these four compounds were obtained in the crystalline form. In equilibrium proportion of $HoPc_2I$ to water (molar proportion of 1:1) in excess of acacH the unique complex of $[Ho(oPc)(acac)(OAc)]I{\cdot}0.5(CH_3COCH_3)$ – (**1**, Fig.1) has been obtained.



Scheme 1. Synthetic route for **1**, **2**, **3** and **4** complexes.

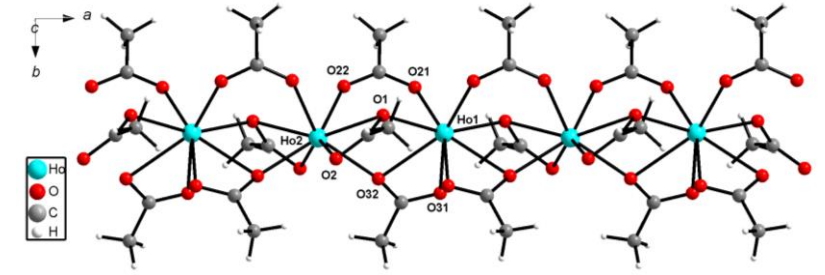
The neutral open phthalocyanine chelate ligand (oPc) is formed from phtahlocyaninate ligand in sequence of numerous processes. The oPc chelate ligand shows alternate single and double bonds due to presence of imine bridge (NH).



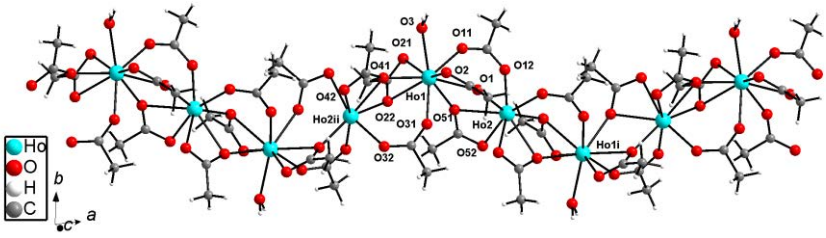
(a) (b)

Figure 1. View of the molecular structure of $Ho(oPc)(acac)(OAc)I{\cdot}0.5(CH_3CO)$ – **1**, (a) and three-dimensional molecular electrostatic potential ($-0.05eÅ^{-1}$, red and $+0.05\ eÅ^{-1}$, blue) mapped on the surface of total electron density ($0.008eÅ^{-3}$) for the oPc ligand.

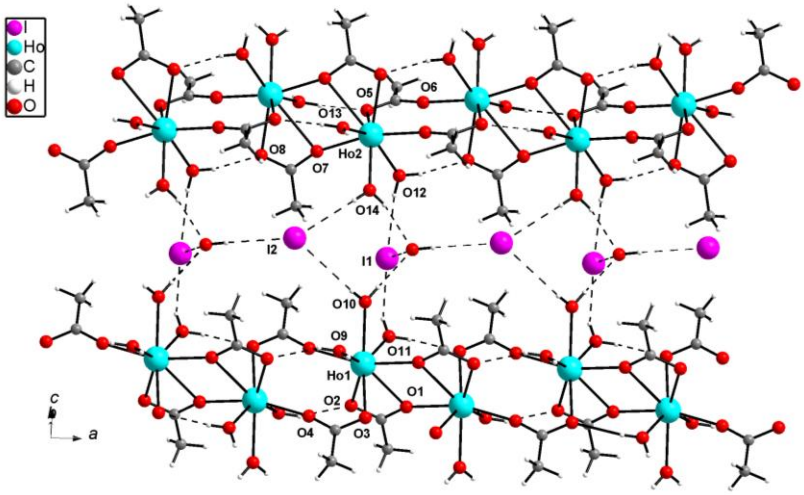
The imine bridge breaks the π-delocalisation within the whole oPc chelate ligand. The sequence of single and double bonds in the oPc ligand has been confirmed by DFT calculations. Increasing of water quantity in the reacting system leads to formation of three different holmium acetates: anhydrous holmium acetate $Ho(CH_3COO)_3$ – **2**, bis(holmiumacetate) monohydrate $[Ho(CH_3COO)_3]_2 \cdot H_2O$ – **3** and bis[holmium(diacetate)(triaqua)iodide] monohydrate $[Ho(CH_3COO)_2(H_2O)_3I]_2 \cdot H_2O$ – **4** (Fig. 2). These three holmium acetates differ in the amount of water and have different structures.



(a)



(b)



(c)

Figure 2. View of 1D coordinating polymer of holmium acetates (a) for **2**, (b) for **3** and (c) for **4**.

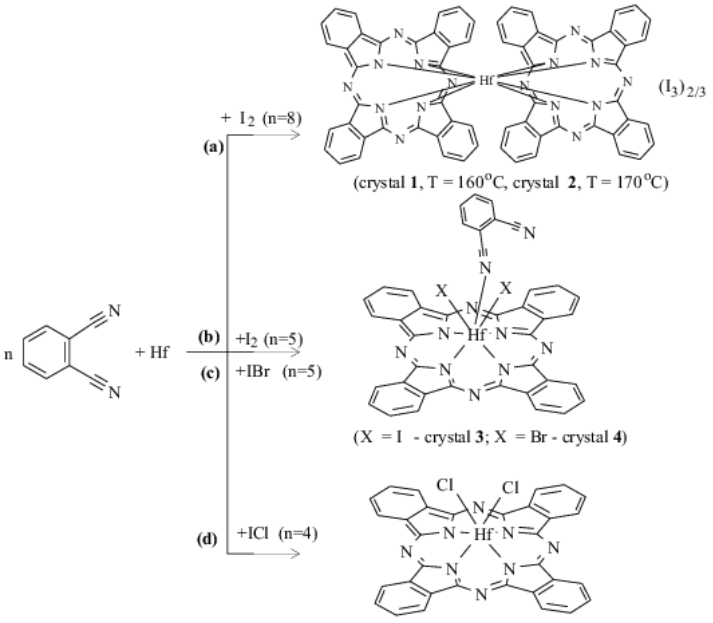
B-60

HAFNIUM(IV) PHTHALOCYANINES

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

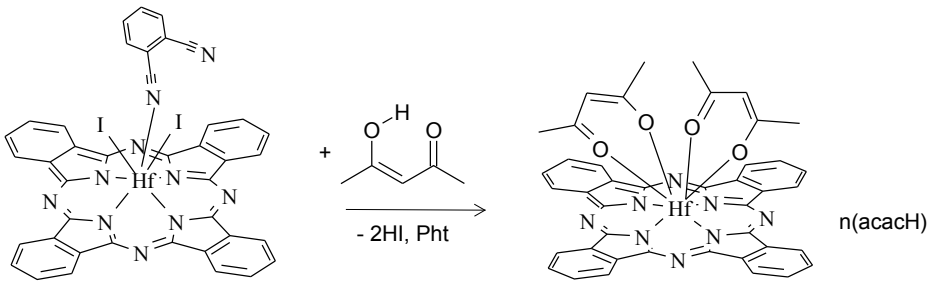
Direct reaction of pure hafnium with phthalonitrile (Pht) under oxidation conditions of halogens yields crystals of different hafnium(IV) phthalocyaninate complexes. The kinds of the complexes depend on the reactans used, their proportion and thermal processing conditions. The compounds synthetic route presents the Scheme 1.



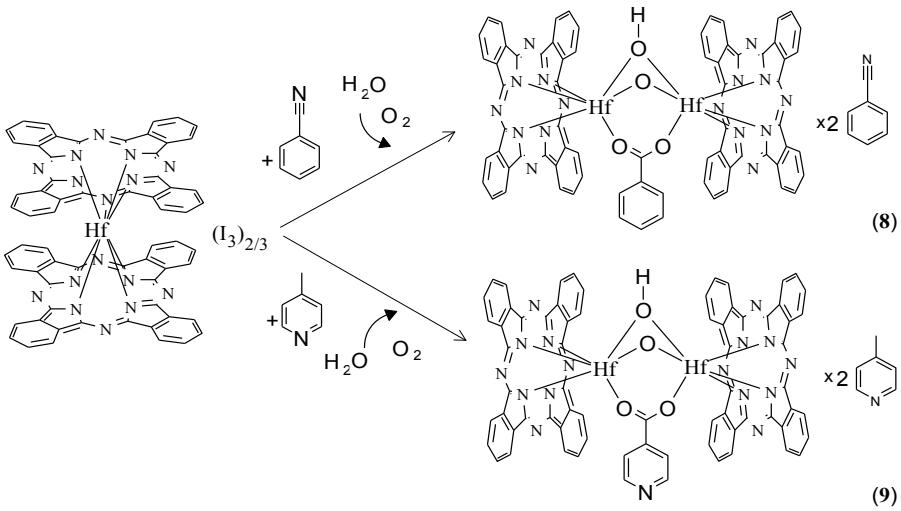
Scheme 1

In both forms of $HfPc_2(I_2)_{2/3}$ compound (**1**, **2**) the Hf(IV) coordination number is eight, but in **1** the Hf cation is randomly distributed, whereares in **2** it is fully ordered (what is exceptional for form **2**). In $HfPcI_2Pht$ (**3**) and $HfPcBr_2Pht$ (**4**) compounds, besides halogen, the Pht is bonded to Hf ion (what is also quite exceptional) and Hf(IV) c.n. is seven. In the $HfPcCl_2$ compound (**5**) the Hf ion c.n. is also seven, however in this case it is achieved due to the dimer formation.

Investigation of the $HfPcI_2Pht$ and $HfPcBr_2Pht$ in acetylacetone (acacH) as an O-donating solvent (Scheme 2), and the partially oxidized hafnium diphthalocyanine $HfPc_2(I_2)_{2/3}$ was perfored in the N-donating solvents like as 4-picoline and benzonitrile was perfored (Scheme 3), and here we present the most interesting results obtained.



Scheme 2. Synthetic route of bis(acac)hafnium(IV) phthalocyanine mono- (n=1) (crystal **6**) and diacetylacetone (n=2) solvate crystals (**7**).



Scheme 3. Synthetic route of μ(O,OH,C_6H_5COO) bis[hafnium(IV) phthalocyanine] (**8**) and μ(O,OH,C_5H_4NCOO) bis[hafnium(IV) phthalocyanine] (**9**) complexes.

Structure of novel bridged by O^{2-} and OH^- and stapled by deprotonated benzoic or isonicotinic acid μ_2(O,OH,C_6H_5COO)$(HfPc)_2$ - **8** and μ_2(O,OH,C_5H_4NCOO)$(HfPc)_2$ - **9** complexes obtained from iodine-doped hafnium(IV) diphthalocynanine is illustrated in Figure 1.

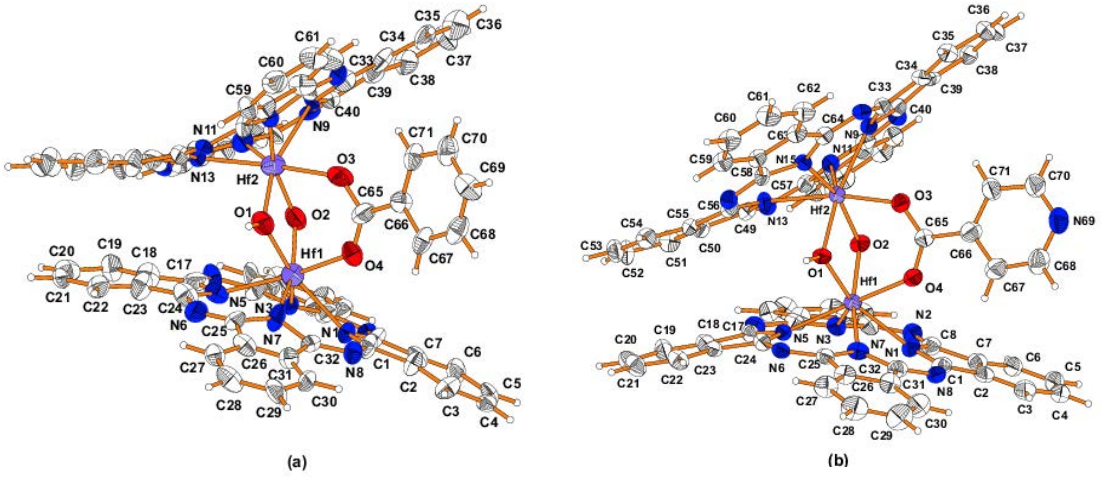


Figure 1. View of the structure of **8** (a) and **9** (b) with the labelling scheme of the atoms. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level, H atoms represent as circle with arbitrary radii.

Details on all hafnium(IV) complexes obtained in the oxisation conditions of halogen (**1**- **5**) and in acacH (**6**, **7**) as well as μ(O,OH,C_6H_5COO) bis[hafnium(IV) phthalocyanine] (**8**) and μ(O,OH,C_5H_4NCOO) bis[hafnium(IV) phthalocyanine] (**9**) complexes obtined from $HfPcI_2Pht$ and $HfPcBr_2Pht$ in acetylacetone as an O-donating solvent and the partially oxidized hafnium diphthalocyanine $HfPc_2(I_2)_{2/3}$ in the N-donating solvents like as 4-picoline and benzonitrile will be presented.

B-61

UNDERSTANDING OCTAHEDRAL DISTORTION IN BIS(1,4-H_2-1,2,4-TRIAZOLIUM) PENTABROMIDOANTIMONATE(III)–1,4-H_2-1,2,4-TRIAZOLIUM BROMIDE

Maciej Bujak

Faculty of Chemistry, University of Opole, Oleska 48, 45-052 Opole

The hybrid materials belonging to the family of halogenidoantimonates(III) with organic cations represent new, relatively easy to synthetize and design, generation of materials. They may be obtained *via* self-assembly of metal oxide/halide with an organic linker, in an appropriate solvent, to form the synthesis-conditions dependent three-dimensional arrangements usually showing different topologies. These materials have been extensively investigated during the past decades because of their interesting physicochemical properties and potential applications *e.g.* as ferroic materials [1,2].

The inorganic substructures of halogenidoantimoantes(III) are almost always distorted from the ideal octahedral/square pyramidal geometry. The observed differences from regularity in the bond lengths and angles are correlated with two main factors: (i) primary deformation connected with the tendency of inorganic polyhedra to share halogen atoms resulting in the formation of more complicated structural arrangements and (ii) secondary deformation that arises from the interactions of the inorganic framework with the oppositely charged organic cations. In most structures of those compounds these two factors are inseparable and it is very difficult to understand and unambiguously explain the polyhedral distortion. Bis(1,4-H_2-1,2,4-triazolium) pentabromidoantimonate(III)–1,4-H_2-1,2,4-triazolium bromide, $(C_2H_4N_3)_2[SbBr_5]\cdot(C_2H_4N_3)Br$ (BTPTB) is quite unique with its relatively strong hydrogen bonds formed to selected Br atoms. This is also one of the very few examples where hydrogen bonds are formed between organic cations giving the plausible reason for their ordering and a lack of any order-disorder phase transition characteristic for this group of crystals [3].

The poster will show that the room- and low-temperature studies of BTPTB together with the structure determination of its 'parent' simple organic 1,4-H_2-1,2,4-triazolium bromide $(C_2H_4N_3)Br$ (TB) supported by the Hirshfeld surface analysis (Fig. 1) and analysis of the data retrieved from the Cambridge Structural Database allow to characterize and explain the above mentioned distortion factors.

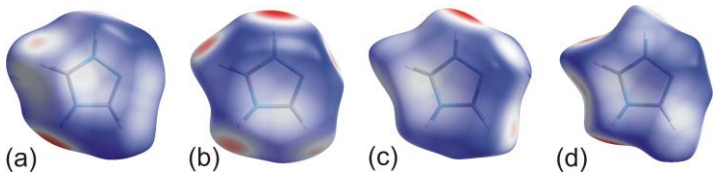


Fig. 1. The Hirshfeld surfaces for the 1,4-H_2-1,2,4-triazolium cations in the low-temperature structures of BTPTB (a - c) and TB (d).

References

[1] M. Bujak, J. Zaleski, *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 3202.
[2] M.O.M. Sghaier, K. Holderna-Natkaniec, A. Wozniak-Braszak, P. Czarnecki, S. Chaabouni, *Polyhedron* **70** (2014) 85.
[3] M. Bujak, *Polyhedron* **85** (2015) 499.

B-62

STRUKTURA KRYSTALICZNA CZTERORDZENIOWEGO ZWIĄZKU KOMPLEKSOWEGO CYNKU Z LIGANDEM TRIS(2,6-DIIZOPROPYLOFENOKSY)SILANOTIOLANOWYM

Agnieszka Jabłońska[1], Johanes Bender[2], Wolfgang Frey[3], Anna Dołęga[1]

[1]Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
[2]Instytut Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny, Uniwersytet w Stuttgarcie ul. Pfaffenwaldring 55, 70-569 Stuttgart
[3]Instytut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Uniwersytet w Stuttgarcie ul. Pfaffenwaldring 55, 70-569 Stuttgart

Wielu naukowców wykazuje zainteresowanie syntezą biomimetycznych kompleksów cynku jako prostych modeli miejsc katalitycznych metaloenzymów. Kompleksy metali naśladujące strukturę centrum aktywnego enzymu są łatwiejsze do otrzymania oraz oczyszczenia niż ich enzymatyczne odpowiedniki. Pozwala to w dokładny sposób opisać koordynację jonu metalu i sprzężone ze strukturą kompleksu właściwości spektroskopowe i stanowi podstawę do zrozumienia mechanizmu działania enzymu [1].

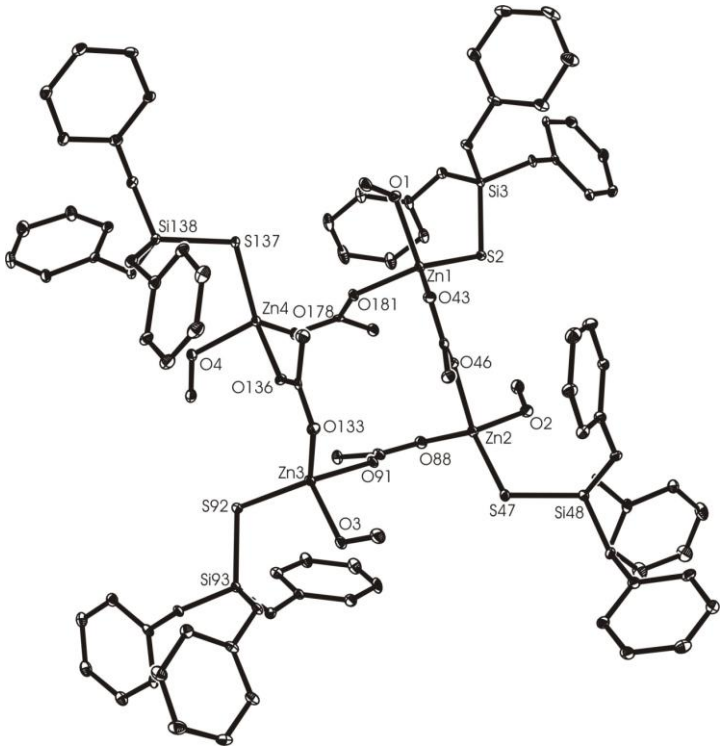
Ligandy tiolanowe stosowane są często zamiast cysteiny do tworzenia prostych modeli enzymów ze względu na podobne właściwości do tego aminokwasu. W wyniku reakcji SiS_2 z 2,6-diizopropylofenolem otrzymano tris(2,6-diizopropylo-fenoksy) silanotiol (TDST) [2,3], który wykorzystano do syntezy kompleksów cynku.

W reakcji TDST z octanem cynku w mieszaninie toluen- metanol 1:1 otrzymano czterordzeniowy związek kompleksowy cynku o wzorze $[Zn_4(CH_3OH)_4\{(C_6H_3(C_3H_7)_2O)_3SiS\}_4(CH_3COO)_4]$ **(1)**. Bezbarwne kryształy molekularnego kompleksu (**1**) krystalizują w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/c$ o parametrach komórki elementarnej a = 28,187(6), b = 39,831(8), c = 19,793(4) Å, α = 90,00, β = 93,85(3), γ = 90,00°. W komórce elementarnej występują cztery cząsteczki związku **(1)**. Kompleks ten tworzy cztery słabe wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe typu $O\text{-}H_{(metanol)}\bullet\bullet\bullet O_{(pierścień\ fenylowy)}$.

Pomiędzy cząsteczkami kompleksu występują tylko słabe oddziaływania międzycząsteczkowe. Strukturę stabilizują solwatujące cząsteczki toluenu jednak ze względu na znaczny stopień ich nieuporządkowania usunięto je z modelu za pomocą instrukcji squeeze w programie PLATON.[4]

Jony Zn(II) w prezentowanym związku są koordynowane przez dwie reszty octanowe CH_3COO^-, jedną resztę silanotiolanową $(C_6H_3(C_3H_7)_2O)_3SiS^-$ oraz przez jedną cząsteczkę metanolu. Jony Zn^{2+} połączone są między sobą przez mostkujące reszty octanowe, które tworzą zamknięty hydrofilowy pierścień w otoczeniu reszt hydrofobowych.

B-62



Rys. 1 Struktura krystalograficzna $[Zn_4(CH3OH)_4\{(C_6H_3(C_3H_7)_2O)_3SiS\}_4(CH_3COO)_4]$. Dla czytelności rysunku pominięto grupy izopropylowe oraz atomy wodoru.

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki, grant OPUS Nr 2013/09/B/ST5/03479

Literatura

[1] G. Parkin, Chem. Rev, 105 (2004) 699–76
[2] A. Dołęga, W. Marynowski, K. Baranowska, M. Śmiechowski, J. Stangret, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 836-843.
[3] A. Jabłońska, Ł. Ponikiewski, K. Ejsmont, A. Herman, A. Dołęga, *J. Mol. Struct.* **1054-1055** (2013) 359–366.
[4] A. L. Spek. *Acta Cryst* **D65(2)** (2009) 148–155.

B-63

STRUCTURAL FEATURES OF Cu*X* (*X* = NO_3^-, $C_6H_5SO_3^-$, ½SiF_6^{2-}) π-COMPLEXES WITH 2-AMINO-5-ALLYLTHIO-1,3,4-THIADIAZOLE

Yurii Slyvka[1], Vasyl Kinzhybalo[2], Bogdan Ardan[1], Tadeusz Lis[3], Marian Mys'kiv[1]

[1]Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya 6, 79005 Lviv, Ukraine
[2]Institute of Low Temperature and Structure Research, 50-422 Wrocław, Poland
[3]University of Wrocław, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland
e-mail: y_slyvka@franko.lviv.ua

1,3,4-Thiadiazoles are excellent building blocks in crystal engineering of organo-metallic compounds. They possess a broad spectrum of biological, luminescence activities and are widely applied in pharmaceutical, agricultural and material chemistry. Our research on coordination behaviour of allyl derivatives of triazoles, tetrazoles and thiadiazoles with Cu(I) ionic salts reveals an exclusive role of the above ligands in a formation of rarely-occurring inorganic fragments [1-4]. Recently we succeeded in isolation and structural characterization of a number of Cu(I) π,σ-complexes with 2-allylamino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole (**L1**). The molecule of **L1** plays a role of tridentate chelate-bridging ligand connecting two Cu(I) ions (by means of two heterocyclic N atoms and olefinic C=C bond) into the cationic dimer $\{Cu_2(\mathbf{L1})_2\}^{2+}$. The symmetry of the above dimer strongly depends on the anion charge: centrosymmetric $[Cu_2(\mathbf{L1})_2(X)_2]$ (X = NO_3^-, BF_4^-, $CF_3SO_3^-$, $C_6H_5SO_3^-$) dimers were found in the case of weakly metal-coordinating single-charged anions, while in case of SiF_6^{2-} or SO_4^{2-} anions two weakly coordinated particles (H_2O or SO_4^{2-}) occupied coordination site on one side of the $\{Cu_2(\mathbf{L1})_2\}^{2+}$ unit. To clarify an influence of different weak interactions on the crystal structure engineering of π-complexes possessing similar $\{Cu_2(\mathbf{L})_2\}^{2+}$ dimers we present the results on synthesis and structural characterization of three new π-complexes of Cu(I) with 2-amino-5-allylthio-1,3,4-thiadiazole (**L2**) ligand (Table 1).

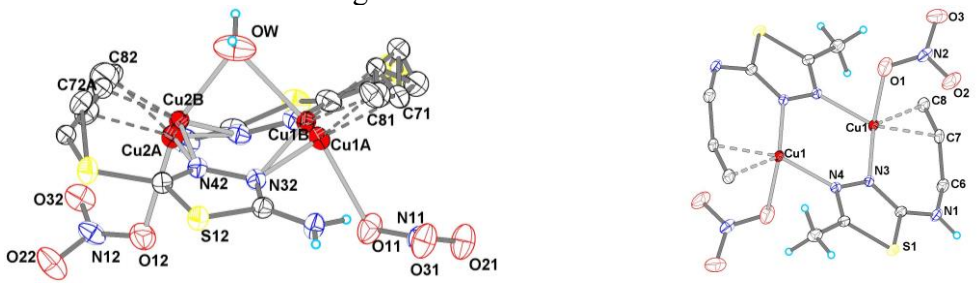
Table 1. Selected crystal data for copper(I) π-complexes with **L2**.

	Composition	Space group	V, Å^3	Z	Density, g/cm^3	Coordi-nation
1	$[Cu_2(\mathbf{L2})_2(NO_3)_2(H_2O)]$	$P2_1/c$	2030(1)	4	2.01	π, σ
2	$[Cu_2(\mathbf{L2})_2(C_6H_5SO_3)](C_6H_5SO_3)\cdot CH_3OH\cdot H_2O$	$P2_1/a$	3204(3)	4	1.74	π, σ
3	$[Cu_2(\mathbf{L2})_2(H_2O)(SiF_6)]\cdot CH_3CN\cdot H_2O$	$P2_1/n$	2311(1)	4	1.94	π, σ

Crystalline compounds were obtained under *ac* electrochemical conditions from water-acetonitrile (**1** and **3**) or methanol-toluen (**2**) solutions of **L2** and corresponding copper(II) salts during 2-7 days. The diffraction data were collected at 100 K on a Kuma KM4CCD (graphite monochromated Mo$K\alpha$ radiation) diffractometer.

In structure of **1** **L2** act as tridentate ligand being attached to the Cu(I) by two N atoms of 1,3,4-thiadiazole ring and olefinic C=C bond (Fig. 1*a*). $\{Cu_2(\mathbf{L2})_2\}^{2+}$ dimers in **1** are significantly distorted in comparison to $\{Cu_2(\mathbf{L1})_2\}^{2+}$ ones (Fig. 1*b*). The planes of thiadiazole rings form dihedral angle of ~30.8º. Conformational flexibility of the above dimer in **1** allows Cu(I) atom site to be splitted in two positions with different coordination environment. Trigonal-pyramidal surrounding of Cu1A and Cu2A atoms (s.o.f. ~0.76 and ~0.79) at the basal plane includes C=C bond, two N atoms of neighbouring **L2** ligands, while the apical positions are occupied by weakly coordinated O atoms of NO_3^- anions

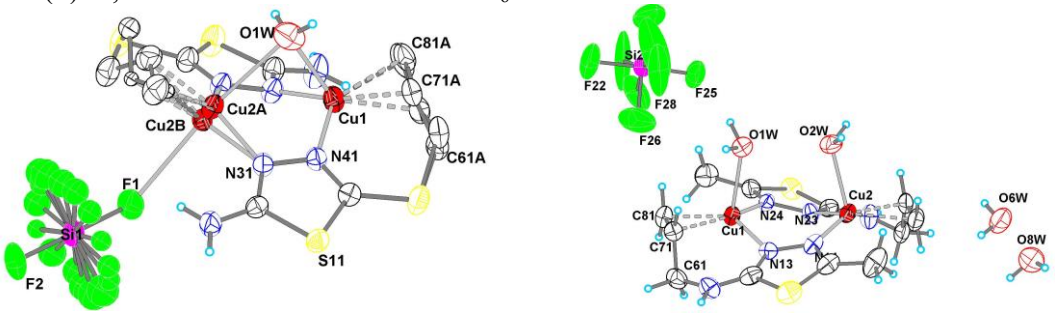
(Cu1A–O11 2.442(3) Å; Cu2A–O12 2.538(3) Å). The common apical position of two trigonal-piramides of the other Cu1B and Cu2B pair (s.o.f. ~0.24 and ~0.21) is occupied by one bridging H_2O molecule. Thus, the disorder of **L2** allyl groups in **1** arises from variable Cu(I) coordination. Similar allyl group disorder is observed in π-complex **2** $[Cu_2(\mathbf{L2})_2(C_6H_5SO_3)](C_6H_5SO_3)\cdot CH_3OH\cdot H_2O$. Only one of two $C_6H_5SO_3^-$ anions is involved in coordination and is disordered with O atoms in two sites (0.58:0.42) playing a bridging role between two Cu(I) of the same $\{Cu_2(\mathbf{L2})_2\}^{2+}$ cation. The planes of thiadiazole rings of **L2** in **2** form dihedral angle of ~33.9º.



a *b*

Figure 1. $[Cu_2(\mathbf{L2})_2(NO_3)_2(H_2O)]$ (**1**) (*a*) and $[Cu_2(\mathbf{L1})_2(NO_3)_2]$ (*b*) unites arranged in a different manner.

π-Complex **3** $[Cu_2(\mathbf{L2})_2(H_2O)(SiF_6)]\cdot CH_3CN\cdot H_2O$ may be considered as a rare example of the direct Cu^I–F(SiF_6^{2-}) interaction. Earlier this interaction was found only once in Cu_2SiF_6 π-complex with 1-allylbezotrizole (**L3**) [1]. Despite the fact, that SiF_6^{2-} anions are mostly bound to Cu(I) through the coordinated H_2O molecules, ligand **L2** allows Cu(I) to vary between water O-atom and F-atom surroundings (Fig. 2*a*) resulting in splitting of one Cu(I) position of the distorted $\{Cu_2(\mathbf{L2})_2\}^{2+}$ dimer into two sites Cu2A and Cu2B (0.92:0.08). The distance Cu2B–F1 2.76 Å in **3** is larger than Cu^I–F 2.44 Å in $[Cu_2(\mathbf{L3})_2(H_2O)_2SiF_6]\cdot 2H_2O$ [1] but is still shorter than the sum of VdW radii 2.87 Å. The above interaction results in lower U_{eq}(F1) value 0.0531(5)Å^2 in comparison with U_{eq}(F2) 0.0641(5)Å^2, while the other F atoms of SiF_6^{2-} anion are disordered in a carousel mode.



a *b*

Figure 2. $[Cu_2(\mathbf{L2})_2(H_2O)(SiF_6)]\cdot CH_3CN\cdot H_2O$ (**3**) (*a*) and $[Cu_2(\mathbf{L1})_2(H_2O)_2](SiF_6)_2\cdot 2.5H_2O$ (*b*) unites.

In contrast to the discussed structures based on **L2** ligand, π-complexes of Cu(I) with **L1** ligand demonstrate more rigid 2-allylamino group due to N-H…*X* hydrogen bonding. This rigidity causes, for example, in the structure of $[Cu_2(\mathbf{L1})_2(H_2O)_2](SiF_6)_2\cdot 2.5H_2O$ [4] (Fig. 2*b*) two independent metal centers to form individual trigonal pyramides with apical H_2O molecules lying on the same side of $\{Cu_2N_4\}$ cycle. In turn, **L2** amino group in complexes **1-3** contributes to 3D H-bonding.

Literature

[1] E.A. Goreshnik, Yu.I. Slyvka, M.G. Mys'kiv, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *377*, 177–180.
[2] Yu. Slyvka, E. Goreshnik, A. Pavlyuk, M. Mys'kiv, *Centr. Eur. J. Chem.* **2013**, *11*, 1875–1901.
[3] Yu. Slyvka, E. Goreshnik, B. Ardan, G. Veryasov, D. Morozov, M. Mys'kiv, *J. Mol. Struct.* **2015**, *1086*, 125–130.
[4] B. Ardan, Yu. Slyvka, E. Goreshnik, M. Mys'kiv, *Acta Chim. Slov.* **2013**, *60*, 484–490.

B-64

CRYSTAL STRUCTURE OF $La_3Co_{0.5}SnS_7$

Marek Daszkiewicz[1], Khrystyna Melnychuk[2], Oleg Marchuk[2], Lubomir Gulay[3]

[1]Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P. O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland
[2]Department of Inorganic and Physical Chemistry, Eastern European National University, Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine
[3]Department of Ecology and Protection of Environment, Eastern European National University, Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine

Production of new materials with increasingly complex compositions such as ternary and quaternary has become a main direction in modern science and technology. Complex rare-earth-based 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 rare-earth chalcogenide systems is important way for searching of new materials with interesting properties [1]. In order to search new compounds the sample with the nominal composition $La_3Co_{0.5}SnS_7$ was prepared. The calculated amounts of the elemental constituents (the purity was better than 99.9 wt. %) with the atomic ratio La:Co:Sn:S = 3:0.5:1:7 were sealed in evacuated quartz tubes. The synthesis was realized in a tube resistance furnace. The ampoule was first heated with a rate of 30 ºC per hour up to 1150 ºC, and then kept at this temperature for 3 hours. Afterwards, the sample was cooled slowly (10 ºC per hour) down to 500 ºC, and annealed at this temperature for 720 hours. Subsequently, the ampoule was quenched in cold water. The obtained sample was checked by X-ray powder diffraction using a DRON-4-13 powder diffractometer (CuKα radiation, $10° \leq 2\Theta \leq 100°$, step scan mode with a step size of 0.05° and counting time of 5 s per data point). Phase analysis was carried out. Similarity of the X-ray powder diffraction pattern of $La_3Co_{0.5}SnS_7$ and $La_3Mn_{0.5}SiS_7$ allows us to conclude that they are isostructural. Crystal structure determination of $La_3Co_{0.5}SnS_7$ was performed using X-ray single crystal data. Small single crystal suitable for crystal structure investigation was selected from the sample $La_3Co_{0.5}SnS_7$. The X-ray intensities data were collected on a KUMA Diffraction KM-4 four-circle diffractometer equipped with a CCD detector, using graphite-monochromatized MoK_α radiation (λ = 0.71073 Å). The raw data were treated with the CrysAlis Data Reduction program taking into account an absorption correction. The intensities of the reflections were corrected for Lorentz and polarization factors. The crystal structure was solved by Patterson methods and refined by the full-matrix least-squares method using SHELXL-97. Acentric space group $P6_3$ was checked with the PLATON program, and no additional symmetry elements were found [2]. The crystal structure of the $La_3Co_{0.5}SnS_7$ compound belongs to the $La_3Mn_{0.5}SiS_7$ structure type (space group $P6_3$, Pearson symbol $hP23$, a = 10.273(1) Å, c = 5.9980(7) Å, $R1$ = 0.0309, $wR2$ = 0.0493).

Literatura

[1] Lubomir D. Gulay, Marek 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: Karl A. Gschneidner, Jr., Jean-Claude G. Bünzli and Vitalij K. Pecharsky.
[2] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. Sec. A, A64 (2008) 112–122.

B-65

EXPERIMENTAL EVIDANCE OF THE CATALYTIC CENTRE IN DOUBLE METAL CYANIDE CATALYSTS

K. Ławniczak-Jablonska[1]*, E. Dynowska[1] and A. Chruściel[2]

[1]Institute of Physics, Polish Academy of Sciences,
Lotników Str 32/46, 02 668 Warsaw, Poland
[2]MEXEO, 47 225 Kędzierzyn-Koźle, Energetykow Str 9, Poland
**e-mail: jablo@ifpan.edu.pl*

Double metal cyanide (DMC) catalysts are widely exploited in industrial ring opening polymerization of the epoxydes [1]. This group of catalysts is successfully applied and continuously improved for few decades, but the knowledge on the molecular nature of their particularly high activity and selectivity is limited to some phenomenological hypotheses and their crystallographic structure remains unsolved. To shine some light on the relation between structural and chemical properties of DMC catalysts and their activity, XRD and x-ray absorption (XAS) studies were performed in cooperation with *MEXEO Kędzierzyn-Koźle* Company. DMC–MEO catalysts and the reference material were synthesized by *MEXEO*. The reference material was hydrated trizinc bis[hexacyanocobaltate(III)] compound ($Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$) of negligibly low catalytic activity without practical application. Only after introduction to its structure appropriate kinds of organic ligands, catalytic activity increases. The synthesis started from $K_3[Co(CN)_6]_2$ and $ZnCl_2$ raw compounds. In the investigated samples, the *tert*-butanol (^{t}BuOH) and glyme ($C_4H_{10}O_2$-1,2-dimetoksyetan) ligands were introduced in a technological process. These ligands are the more frequently used in commercial application of DMC family of catalysts. For comparison the commercial DMC catalyst was used.

All samples were in the form of powder. The introduction of the ligands change the morphology of the powder from cubic observed in reference material to kind of irregular sheets with very extended surface. The XRD measurements revealed a very different diffraction patterns for the investigated DMC catalysts as compare to reference material (Fig. 1).

The EXAFS analysis of the Zn and Co K-edges was performed to exam the local atomic order around Zn and Co atom in the reference material, the DMC-MEO catalysts and the commercial catalyst. The XAS measurements were performed at SOLEIL, France (SAMBA station).

The EXAFS spectra of investigated materials at Zn K-edge and their FT modules noticeably differed (Fig. 2 left). The local atomic structure around Co atom was practically not changing for all investigated materials (Fig. 2 right). Moreover, this order was like in the hydrated reference material (octahedral) with 6 C atoms as near-neighbours and with two shells of oxygen atoms. This confirmed that Co metallic centre is not active during the catalyst preparation.

Several models of atomic order around Zn were considered. The best fit to the EXAFS data was for the model assuming that majority of Zn atoms in DMC-MEO catalyst still have the local atomic order as should be in the reference anhydrous material with tetrahedral structure but about 20% of them have Cl in the first coordination sphere.

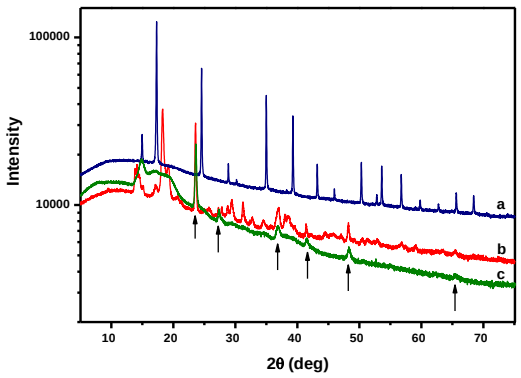


Fig. 1 a) Reference material $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$, cubic structure; b) the DMC-MEO catalyst, c) – commercial catalyst.

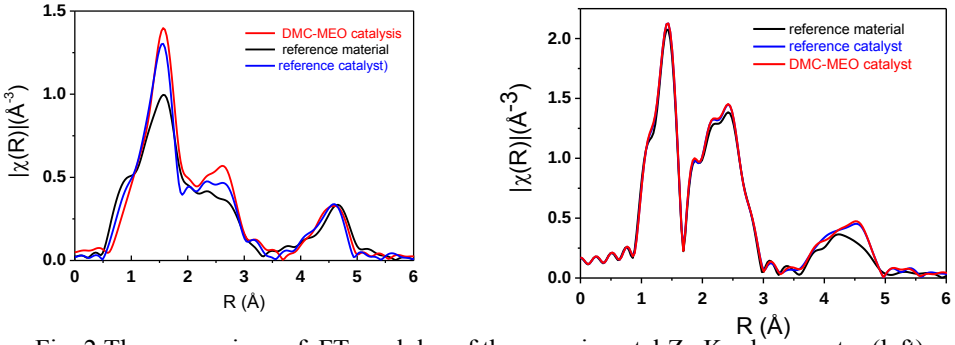


Fig. 2 The comparison of FT modules of the experimental Zn K-edge spectra (left) and Co K-edge spectra (right) for investigated materials.

On the basis of performed analysis the following model of investigated DMC catalysts is proposed. Catalysts form cluster-like complexes with the Co atomic structure not affected as compare to reference hydrated (cubic) material. The Zn atoms inside the clusters have atomic order like in anhydrous reference material (4 N atoms). This explains this part of the Zn atoms in EXAFS analysis which have an atomic order similar to that in the reference anhydrous material. At the surface of the clusters, Zn atoms are bounded partially with groups of cyanide and with chlorine atoms from the $ZnCl_2$ or oxygen atoms from the ligand. This model explains the fact that x-ray diffraction pattern for investigated catalysts cannot be described by any of known phase. The atomic order around majority of Zn atoms resemble anhydrous phase, but that around Co hydrated phase. The performed analysis of EXAFS provided direct experimental evidence for the phenomenological hypotheses postulated by Zhang et al., [2] and for calculation performed by Wojdeł et al., [3].

Literatura

[1] Chruściel, A., Hreczuch, W., Janik, J., Czaja, K., Dziubek, K., Flisak, Z., Swinarew, A.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53, 6636−6646.
[2] X.-H. Zhang, Z.-J. Hua, Sh. Chen, F. Liu, X.-K. Sun, G.-R. Qi, *Applied Catalysis* **2007**; 325, 91.
[3] J.C. Wojdeł, S.T. Bromley, F. Illas, J.C. Jansen, *J. Mol. Model.* **2007**, 13.

B-66

BH_4 CLUSTER ORDERING IN COMPLEX METAL BOROHYDRIDES

A. Kupczak, L. Pytlik, W. Sikora

AGH University of Science and Technology, Faculty of Physics and Applied Computer Science, Kraków, Poland

Complex borohydrides are of increasing interest as hydrogen storage materials. Although they have been investigated for more than fifty years, there is still a lot of unknown physical phenomena awaiting to be revealed regarding, for example the dynamics and ordering of BH4 clusters in different borohydrides. The orientation of BH4 unit with respect to metal atoms surrounding it, is unique for particular metal and determines e.g. the crystal space group, total energy of a system and the potential freedom of BH4 movement, like rotations, within crystal structure. An information about the rotations is of great importance for understanding how the hydrogen behave in such systems. To gain a closer look on how the borohydride clusters could rotate, an analysis of tensor of inertia (TI) has been done [1]. Free BH4 takes the form of a regular tetrahedron, but when put along with metal atoms, a compound is composed where a certain deformation of this tetrahedral atomic arrangement may have place. Here the TI analysis may come handy, since it might show how the BH4 deformation influences its rotational freedom, by analyzing the principal moments of inertia and principal eigenvectors corresponding to them, which are in fact, the most probable rotation axes. A comprehensive study of possible axes of rotation in complex metal borohydrides MBH4 (M=Li, Na, Ca, K, Mn, Rb, Cs, Al, Sr, Zr), are discussed in the light of TI analysis. For a given metal borohydride TI will be performed on both experimentally obtained structures and predicted by theoretical calculations. A comparison of these results gives an insight into how the theory reflects real measurements and what discrepancies or similarities are present between them [2].

References

[1] A.Kupczak, Ł.Pytlik, W.Sikora, Principal axes for clusters in crystals investigated by the tensor of inertia: a case study with BH_4 in $Mg(BH_4)_2$. *Journal of Applied Crystallography, 47 (2014) 1666–1675*

[2] A. Kupczak, Praca doktorska WFiIS AGH 2014

B-67

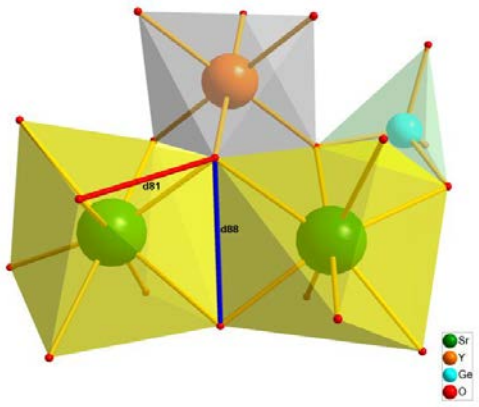
ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY STRUKTURĄ KRYSTALICZNĄ A WŁAŚCIWOŚCIAMI LUMINESCENCYJNYMI W WYBRANYCH LUMINOFORACH O STRUKTURZE GRANATU

Damian Pasiński, Eugeniusz Zych, Jerzy Sokolnicki*

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
** jerzy.sokolnicki@chem.uni.wroc.pl*

Obecnie, jako konwertery energii w wLED-ach z luminoforem konwertującym (pc-wLEDs) stosuje się tlenki, np. $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce) lub siarczki jak CaS: Eu^{2+}. Ważnym parametrem wLED-ów jest ich temperatura barwowa. Połączenie niebieskiego światła LED i żółtej emisji z najpowszechniej stosowanego luminoforu YAG: Ce daje stosunkowo chłodne białe światło. Aby pc-wLED-y znalazły szerokie zastosowanie w oświetleniu istotnym jest, aby emitowały cieplejsze światło białe. Aby to zrealizować należy przesunąć żółtą emisję do obszaru pomarańczowego/czerwonego widma [1]. Jednym ze sposobów na rozszerzenie emisji w obszarze czerwonym widma jest domieszkowanie jonami Mn^{2+}. Ich emisja jest zbyt mało intensywna z uwagi na słabą absorbcje (przejście d-d, zabronione regułami wyboru). Dlatego też stosuje się dodatkowo jony Ce^{3+} działające jak uczulacz (*ang. sensitizer*), które przekazują część swojej energii do jonów Mn^{2+}. Emituje on w zakresie widzialnym, w zależności od symetrii lokalnej: światło zielonone (otoczenie tetraedryczne) lub czerwono (otoczenie oktaedryczne). Dzięki współdomieszkowaniu jonami Mn^{2+} możemy uzyskać luminofor, którego emisja pokrywa cały zakres widzialny.

Badania dotyczą luminoforów o strukturze granatu o ogólnym wzorze $A_3B_2X_3O_{12}$, gdzie ($A=Ca^{2+},Sr^{2+}$, $B=Sc^{3+},Y^{3+}$, $X=Si^{4+},Ge^{4+}$), domieszkowanych jonami Ce^{3+} i Mn^{2+} [2,3]. Wykazano transfer energii pomiędzy tymi jonami oraz pokazano zależności między czynnikami strukturalnymi a właściwościami luminescencyjnymi w badanych luminoforach. Zmiana symetrii wokół jonu aktywnego, znajdującego się w pozycji A może być określana parametrem d_{88}/d_{81} (Rys.1). Zrozumienie zależności pomiędzy wielkością jonów w sieci macierzystej a położeniem emisji pozwala na projektowanie luminoforów o ściśle określonych właściwościach.



Rys. 1 Wielościany koordynacyjne w związku $Sr_3Y_2Ge_3O_{12}$.

Literatura

[1] Setlur A. A., Heward W. J., Hannah M. E., Happek U. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 6277.
[2] Kalaji A., Saines P.J., George N.C., Cheetham A.K. Chem.Phys.Lett. **2013,** 586, 91.
[3] Pasinski D., Zych E., Sokolnicki J. *J. Lumin.* **2015**, DOI**:** 10.1016/j.jlumin.2015.02.044

B-68

DIFFERENCES IN TOPOLOGY OF NEW MERCURY(II) COMPLEXES WITH SELECTED 1-BENZOYL-3-PHENYLTHIOUREA DERIVATIVES

Damian Rosiak, Andrzej Okuniewski, Jarosław Chojnacki, Barbara Becker

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry,
Gdańsk University of Technology, G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

The 1-(acyl/aroyl)-substituted thioureas contain carbonyl group bonded to the thiourea core. According to the Pearson's *hard and soft acids and bases theory* [1] thioureas are soft Lewis bases and readily form complexes with such soft acids as copper, gold and mercury ions [2], where they serve as a *S*-donor ligands. In the last decade a significant increase in the synthesis and applications of mentioned compounds is noticed.

We focus our attention on 1-benzoyl-3-tolylthioureas and their chlorine analogs. They are interesting because of the presence of both carbonyl and thiocarbonyl groups within the same molecule. We would like to check if the exchange of methyl group fore chlorine will bring any significant change in the crystal structure of complexes. The compounds were prepared in the reaction of benzoyl isothiocyanate with appropriate amines [3]. We have obtained six thiourea derivatives which were further reacted with mercury(II) halides. Compounds tend to form characteristic topological arrangements (Fig. 1.) which will be presented in the poster.

.

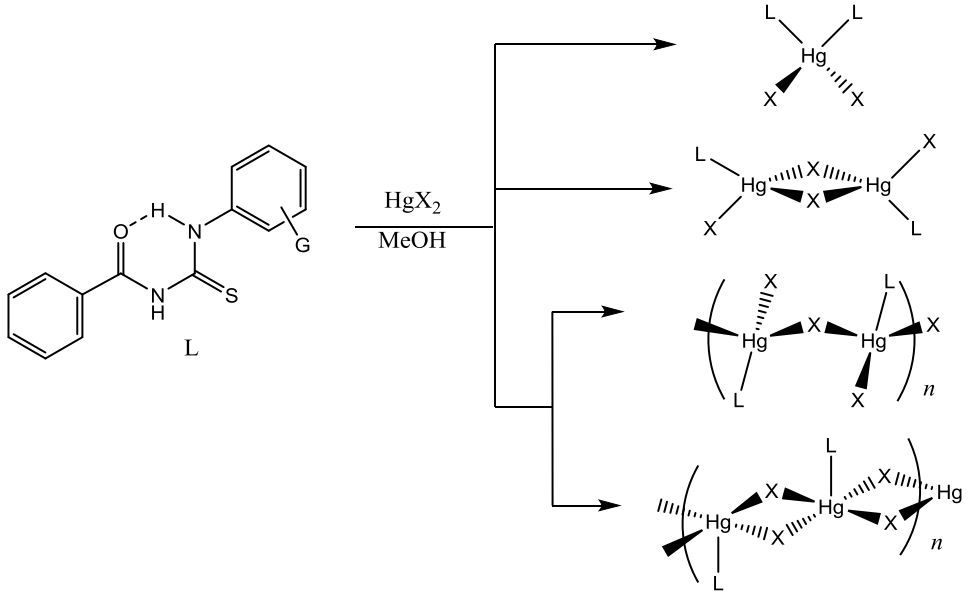


Fig. 1.Topological arrangements of obtained compounds (G = Me or Cl), (X = Cl, Br or I).

References

[1] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **22** (1963**)** 3533-3539.
[2] M. Mirzaei, H. Eshtiagh-Hosseini, M. Mohammadi Abadeh, M. Chahkandi, A. Frontera, A. Hassanpoor, *CrystEngComm*, **15** (2013) 1404-1413.
[3] I. B. Douglass, F. B. Dains, *J. Am. Chem. Soc.* **56** *(*1934) 719-721.

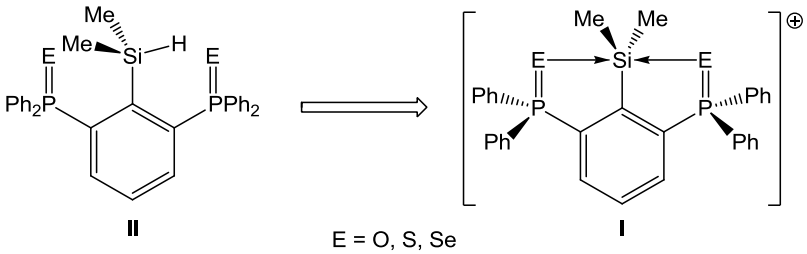
B-69

HYPERCOORDINATED TRIORGANOSILYL CATIONS STABILIZED BY PINCER TYPE LIGANDS: STRUCTURES AND BONDING

Lilianna Chęcińska[1] and Jens Beckmann[2]

[1] *Department of Theoretical and Structural Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Łódź, Pomorska 163/165, 90-236 Łódź, Poland*
[2] *Institute of Inorganic Chemistry, University of Bremen, Leobener Str., 28 359 Bremen, Germany*

Hypercoordinated triorganosilyl cations **I** stabilized by pincer-type ligands have been prepared by abstraction of hydride ions from the neutral precursors **II**. The stabilization of the cations is achieved by two intramolecularly coordinating P=E (E=O,S,Se) groups.



We report X-ray single-crystal structure determinations of precursors **II** and cations **I** studied. Based on their geometries from crystals the DFT calculations have been performed (full optimizations of geometry) at the B3PW91/6-311+G(2df,p) level of theory. The further investigation of the structurally relevant bonds based on various topological and integrated criteria (a set of real-space bonding indicators) deduced from theoretical calculations according to QTAIM theory [1] and ELI-D approach [2] has been performed. A combination of these two methods provides quantitative information about the nature of analyzed bonding C–Si, C–P, E–P and E–Si (where E = O, S, Se).

Acknowledgement
We would like to thank the Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) for a two-month fellowship for L. Chęcińska.

References
[1] R. F. W. Bader, "Atoms in Molecules. A Quantum Theory" Oxford University Press (1990).
[2] M. Kohout, *Int. J. Quantum Chem*., **97** (2004) 651.

B-70

X-RAY DIFFRACTION AS THE USEFUL TOOL FOR SYNTHESIS OPTIMIZATION

K. Luberda-Durnaś[1], A. González Guillén[2], M. Oszajca[2], W. Łasocha[1,2]

[1]Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry PAS, Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Poland
[2]Department of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 30-060 Kraków, Poland

In attempts to obtain ZnQ(MXDA) (Q – S, SO_4; MXDA – m-xylylenediamine) hybrid organic-inorganic materials solvothermal methods allow for two, competitive synthesis pathways. As the result of the first one, compounds with semiconducting layers can be obtained, and with the second one, hybrids with -Me-SO_4- layers are the final product. Both compounds are 3D-ordered but the main structural difference lies in the form of inorganic layers (Fig 1).

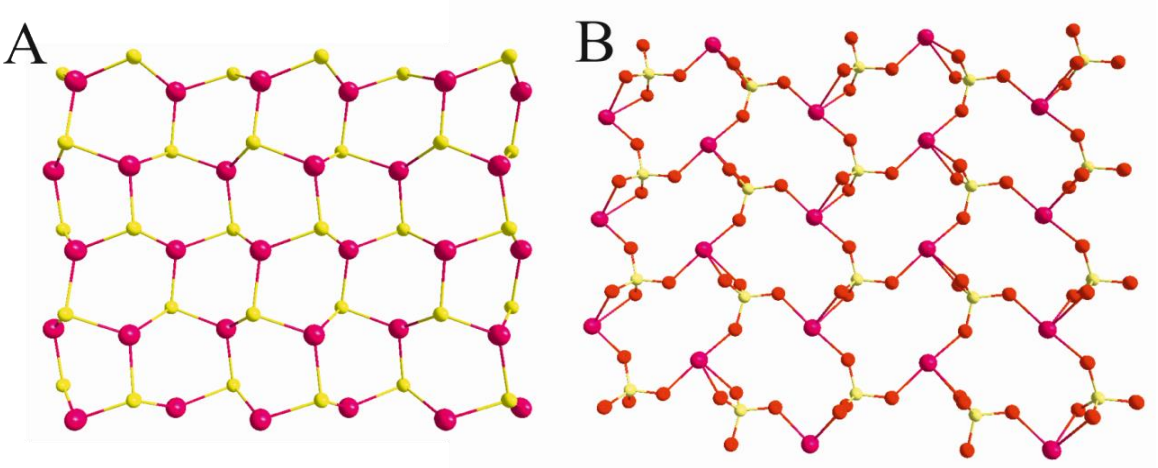


Fig. 1. Comparison of inorganic layers from A) $ZnS(MXDA)_{1/2}$ B) $(MXDA)ZnSO_4$ (pink- Zn, yellow- S, red- oxygen).

Due to this it is of utmost importance to determine the reaction parameters which control the type of the final product. To achieve this goal, a series of syntheses were performed, in which the conditions were varied. The main method, which was used to characterize the obtained compounds was X-ray diffraction (Fig 2). As it turns out, the crucial parameter is the substrates proportion. In the excess of amines, the hybrid materials with semiconducting layers ($ZnS(MXDA)_{1/2}$) were obtained, while in 1:1:1 proportion ($ZnSO_4$, S, amine), compounds with the layers composed of simple inorganic salt ($(MXDA)ZnSO_4$) were the final product. Detailed studies show that the boundary conditions are between 2 and 2.5 time excess of amine.

The reaction temperature also constitutes an important factor. As can be observed, for $ZnS(MXDA)_{1/2}$ compound the optimal synthesis temperature was 140°C. From 120°C, the additional phase of zinc blende [ZnS] was found accompanying the hybrid material. At 160ºC ZnS becomes dominating phase.

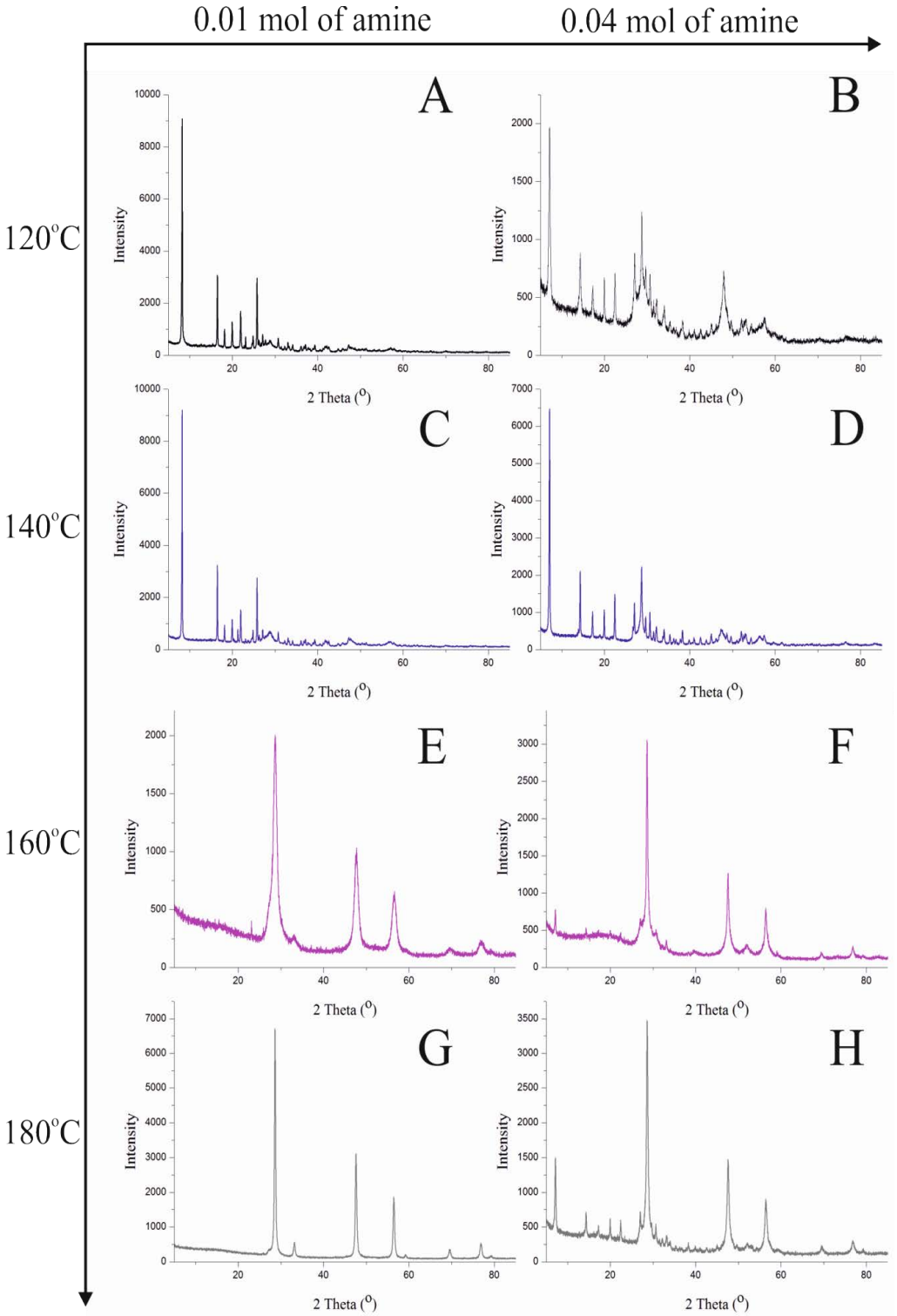


Fig. 2. Diffraction patterns obtained after slightly change in synthesis parameters **A**) (MXDA)$ZnSO_4$, **B**) $ZnS(MXDA)_{1/2}$ and ZnS, **C**) (MXDA)$ZnSO_4$ and ZnS, **D**) $ZnS(MXDA)_{1/2}$ and ZnS, **E**) ZnS , **F**) ZnS and small amount of $ZnS(MXDA)_{1/2}$, **G**) ZnS **H**) ZnS and small amount of $ZnS(MXDA)_{1/2}$.

Acknowledgement
The research was carried out with the equipment purchased thanks to the financial support of the European Regional Development Fund in the framework of the Polish Innovation Economy Operational Program (contract no. POIG.02.01.00-12-023/08).

B-71

X-RAY POWDER DIFFRACTION INVESTIGATIONS OF THE COMPONENTS OF GROUND LAYER IN WORKS BY HENRYK SIEMIRADZKI

Alicja Rafalska-Łasocha[1], Marta Bednarz[1], Dominika Sarkowicz[2], Zofia Kaszowska[3], Anna Szymańska[1], Wiesław Łasocha[1,2]

[1]Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, 30-060 Kraków, Ingardena 3,
[2]National Museum in Krakow, 30-062 Kraków, Al. 3-Maja 1
[3]Jan Matejko Academy of Fine Arts in Krakow, Faculty of Conservation and Restoration of Works of Art, 30-052 Kraków, Lea 27-29
[4]Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry PAS, 30-239 Kraków, Niezapominajek 8

Precise knowledge of the chemical composition of ground layer in a painting can significantly contribute to the knowledge concerning an artist workshop and his painting technique. Sometimes it can also be of some help in attribution and dating of a certain painting [1]. In the presented research we have investigated several powder samples taken from the ground layers of the paintings by a famous Polish artist Henryk Siemiradzki (1843-1902), who was a prominent figure not only in Polish but also in European art in the nineteenth century. His monumental compositions were painted mainly in Rome. They brought him fame and confirmed his position as a great artist in Europe.

From a preliminary research we have learnt that the samples, among other components, contained also lead white [2]. The aim of this study was to find characteristic criteria of the ground layers to determine, if different paintings were executed on canvas prepared by artist himself or bought from the same or from different suppliers.

This study has two main objectives:

A/ Identification the mineral phases in each ground layer to characterize grounds from different suppliers

B/ Quantification of the ratio between the two main mineral phases constituting lead white (hydrocerussite and cerussite) in the different ground layers, and studying whether this ratio can be a criterion of distinguishing the different suppliers.

In our research we mainly used typical crystallographic methods, mainly X-ray powder diffraction technique (XRPD). All XRPD measurements were carried out using an X'PERT PRO MPD diffractometer, CuKα radiation, 40 kV and 30 mA, a graphite monochromator and a PIXCEL PSD detector. The phase analysis was performed with the use of the PDF-4+ database. Obtained results will be presented during the conference in Wroclaw.

References

[1] T. Grygar, J. Hradilová, D. Hradil, P. Bezdička, S. Bakardjieva, *Anal.Bioanal. Chem.* **375**, (2003), 1154-1160.

[2] A. Rafalska-Łasocha, M. Grzesiak-Nowak, D. Sarkowicz and W. Łasocha, *J. Anal. Atom. Spectr.*, **30**, (2015), 751-758.

B-72

SYNTEZY NOWYCH MOLIBDENIANÓW

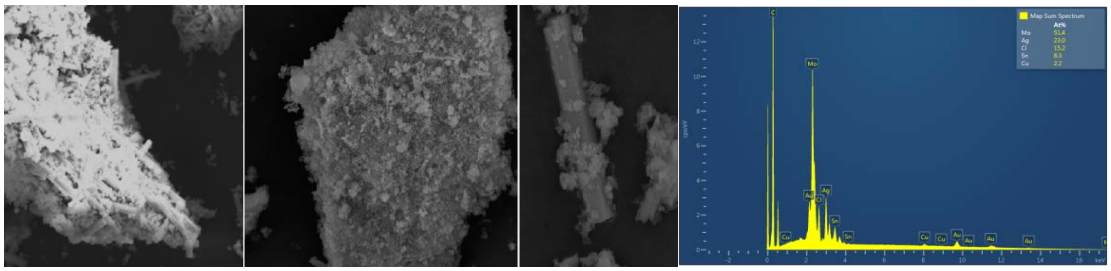
B. Bożek[1], M. Oszajca[2], W. Łasocha[1,2]

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

Związki molibdenu są intensywnie badane od wielu lat z uwagi na ich interesujące właściwości katalityczne [1,2] oraz magnetyczne [3]. Z tego względu przeprowadzono badania sprawdzające możliwość uzyskania nowych molibdenianów cyny(II) oraz nowych molibdenianów amin.

A) Synteza molibdenianów cyny

W celu uzyskaniu molibdenianu cyny (II) zastosowano dwie metody syntezy. Pierwszą była reakcja wymiany podwójnej między molibdenianem sodowym a chlorkiem cyny(II). Oczekiwany produkt, w postaci nowego molibdenianu(VI) cyny nie został jednak otrzymany, co stwierdzono za pomocą badań dyfrakcji rentgenowskiej. Zastosowano więc drugą metodę syntez opracowaną dla otrzymywania trimolibdenianów amin [1]. W tym celu zmieszano trimolibdenian srebra $Ag_2Mo_3O_{10}\cdot 2H_2O$ oraz chlorek cyny(II) $SnCl_2\cdot 2H_2O$ w roztworze etanolu, ogrzewając go pod chłodnicą zwrotną przez dwa dni. Tą sama reakcje przeprowadzono również bez ogrzewania. Po analizie wyników XRPD stwierdzono, że związek otrzymany w wysokiej temperaturze jest mieszaniną heksagonalnego tlenku $Mo_3O_9\cdot H_2O$ oraz chlorku srebra AgCl. Reakcja ta nie zaszła natomiast w warunkach niskiej temperatury (wyniki wskazują na obecność chlorku srebra, ale także na znaczne ilości nieprzereagowanego trimolibdenianu srebra). Dla związku syntezowanego ‘na gorąco’ wykonano dodatkowo badania mikroskopowe SEM EDS (Rys.1.), aby wyjaśnić sposób związania atomów cyny. Potwierdziły one jednak obecność tylko tlenku molibdenu – analiza mapy EDS potwierdza również powstawanie chlorku srebra i wskazuje na brak zwiększonej koncentracji związków cyny.

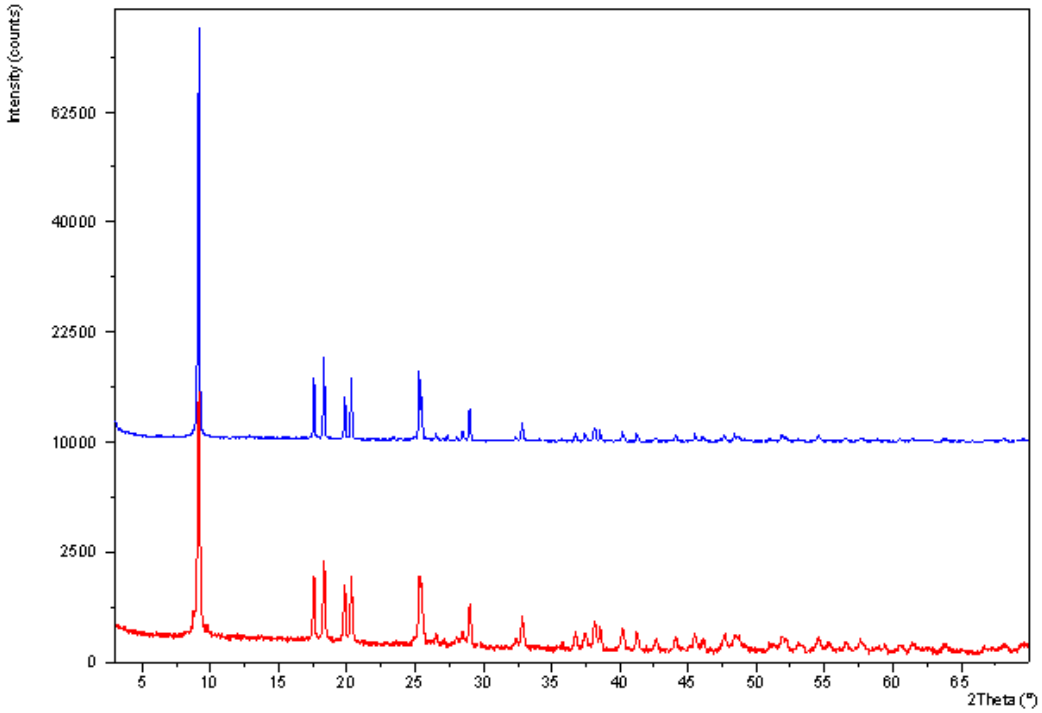


Rys. 1. Przykładowe obrazy SEM EDS dla badanego związku.

B) Synteza molibdenianów amin

Badano metody syntez molibdenianów wybranych amin. W pierwszym etapie badań zastosowano 1,2-fenylodiaminę. Przeprowadzono reakcję w/w aminy z kwasem molibdenowym(VI) w różnych stosunkach molowych (stosunek molowy kwasu do aminy wynosił odpowiednio: 2:1, 3:4, 1:1, 1:2). Reakcję przeprowadzono w termo-

bloku w temperaturze 77.5 ^{o}C; czas reakcji: 1 tydzień. Uzyskane związki przesączono i przemyto propanolem, otrzymując brązowe osady. W celach porównawczych, powyższą reakcje wykonano również używając tlenku molibdenu(VI) zamiast kwasu molibdenowego. Analiza fazowa otrzymanych preparatów została przeprowadzona metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRPD. Analiza wykazała obecność hybrydowego tlenku molibdenu $(C_6H_8N_2)MoO_3$ we wszystkich preparatach. Najczystszym okazał się związek otrzymany z syntezy o stosunku molowym kwasu do aminy odpowiednio 1:2, zarówno w syntezie z kwasem jak i z tlenkiem molibdenu. Ich obrazy dyfrakcyjne zilustrowano na Rys. 2.



Rys.2. Obrazy dyfrakcyjne badanych związków
(kolorem czerwonym przedstawiono wyniki dla związku uzyskanego poprzez reakcję z kwasem, kolorem niebieskim – reakcję z tlenkiem molibdenu)

W dodatkowych badaniach z użyciem innych amin uzyskano m.in. oktamolibdeniany 1-aminonaftalenu (układ trójskośny, *P*-1, *a*=7.5470(2), *b*=15.5680(4), *c*=18.9530(6) Å, α=73.5920(14), β=79.1980(13), γ=77.0140(14)º, V=2063.12 Å^3, Z=3) oraz oktamolibdenian 2-aminonaftalenu (układ trójskośny, *P*-1, *a*=10.184(5), *b*=10.592(5), *c*=22.737(5) Å, α=78.675(5), β=78.900(5), γ=65.427(5)º, V=2170.09 Å^3, Z=2). Kontynuacja badań będzie polegała na optymalizacji metod syntezy dla powyższych związków oraz ich charakterystyki.

Literatura

[1] B. Włodarczyk-Gajda and A Rafalska-Łasocha, W. Łasocha, *Syntesis and crystal-structure determination of fibrillar methylammonium trimolybdate hydrate*, Powder Diffraction 22 No.3 (2007) 241-245

[2] A.Proust, R.Thouvenot, P. Gouzerh, *Functionalization of Polyoxometalates: towards advanced applications in catalysis and materials science,* Chem. Commun. 16 (2008) 1837-1852

[3] P. Konieczny, R. Pełka, M. Grzesiak-Nowak, A. Szymańska, W. Łasocha, T. Wasiutyński, *Magnetic Properties of Transition Metal Molybdates*, Acta Psysica Polonica A, No.1 (2014) 250-251

B-73

COAL ASH MICROSTRUCTURE

Laura Gonzalez Valdes*, Joanna Warycha, Dorota Nowak-Woźny***

** Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50–370 Wrocław*
*** Electrotechnical Institute- Division of Electrotechnology and Materials Science, M. Sklodowskiej-Curie 55/61, 50-369 Wrocław*

Introduction

The ash behaviour comprises one major obstacle towards the efficient combustion of solid fuels in power plants. It is necessary to understand the properties of a fuel and the ash behaviour under a wide range of conditions. Generally, the characteristics of coal ash are dependent on its composition and ash-to-slag mineral transformations throughout the heating processes. The presence of large amounts of inorganic constituents (alkali and alkali earth metals, chlorine and sulphur) enhance ash reactivity and may lead to severe ash-related problems during their thermal treatment such as fouling, slagging, erosion and corrosion. This paper was addressed to evaluate the sintering behaviour and microstructure of coal ash at different temperatures.

Experimental: samples and analysis

To determine the original composition, ash was prepared by incinerating low sulphur coal from CHP Wrocław at 500 °C in air (low combustion) to remove organic materials. Then the ash was pressed to form a cylinder with a diameter equal to 20mm and thickness of about a few millimetres. The samples were isochronally heated for two hours at the following temperatures: 600°C, 800°C and 1000°C . Afterwards, samples were cooled down to room temperature in a dry atmosphere.

Collected samples were examined using a Tescan Vega-II SBH scanning electron microscope (SEM) with an energy-dispersive X-ray detector. The energy-dispersive X-ray system was used for elemental analysis of individual ash particles. Whole ash particles were also examined for their shape by SEM.

Results and discussion

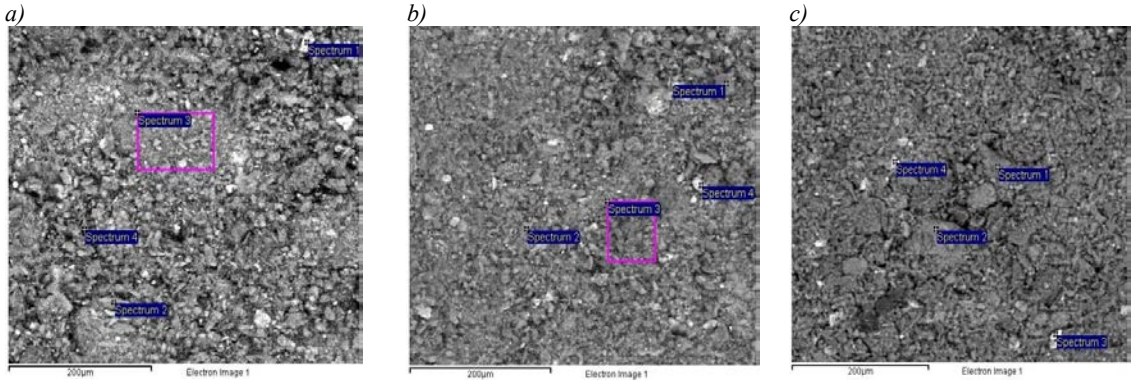


Fig 1. SEM micrographs of sintered ash samples at temperatures: a) 600°C, b) 800°C, c) 1000°C.

Fig. 1 shows the microstructure of the sintered ash samples at different temperatures. It can be seen that sintering degree increases with the increasement on temperature, resulting in a more compact deposit. The size of the pore structure

decreases with the temperature, which may be attributed to a larger shrinkage in a higher temperatures.

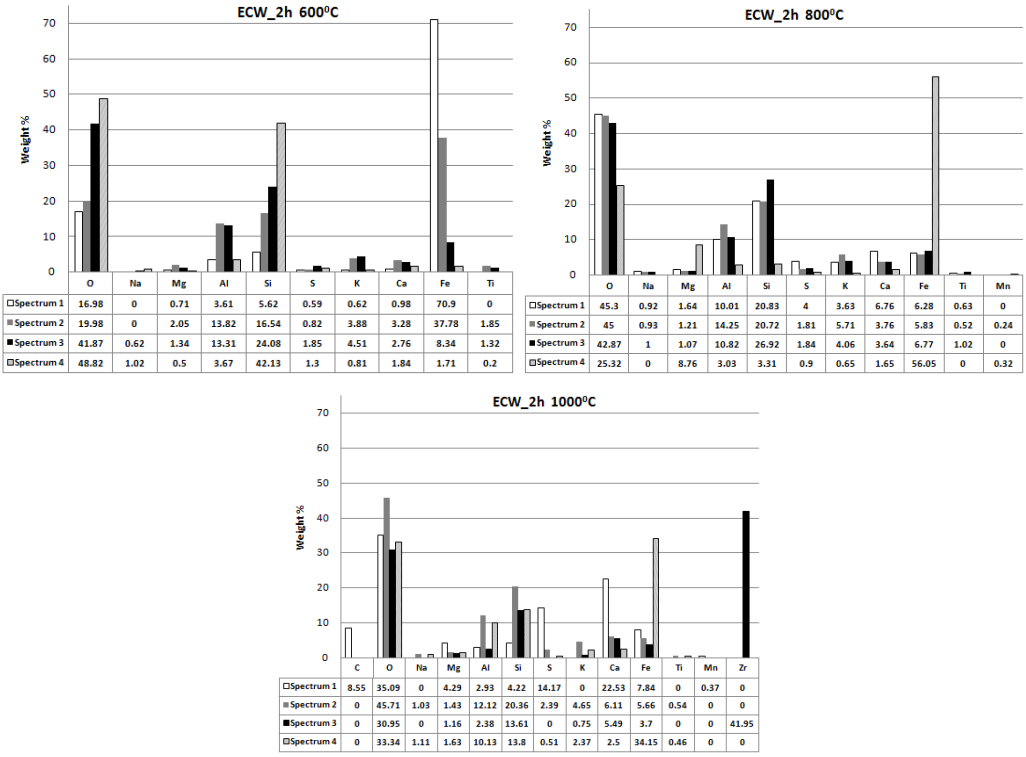


Fig 2. EDS elemental analysis of individual ash particles at different temperatures.

The chemical compositions of the sintered ash samples were analysed by EDX, and the corresponding results are shown in Fig. 2. It can be observed that the main ash forming elements are distributed differently, either in the ash matrix or as a separate distinct grain (see reference spectrum Fig. 1). The major elements of the sintered ash sample were O, Si, Al, Ca and Fe.

The coal ash microstructure develops under thermal treatment as phase reactions between minerals and other inorganics occurs. Microscopically visible, mineral matter features concentrations of components within the matrix, as well as differentiated crystals or mineral fragments and pore structures.

Literature

[1] X. Lin, C. Wang, J. Miyawaki et all. Analysis of the transformation behaviors of a Chinese coal ash using in-/ex-situ XRD and SEM-EXD. Asia-Pac. J. Chem. Eng., 10 (20015) 105–111.
[2] C. R. Ward. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. International Journal of Coal Geology 50 (2002) 135– 168.
[3] D. Nowak-Woźny, W. Moroń et all. Chemical and Process Engineering, 34 (2013) 393-401.
[4] B. Zhou, H. Zhou, et all. Effect of temperature on the sintering behavior of Zhundong coal ash in oxy-fuel combustion atmosphere. Fuel, 150 (2015) 526–537.
[5] K. L. Scrivener. Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. Cement & Concrete Composites, 26 (2004) 935–945.

B-74

DEPENDENCE OF STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF $Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}$ ON TYPE AND AMOUNT OF DOPANT

Oksana Mendiuk, Leszek Kępiński

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

During recent years, a great attention has been paid to the use of nanocrystalline pure or doped ceria in catalysis and related fields. It has been established that catalytic activity of ceria nanoparticles depends strongly on their morphology: nanoparticles with cube or rod morphology, exposing {1 0 0} planes at the surface, are desirable for catalytic reactions of CO and soot combustion [1,2]. Doping with lanthanide or transition metal ions can enhance the specific ceria properties. Recently we reported a method of producing $Ce_{1-x}Er_xO_{2-y}$ nanocubes and rods by hydrothermal treatment with application of microwave radiation [3]. Now we applied the same method with Tb, Gd and Pr doping. The effect of type and amount of rare earth dopants on the structure and morphology of the resulting material was studied by XRD, SEM-EDS-EBSD, TEM and Raman spectroscopy.

All single-phase samples have similar morphology: nanocubes with bimodal size distribution. Both SEM and TEM revealed that the larger nanocubes have flat, well-developed faces and sharp edges. But still doping ceria with particular lanthanides has different effects on the structure. Small addition of Gd ($x \leq 0.1$) to ceria increases significantly the average crystallite size (46 nm) and the number of large-sized nanocubes. For higher doping levels ($x = 0.2$) the large nanocubes disappeared and the particle size distribution became unimodal. Further doping ($x = 0.3$) causes formation of large rod-shape particles of $Gd(OH)_3$ as additional phase.

Pr doped ceria also increases the size of nanocubes compared to the pure ceria until x=0.1 but has a smaller average crystallite size than for Gd. Moreover, the sample is a single phase only up to $x = 0.1$. Doping CeO_2 with Tb decreases the width of the size distribution of nanocubes and the size of the largest nanocubes was smaller than for equivalent doping with Gd or Pr. Addition of Er two-fold decreases the average crystallite size and the width of the size distribution. Also for all doped range additional phase $Er(OH)_3$ was obtained [3].

Addition of Gd had the strongest effect on the growth of ceria nanocubes but the maximum amount of Gd, which can be introduced into ceria lattice under applied conditions is $x \sim 0.2$. The highest amount of dopant x=0.3 for sample to be a single phase was obtain for Tb, indicating that more Tb may substitute for Ce^{4+} in the ceria lattice.

References

[1] E. Aneggi, D. Wiater, C. de Leitenburg, *ACS Catalysis*, **4** (2014) 172-181.
[2] P. Bharali, P. Saikia, L. Katta, B. M. Reddy, *Journal of Ind. and Eng. Chem*, **19** (2013) 327-336.
[3] O. Mendiuk, L. Kepinski, *Ceramics International*, **40** (2014) 14833-14843 .

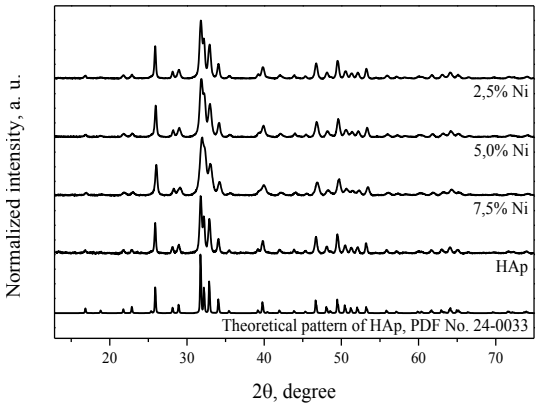
B-75

SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE ZWIĄZKÓW O STRUKTURZE HYDROKSYAPATYTU JAKO KATALIZATORÓW PAROWEGO REFORMINGU ALKOHOLI

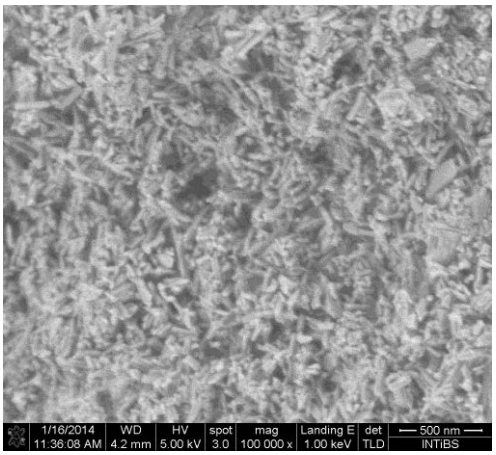
Justyna Dobosz, Mirosław Zawadzki

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

Hydroksyapatyt ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, HAp) jest jednym z najbardziej znanych związków z grupy apatytów ($M_{10}(PO_4)_6(X)_2$, gdzie M – dwuwartościowy kation, np. Sr^{2+}, Ba^{2+}; X – jednowartościowy anion, np. Br^-, F^-), będącym składnikiem budulcowym kości i zębów kręgowców [1]. W literaturze opisanych jest wiele metod syntezy hydroksyapatytu (np. metoda zol-żel, strąceniowa, hydrotermalna), dzięki którym można otrzymać produkty o różnej morfologii, poowierzchni właściwej oraz porowatości. W zależności od stosunku Ca/P oraz temperatury wygrzewania, hydroksyapatyt krystalizuje w dwóch układach krystalograficznych: jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/b$ oraz heksagonalnym w grupie przestrzennej $P6_3/m$ [2]. Jony wapnia w strukturze hydrosypatytu zajmują dwie pozycje krystalograficzne i mogą być łatwo podstawiane innymi jonami, jak np. Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} [3]. Podstawienia te wpływają na właściwości tego materiału m.in. na stabilność termiczną, rozpuszczalność, właściwości optyczne i mechaniczne, rozmiary ziaren. Ponadto, zmieniają aktywność katalityczną hydroksyapatytu, co umożliwia zastosowanie tego związku w różnych procesach katalitycznych.



Rys. 1: Dyfraktogram HAp oraz Ni:HAp.



Rys. 2 Zdjęcie SEM HAp.

Celem badań była synteza oraz analiza strukturalna hydroksyapatytów podstawianych jonami Co^{2+} oraz Ni^{2+} jako katalizatorów do produkcji wodoru. Badane układy otrzymano metodą hydrotermalną wspomaganą mikrofalami. Syntezę prowadzono w autoklawie mikrofalowym w temperaturze 200°C, pod ciśnieniem 50 bar przez 1 h. Uzyskane produkty przemywano kilkakrotnie wodą i etanolem, suszono (80°C, 24 h) i kalcynowano przez 3 h w temperaturze 500°C. Katalizatory charakteryzowano za pomocą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), mikroskopii elektronowej (TEM/HRTEM/SAED, SEM), badań sorpcji fiycznej (BET),

spektroskopii podczerwieni (FT – IR) i Ramana oraz termoprogramowalnej redukcji wodorem (H_2 – TPR).

Tabela 1: Parmetry komórki oraz rozmiary ziaren hydroksyapatytów.

Próbka	Parametry komórki, Å			Rozmiar ziaren, nm
	a	b	c	
HAp	9,417	9,417	6,880	37
2,5%Co:HAp	9,416	9,416	6,874	32
5%Co:HAp	9,412	9,412	6,871	27
7,5%Co:HAp	9,410	9,410	6,865	23
2,5%Ni:HAp	9,412	9,412	6,876	27
5%Ni:HAp	9,411	9,411	6,871	22
7,5%Ni:HAp	9,412	9,412	6,868	18

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że badane materiały krystalizują w układzie heksagonalnym w grupie przestrzennej $P6_3/m$ (PDF Nr 24-0033, Rys. 1). Wyznaczone za pomocą analizy Rietvelda rozmiary ziaren oraz parametry komórki (Tabela 1) wskazują, że hydroksyapatyty charakteryzują się nanowymiarowym rozmiarem ziaren, a podstawienie jonów wapnia w strukturze HAp jonami kobaltu i niklu powoduje zmniejszenie wymiarów komórki elementarnej oraz krystalitów tego związku. Widma FT – IR oraz Ramana zawierają pasma pochodzące od drgań grup charakterystycznych dla struktury hydroksyapatytu. Badania sorpcji fizycznej pokazały, że materiały charakteryzują się mezoporowatą budową oraz powierzchnią właściwą od 32 do 53 m^2/g. Wzrost koncentracji jonu podstawianego powoduje zmniejszanie się powierzchni właściwej. Uzyskane profile termoprogramowalnej redukcji wodorem zawierają pasma w temperaturze około 700°C, co potwierdza wbudowanie jonów kobaltu i niklu w pozycję jonów wapnia w strukturze hydroksyapatytu.

Literatura

[1] F. J. A. Cruz, J. N. Canongia Lopes, J. C. G. Calado, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 24473.
[2] M. E. Fleet, X. Liu, *J. Solid State Chem.*, **181** (2008) 2494.
[3] J. H. Park, D – W. Lee, S. – W. Im, Y. H. Lee, D. – J. Suh, K. – W. Jun, *Fuel*, **94** (2012) 433.

B-76

WPŁYW CIŚNIENIA NA STRUKTURĘ KRYSTALICZNĄ I MIKROSTRUKTURĘ TLENKU MANGANU, MnO

Piotr Fabrykiewicz[1], **Radosław Przeniosło**[1]

[1] *Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa*

Tlenek manganu, MnO, był przedmiotem fundamentalnych prac [1-4], które doprowadziły do odkrycia uporządkowania antyferromagnetycznego. W temperaturze pokojowej MnO ma strukturę krystaliczną identyczną jak NaCl, tj. opisywaną w układzie regularnym z użyciem grupy przestrzennej Fm-3m (nr 225) [1]. Poniżej temperatury Néela, T_N=118 K następuje przejście paramagnetyk – antyferromagnetyk, które jest stowarzyszone ze strukturalnym przejściem fazowym drugiego rodzaju ze zmiana symetrii struktury krystalicznej od układu regularnego do układu romboedrycznego [4,5]. Dalsze szczegółowe badania lokalnej struktury magnetycznej metodą PDF sugerują, że poniżej 118 K struktura krystaliczna MnO może mieć symetrię jednoskośną [6].

W obecnej pracy badany jest wpływ przykładania ciśnienia na zmianę mikrostruktury oraz struktury krystalitów MnO. Przykładanie ciśnienia odbywa się podczas rozcierania proszkowego materiału MnO w młynie planetarnym (Pulerisette 6). Wykonano pomiary proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej przy użyciu laboratoryjnego dyfraktometru HZG-4 a także przy użyciu promieniowania synchrotronowego z wykorzystaniem linii ID-22 w ESRF, Grenoble. Pomiary były wykonywane w temperaturze pokojowej dla proszkowych próbek MnO, które były wcześniej mielone w różnych warunkach. Proces rozcierania prowadzi w oczywisty sposób do zmniejszania się rozmiarów krystalitów (kruszenie materiału) jak i do powstawania anizotropowych naprężeń w krystalitach MnO. Przedstawiony jest model opisujący rozwój naprężeń wewnętrznych w krystalitach MnO dla różnych warunków rozcierania [7].

Literatura

[1] C.G. Shull, J.S. Smart, Phys. Rev. **76** (1949) 1256.
[2] C.G. Shull, W.A. Strausser, E.O. Wollan, Phys. Rev. **83** (1951) 333.
[3] W.L. Roth, Phys. Rev. **110** (1958) 1333.
[4] B. Morosin, Phys. Rev. B**1** (1970) 236.
[5] H. Shaked, J. Faber, R.L. Hitterman, Phys. Rev. B**38** (1988) 11901.
[6] A.L. Goodwin, M.G. Tucker, M.T. Dove, D.A. Keen, Phys Rev. Lett. **96** (2006) 047209.
[7] P. Fabrykiewicz, Praca licencjacka (w przygotowaniu), Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego (2015)

B-77

STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF NEODYMIUM-DOPED STRONTIUM M-HEXAFERRITES OBTAINED BY COPRECIPITATION METHOD

Katarzyna Kowalska[1], Andrzej Hilczer[2], Vasyl Kinzhybalo[1], Adam Pietraszko[1] and Bartłomiej Andrzejewski[2]

[1]Institute of Low Temperature and Structure Research PAS, Okólna 2, 50-422, Wrocław
[2]Institute of Molecular Physics PAS, Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

$SrFe_{12}O_{19}$ hexaferrites (SrM), with $P6_3/mmc$ space group and Z=2, can be considered as containing five magnetic sublattices coupled by superexchange interactions through the O^{2-} ions [1,2]. Rare-earth (*RE*) doping has been used to control the microstructure of SrM and to modify the spin-orbit interaction resulting in changes in magnetic properties of the hexaferrites [3-7]. The changes may be related to smaller ionic radii of *RE* elements substituting the Sr^{2+} ions in the SrM lattice since it is not possible for the *RE* ions to occupy the Fe^{3+}positions because their ionic radii are considerably greater than that of Fe^{3+} [8]. However, it should be noted that solubility of the *RE* elements in SrM is limited and depends on the charge distribution of their 4*f* electrons [5]. As the microstructure of the hexaferrites also depends on the synthesis technique, we have undertaken the magnetic study of Nd-doped SrM obtained by coprecipitation method. Previously the effect of Nd doping was reported for SrM prepared by hydrothermal synthesis [3] and conventional ceramic process [5,7] only.

$Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ with different x (0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09) were prepared by coprecipitation method using $Sr(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, HNO_3, $H_2C_2O_4{\cdot}2H_2O$, NH_3 (ChemPurS.A.) and Nd_2O_3 (Alfa Aesar). An appropriate amount of Nd_2O_3 was dissolved in aqueous solution of nitric acid. Obtained $Nd(NO_3)_3$ was dissolved with stoichiometric amounts of $Sr(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ and $H_2C_2O_4{\cdot}2H_2O$ in deionised water with constant stirring. The solution of 20% aqueous NH_3 was added to achieve neutral pH and precipitate precursor. The precipitate was washed several times with deionised water and dried powders were sintered for 24 h at 673 K and calcinated at 1473 K for 4 h in the air.

The structure of the samples was controlled by X-ray diffraction (X'Pert PANalytical, CuK_α, Bragg-Brentano geometry) and the microstructure by scanning electron microscopy (FEI Nova NanoSEM). Magnetic properties were studied using PPMS (Quantum Design) with VSM probe in temperature range 10-310 K. The structure of the samples was refined using the Rietveld method (HighScore Plus, standard setting $P6_3/mmc$ space group No 194) and the results are shown in Fig. 1. One can observe that all Nd-doped SrM samples are single-phase whereas the sample of pure SrM contains a trace of a parasitic phase. The lattice parameters of Nd-doped SrM were found to decrease slightly but continuously. The decrease in the a and c lattice parameters for maximum doped SrM amounts to 0.2% and 0.5%, respectively, which is in an agreement with the literature data [5]. Magnetic hysteresis loops of $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ samples recorded in magnetic field of 2 T at 10 K and 300 K are shown in Fig. 2(a and b). One can observe that Nd doping does not change the maximum magnetization but results in an increase of the coercive field H_c. Temperature variation

of the coercive field for various doping levels is presented in Fig. 2c. It appears that the $H_c(T)$ dependences for samples with x = 0.05 and 0.07 are very close whereas the coercive field of the sample with x = 0.09 is ~12-15 % lower.

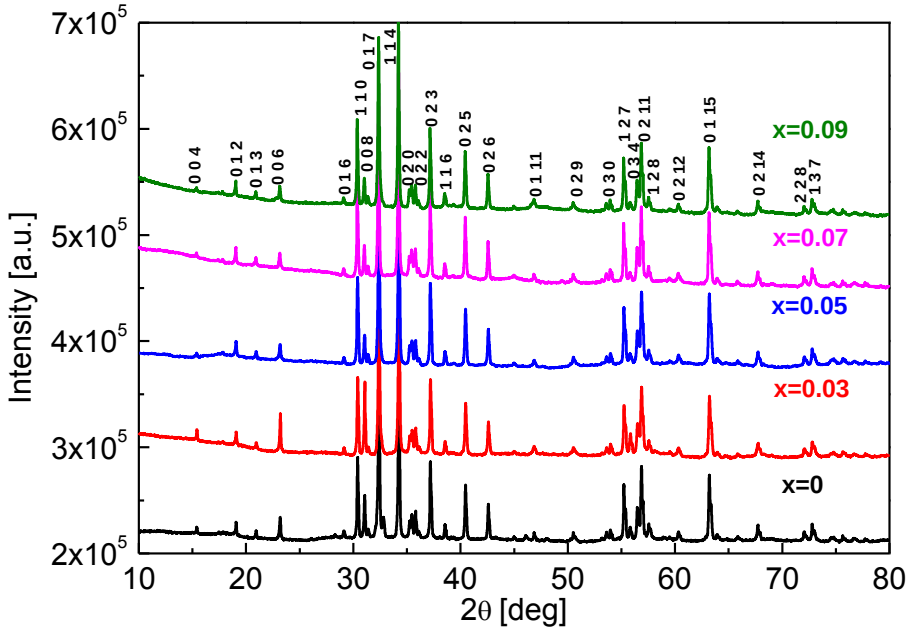


Fig. 1. XRD diffraction patterns of $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ solid solutions.

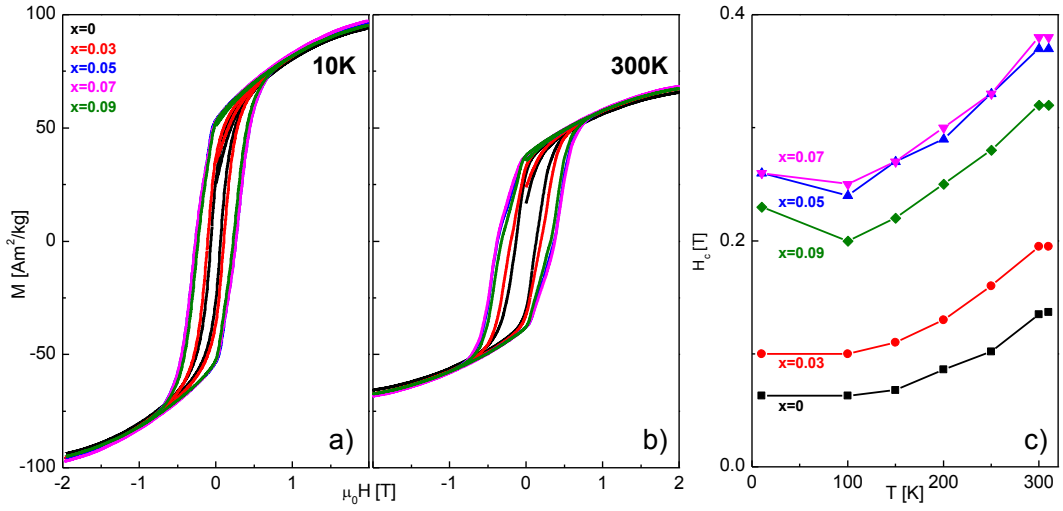


Fig. 2. Magnetic hysteresis loops of $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ samples recorded at 10 K (a) and 300 K (b); Temperature variation of the coercive field for samples with various Nd concentration x is plotted in (c).

References

[1] K. Kimura, M. Ohgaki, K. Tanaka, H. Morikawa, F. Marumo, *J. Solid State Chem.*,**87** (1990) 186.
[2] J. Park, Y-K. Hong, S-G. Kim, S. Kim, L.S.I. Liyanage, J. Lee, W. Lee, G.S. Abo, K-H. Hur, S-Y. An, *J. Magn. Magn. Mater.*,**355** (2014) 1.
[3] J.F. Wang, C.B. Ponton, I.R. Harris, *J. Magn.Magn. Mater.*,**234** (2001) 233; *IEEE Trans. Magn.*,**38** (2002) 2928.
[4] L. Lechevallier, J.M. Le Breton, J.F. Wang, I.R. Harris, *J. Magn. Magn. Mater.*,**269** (2004) 192.
[5] L. Lechevallier, J.M. Le Breton, A. Morel, P.Tenaud, *J. Phys.: Condens Matter*, **20** (2008) 175203.
[6] T.T.V. Nga, N.P. Duong, T.D. Hien, *J. Alloys Compd.*,**475** (2009) 55.
[7] T.J. Pérez-Juache, I. Betancourt, S.A. Palomares-Sánchez, M.M. García, J.A. Matutes-Aquino,A.L. Guerrero-Serrano, *J.Supercond.Nov.Magn.*,**24** (2011) 2325.
[8] R.D. Shannon, *ActaCryst.* A,**32** (1976) 751.

B-78

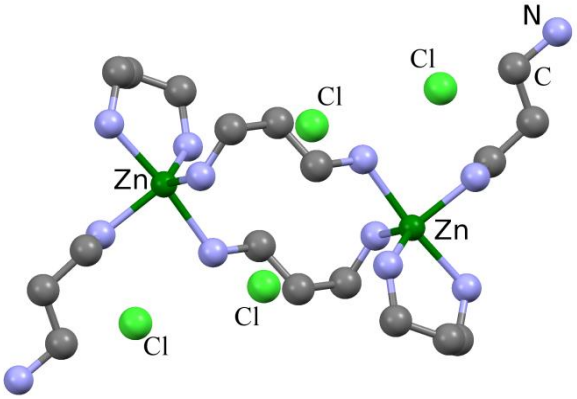
NIETYPOWE POŁĄCZENIE KOORDYNACYJNE $\{Zn_2(1,3pn)_6\}Cl_4$

Marcin Kozieł[1], Marlena Gryl[1], Wiesław Łasocha[1,2]

[1]Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków,
[2]Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera PAN, Kraków

Pomimo coraz bardziej popularnych i łatwiej dostępnych metod przewidywania struktury krystalicznej techniki te są mało skuteczne w przypadku giętkich cząsteczek organicznych o wielu stopniach swobody, swobodnych jonów tworzących wiązania niekierunkowe oraz centrów metalicznych o niestandardowej koordynacji. [1] Wszystkie powyższe cechy charakteryzują niedawno otrzymany w naszej grupie związek $\{Zn_2(1,3pn)_6\}Cl_4$ (1,3pn – 1,3-diaminopropan). Posiada on unikalną strukturę zawierającą dwucentrowe kationy, w których ten sam ligand łączy się z jonami cynku na trzy różne sposoby: jako ligand mostkowy, chelatujący – dwukleszczowy oraz końcowy – jednokleszczowy. Co więcej, jony cynku cechuje nietypowa liczba koordynacyjna (LK) 5 a atomy donorowe tworzą bryłę koordynacyjną w postaci idealnej bipiramidy trygonalnej. Do tej pory znany był jedynie polimeryczny układ $\{Zn(1,3pn)_2\}Cl_2$, w którym jon cynku z atomami donorowymi ma geometrię tetraedryczną. [2]

Tworzenie przez cynk kompleksów, w których LK = 5 nie jest rzadkie. O ile w połączeniach nieorganicznych zdecydowanie dominuje LK = 6 (w przypadku małych ligandów) lub LK = 4 (dla dużych ligandów), wśród związków zawierających ligandy organiczne często efekty steryczne bądź sztywność liganda wielokleszczowego wymuszają nietypową koordynację. Dla przykładu, biorąc pod uwagę tylko kompleksy z donorowymi atomami azotu, w bazie CSD figuruje 1001 związków z motywem ZnN_6, 1345 związków z motywem ZnN_4 oraz 624 układy zawierające motyw ZnN_5.[3]



Struktura krystaliczna $\{Zn_2(1,3pn)_6\}Cl_4$. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości rysunku.

Literatura

[1] S. L. Price *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 2098
[2] G. Ciani, M. Moret *et all. Inorganica Chimica Acta* **1989**, *158,* 9
[3] Opracowanie własne na podstawie Cambridge Structural Database (CSD)

B-79

MIESZANY TLENEK $ZnAl_2O_4$ JAKO NOŚNIK KATALIZATORÓW PALLADOWYCH

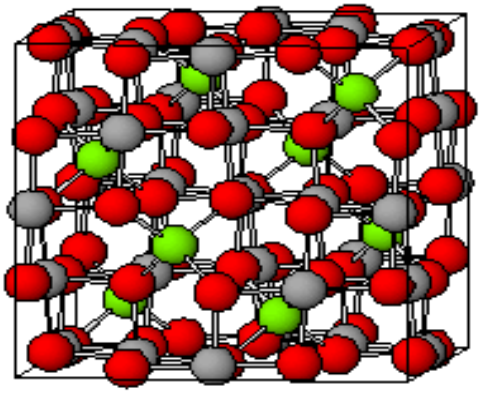
Sylwia Hull[1], Marek Karpiński[1], Janusz Trawczyński[1], Mirosław Zawadzki[2],

[1] Zakład Chemii i Technologii Paliw Politechnika Wrocławska,
ul. Gdańska 7/9 50-344 Wrocław
[2] Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,
ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław

Podwójne tlenki metali o strukturze typu spinelu $A^{II}B^{III}{}_2O_4$ posiadają zazwyczaj w pozycji A metal z drugiej grupy układu okresowego lub metal przejściowy na drugim stopniu utlenienia, zaś w pozycji B metal trzeciej grupy układu okresowego, lub metal przejściowy na trzecim stopniu utlenienia [1]. Stosowane są m. in., jako katalizatory oraz nośniki katalizatorów, ponieważ są stabilne, mają dużą wytrzymałość mechaniczną i stabilność termiczną [2 – 5]. Ważnym parametrem, determinującym aktywność spineli jako katalizatorów wielu reakcji chemicznych są właściwości fizykochemiczne.

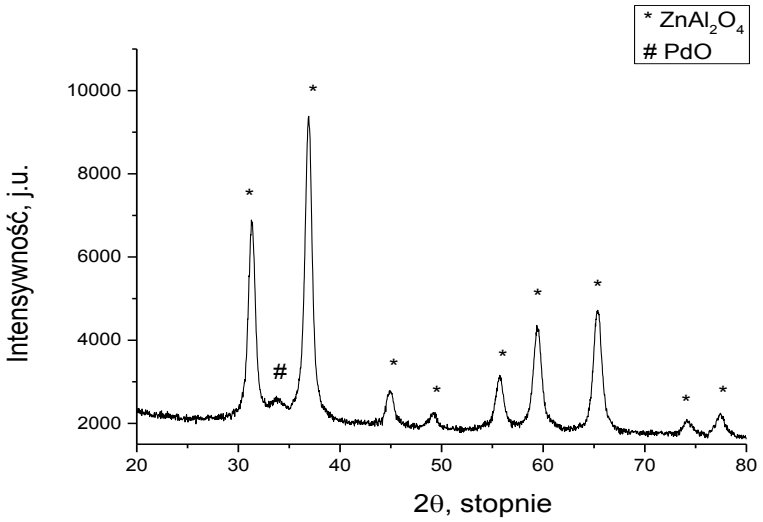
Celem niniejszej pracy było określenie przydatności glinianu cynku jako nośnika katalizatorów palladowych. Do zrealizowania celu pracy wytworzono mieszany tlenek Zn-Al (metodą hydrotermalną) oraz 1%Pd/$ZnAl_2O_4$ (metodą impregnacji) a także określono ich właściwości fizyko-chemiczne (XRD, TPD-NH_3, TPD-CO_2).

W wyniku syntezy metodą hydrotermalną uzyskano materiał mezoporowaty o powierzchni 106,5m^2/g, średnim rozmiarze krystalitów wynoszącym 14,2nm i strukturze charakterystycznej dla spinelu (Rys.1).



Rys. 1. Rozmieszczenie atomów w komórce elementarnej AB_2O_4, gdzie A- metal dwuwartościowy, B – metal trójwartościowy

1% mas.Pd/ $ZnAl_2O_4$ (metoda impregnacji) wykazuje refleksy charakterystyczne dla kubicznej struktury spinelu (zgodnie z kartą wzorca nr 005-0669) oraz refleksy pochodzące od PdO (nr 043-1024) (Rys.2).



Rys. 2. Dyfraktogram rentgenowski próbki 1%Pd/$ZnAl_2O_4$.

Na powierzchni impregnowanego palladem glinianu cynku stwierdzono wzrost stężenia centrów kwasowych w porównaniu do „czystego" (nienanoszonego) $ZnAl_2O_4$.

Literatura

[1] A. Bielański, J. Haber: Oxygen in catalysis, 1991
[2] X. Wei, D. Chen: Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel by sol–gel technique, Materials Letters 60 (2006) 823–827.
[3] F. Tihay, G. Pourroy, M. Richard-Plouet, A.C. Roger, A. Kiennemann: Effect of Fischer–Tropsch synthesis on the microstructure of Fe–Co-based metal/spinel composite materials, Applied Catalysis 206 (2001) 29-42
[4] F. C. Meunier, J. P. Breen, V. Zuzaniuk, M. Olsson, J. R. H. Ross: Mechanistic Aspects of the Selective Reduction of NO by Propene over Alumina and Silver–Alumina Catalysts, Journal of Catalysis 187, 493–505 (1999)
[5] N. N. Kim, C. D. Kim: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of CoAl2O4 and NiAl2O4 Spinel - Type Oxides for NOx Selective Reduction, Advances in Technology of Materials and Materials Processing, 6[2] (2004) 336-343

B-80

SKŁAD CHEMICZNY I STRUKTURA APATYTU MANGANOWEGO ZE SZKLAR

Sylwia Zelek[1], Dawid Malina[1], Katarzyna Stadnicka[2] i Adam Pieczka[1]

1. Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
2. Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Granitowy pegmatyt masywu Szklar jest miejscem występowania apatytu o niespotykanie wysokiej zawartości manganu. Zawartość manganu w omawianym apatycie przewyższa 19.3 % wagowego MnO przy równocześnie wysokiej zawartości fluoru [1]. Przypadek ten tak wysoce wzbogaconego w mangan minerału grupy apatytu, stanowi przykład jednego z najbliższych członowi krańcowemu: $Mn_2Ca_3(PO_4)_3Cl$, [2].

Analizy składu chemicznego manganowego fluoroapatytu wykonano przy użyciu mikrosondy elektronowej CAMECA SX-100 wyposażonej w spektrometr WDS: $Mn_{1.174\text{-}1.213}$ $Fe_{0.052\text{-}0.056}Ca_{3.717\text{-}3.750}(PO_4)_3(Cl_{0.002\text{-}0.003}, F_{0.717\text{-}0.898}, OH_{0.115\text{-}0.280})$

Dla monokrystalicznego fragmentu manganowego fluorapatytu o wymiarach 0.30x0.20x0.10 mm przeprowadzono pomiary na dyfraktometrze SuperNova (Agilent Technologies) z wykorzystaniem promieniowania Mo Kα w temperaturze 120 K.

Manganowy fluorapatyt z masywu Szklar krystalizuje w heksagonalnym układzie, grupa przestrzenna $P6_3/m$ z parametrami sieci wynoszącymi odpowiednio a = b = 9.3262(2) Å, c = 6.7356(1) Å, V = 507.39(2) $Å^3$, Dx=3.383 g cm^{-3}. Analiza strukturalna badanego monokryształu wskazuje na skład $Ca_{8.28}Mn_{1.72}(PO_4)_6$ $(F_{1.13}OH_{0.87})$ (R1 = 0.0200, wR2 = 0.0525, S = 1.074, θmax = 29.98°, kompletność danych 99.8 %, Δρmax = 0.400, Δρmin = -0.555, rms = 0.093 $eÅ^{-3}$).

Badania zostały dofinansowane z grantu Akademii Górniczo-Hutniczej nr 11.11.140.319. Autorzy dziękują Akademii Górniczo-Hutniczej za dotację nr 15.11.140.489. Badania przeprowadzono na sprzęcie zakupionym dzięki wsparciu finansowemu Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Polskiej Gospodarki Innowacji (Zamówienie nr . POIG.02.0100-1-023 / 08) .

Literatura

[1] A. Pieczka, *Can Mineral*. **45** (2007) 901.
[2] M. Pasero, A.R. Kampf, C. Ferraris, I.V. Pekov, J. Rakovan, T.J. White, Eur J Mineral. 22 (2010) 163.

B-81

$EuVO_4$ UNDER HIGH PRESSURE: AN EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL STUDY OF STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES

W. Paszkowicz[1], J. López-Solano[2,3], P. Piszora[4], B. Bojanowski[5], A. Mujica[2], A. Muñoz[2], Y. Cerenius[6], S. Carlson[6], and H Dąbkowska[7]

[1] Institute of Physics PAS, al. Lotników 32/46, 02-668 Warsaw, Poland,
[2]Departamento de Física Fundamental II, MALTA Consolider Team, and Instituto de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, Tenerife, 38205, Spain
[3]Izaña Atmospheric Research Center, Agencia Estatal de Meteorología (AEMET), Tenerife, 38071, Spain
[4] Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-614 Poznań, Poland
[5]Institute of Physics, Szczecin University of Technology, Aleja Piastów 48, 70-310 Szczecin, Poland
[6] MAX IV Laboratory, Lund University, P.O. Box 118, SE-221 00 Lund, Sweden
[7] Brockhouse Institute for Materials Research, McMaster University, Hamilton, Ontario, L8S 4M1 Canada

$EuVO_4$ is a member of the RVO_4 orthovanadate family (R = Sc, Y, La-Lu). It is known to adopt, as almost all other members of the RVO_4 series, the zircon-type structure (space group $I4_1/amd$, $Z = 4$) under ambient conditions, and to transform to a scheelite-type structure at about 8 GPa. It has been concluded that $EuVO_4$ is a valuable red phosphor, and it has also been considered for application in white LEDs. Potential application as an ionic conductor has also been studied. The equation of state of this compound has already been reported. In previous studies, the theoretical calculations have mostly provided a bulk modulus value in the range of 120 – 140 GPa, whereas the experimental ones are higher. A still larger discrepancy exists also for the scheelite-type phase. As for the dependence of the electronic structure with pressure, such data have not been reported yet. In the present study, structural, elastic and electronic properties of zircon-type and scheelite-type $EuVO_4$ are investigated experimentally, by in-situ X-ray diffraction using synchrotron radiation, and theoretically within the framework of the density functional theory (DFT) using the PBE prescription of the exchange-correlation energy.

The transition pressure of the zircon-type structure to a scheelite-type one is experimentally confirmed. The experimentally observed zircon-scheelite phase-transition point is higher than the value of theoretical zircon-scheelite coexistence pressure. This is likely due to the presence of high kinetic barriers. The experimental part of the study shows that the bulk modulus of the zircon-type phase is 119(3) GPa, perfectly supported by the DFT-calculated value, 119.1 GPa. The values for the scheelite-type polymorph are in a perfect agreement, as well. Discrepancies between the present values of bulk moduli and earlier reported ones are attributed to differences in the details of the experiments. The calculated band structure confirms that zircon-type $EuVO_4$ is a direct-gap semiconductor, with a band-gap energy at zero pressure of 2.88 eV. The variation of electronic structure and of the bandgap with pressure is determined for both polymorphs.

B-82

RENTGENOWSKA ANALIZA STRUKTURALNA WIELOSKŁADNIKOWYCH STOPÓW WYTWORZONYCH METODĄ WTŁACZANIA

Kamila Zdrodowska

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Instytut Inżynierii Materiałowej, kzdrodowska@wip.pcz.pl

Metodą wtłaczania wytworzyć można wieloskładnikowe stopy na bazie żelaza o właściwościach mechanicznych różniących się od stopów konwencjonalnych. Zasadniczy wpływ na strukturę stopów wytwarzanych metodą wtłaczania ma szybkość chłodzenia w czasie procesu, dobór pierwiastków zarówno pod względem ilościowym jak i jakościowym (czystość). Stopy amorficzne, nanokrystaliczne oraz mieszane pod względem budowy krystalicznej mogą być wytwarzane między innymi w postaci taśm, prętów oraz blach. Dużym ograniczeniem podczas wytwarzania stopów o zróżnicowanej budowie krystalicznej jest grubość otrzymanych próbek [1-2].

W pracy zostały zaprezentowane wyniki badań analizy Rentgenowskiej dla stopów wytwarzanych metodą wtłaczania. Wytworzono pięć stopów, z czego cztery zawierają takie pierwiastki jak żelazo, kobalt, itr oraz bor. A jeden ze stopów jest stopem bazowym trójskładnikowym nie zawierającym itru. Celem pracy jest analiza Rentgenowska stopów wytwarzanych metodą wtłaczania ze zmienną zawartością itru oraz żelaza w porównaniu do stopów konwencjonalnych.

Rys.1 Pierwiastki przygotowane do wytworzenia stopów.

Literatura

[1] J. Zbroszczyk, „Amorficzne i nanokrystaliczne stopy żelaza”, Monografia, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2007

[2] J. Zbroszczyk, J. Olszewski, W. Ciurzyńska, M. Nabiałek, P. Pawlik, M. Hasiak, A. Łukiewska, K. Perduta, „Glass-forming ability and magnetic properties of bulk Fe61Co10Zr2:5Hf2:5W4_yMeyB20 (y Ľ 0 or 2, Me Ľ Mo, Nb, Ti) alloys”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 304 (2006) 724–726

B-83

ANALIZA ZAMKÓW MONOKRYSTALICZNYCH ŁOPATEK TURBIN METODAMI TOPOGRAFII RENTGENOWSKIEJ I EBSD

Jacek Krawczyk, Maciej Zubko, Włodzimierz Bogdanowicz, Wojciech Gurdziel i Anna Tondos
jacek.krawczyk@us.edu.pl

Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski w Katowicach
ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów

Łopatki turbin silników odrzutowych są podczas pracy narażone na duże obciążenia mechaniczne przy jednoczesnym działaniu na nie wysokich temperatur [1, 2]. Jest to jeden z powodów, dla których muszą one posiadać wysoką doskonałość strukturalną i odpowiednie do środowiska pracy właściwości wytrzymałościowe. Jakość łopatek turbin określana jest poprzez doskonałość strukturalną, czyli parametr opisujący wady mikrostruktury występujące w łopatkach i odchylenia orientacji krystalicznej od zakładanej przy wytwarzaniu [3]. CMSX-4 - monokrystaliczny nadstop na bazie niklu, spełnia wymagania mechaniczne i temperaturowe stawiane materiałom znajdującym zastosowane w produkcji łopatek turbin m.in. silników lotniczych. Ze względu na specyficzną strukturę nadstopu CMSX-4, jego złożony skład chemiczny i skomplikowany kształt łopatek, w procesie ich krystalizacji mogą powstawać różnego rodzaju defekty. Defekty struktury, powstające podczas wytwarzania łopatek są związane z lokalnymi zmianami orientacji krystalicznej [4]. Analiza realnej struktury łopatek *as-cast* może umożliwić modyfikację procesu produkcji w celu zapobiegania tworzeniu defektów technologicznych i poprawy jakości strukturalnej produktu. Nadstop niklu CMSX-4 zawiera objętościowo około 70% fazy γ' (Ni_3Al), a resztę w większości stanowi faza γ. Obydwie fazy posiadają strukturę regularną i mają taką samą orientację krystalograficzną. Z tego powodu istnieje możliwość wykorzystania w badaniach metod typowych dla materiałów monokrystalicznych.

Celem badań była analiza orientacji krystalicznej i defektów struktury w zamkach monokrystalicznych łopatek turbin, wykonanych z nadstopu niklu CMSX-4. Analizę orientacji krystalicznej w skali makro dokonano z zastosowaniem metody Lauego oraz wykonano mapowanie orientacji kryształów w oparciu o innowacyjny automatyczny dyfraktometr rentgenowski OD-EFG Berlin [5]. Analizę struktury blokowej przeprowadzono metodą rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej, z wykorzystaniem generatora promieniowania rentgenowskiego PANalytical MicroSource DY-601, wyposażonego w miedzianą lampą rentgenowską z mikroogniskiem i sprzężonej z nią kamery Auleytner'a. Wykonano badania lokalnej orientacji kryształu techniką elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD) przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) JEOL JSM-6480. W celu analizy struktury dendrytycznej zamków łopatek wykonano makro-obrazy SEM. Analizowane zamki łopatek turbin zostały wyprodukowane w Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego Politechniki Rzeszowskiej. Łopatki otrzymano metodą Bridgmana, z prędkością wyciągania ze strefy wysokiej temperatury wynoszącą 3 mm/min. Próbki do badań otrzymywano przez cięcie zamka łopatek równolegle do kierunku wzrostu, a zgłady metalograficzne wykonano w opisanych płaszczyznach cięcia.

Wyraźne równoległe pasma kontrastu, zaobserwowane na topogramach rentgenowskich, związane są z rdzeniami dendrytów, ułożonych w tym samym kierunku. Zmiany kontrastu, widoczne na topogramach wykonanych dla części próbek, sugerują występowanie granic niskokątowych. Orientacja kryształu określona metodą Lauego ma kierunek w przybliżeniu zgodny z korzystnym dla nadstopów CMSX kierunkiem krystalograficznym [001]. Określono również lokalną orientację kryształu w wybranych obszarach każdej próbki i wyznaczono jej rozkład w postaci map EBSD. Zaobserwowano niewielkie zmiany orientacji krystalicznej pewnych obszarów próbek. Na podstawie przeprowadzonych badań przeprowadzono analizę miejsc występowania granic niskokątowych i określono kąt lokalnej dezorientacji bloków. Podobna analiza została wykonana na wyznaczonych przy użyciu dyfraktometru OD-EFG Berlin, mapach orientacji całych powierzchni próbek. Zdefiniowane wartości kąta α (dezorientacji makro obszarów względem kierunku [001]) wynoszą do 10° i mieszczą się w granicach normy dla krytycznych zastosowań w turbinach silników. Dane przedstawione w postaci map orientacji kryształów uzyskane metodą EBSD korelowały z wynikami otrzymanymi za pomocą dyfraktometru EFG oraz metodą topografii rentgenowskiej.

Nie wszystkie zmiany orientacji krystalicznej w mikro obszarach próbek mogą być wizualizowane na topogramach rentgenowskich lub przy użyciu mapowania z wykorzystaniem dyfraktometru OD-EFG Berlin. Lokalne zmiany orientacji mogą być analizowane jedynie techniką EBSD. Metody te wzajemne się uzupełniają i są komplementarne. Pełna analiza doskonałości strukturalnej łopatek wykonanych z nadstopu niklu CMSX-4 możliwa jest jedynie przy połączeniu wszystkich wskazanych powyżej metod.

Literatura

[1] J.C. Williams, E.A. Strake, *Acta Mater*, **51** (2003) 5775.
[2] R.C. Reed, *The Superalloys: Fundamentals and Applications*, Cambridge Univ. Press, UK (2006)
[3] A. Onyszko, W. Bogdanowicz, J. Sieniawski, *Sol. St. Phen*., **186** (2012) 151.
[4] W. Bogdanowicz, R. Albrecht, J. Sieniawski, K. Kubiak, *J. Cryst. Growth* **401** (2014) 418.
[5] A. Onyszko, J. Sieniawski, W. Bogdanowicz, H. Berger, *Sol. St. Phen*., **203-204** (2013) 177.

B-84

SYNTEZA, OTRZYMYWANIE MONOKRYSZTAŁÓW I ZBADANIE WŁAŚCIWOŚCI NADPRZEWODZĄCEGO $CaFe_2As_2$ DOMIESZKOWANEGO RUTENEM

Adrianna Niemiec, Zbigniew Bukowski

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk, ul. Okólna 2, 50–422 Wrocław

Zjawisko nadprzewodnictwa to stan materii, w którym opór elektryczny jest zerowy. Stan nadprzewodnictwa występuje w niektórych związkach chemicznych, w pewnych warunkach ciśnienia i temperatury. Ze względu na swoje właściwości nadprzewodniki w dzisiejszych czasach są stosowane w różnych gałęziach przemysłu.

W 2006 r odkryto nadprzewodnictwo w tzw. nadprzewodnikach na bazie żelaza. Było to zaskakujące odkrycie, ponieważ do tej pory żelazo traktowane było jako pierwiastek niszczący nadprzewodnictwo.

Związek $CaFe_2As_2$ jest jednym z nadprzewodników na bazie żelaza. Należy on do podgrupy związków których przedstawicielem jest $ThCr_2Si_2$, krystalizujący w typie grup przestrzennych I 4/mmm. W związkach tych występuje wiązanie metal-metal pomiędzy atomami żelaza w płaszczyznach żelazowo - arsenowych, oraz wiązanie arsen-żelazo. Atomy arsenu wiążą się również z atomem centralnym, który stanowi wapń [1]

W niniejszej pracy otrzymano roztwory stałe próbek polikrystalicznych i monokryształów o składzie $CaFe_{2-x}Ru_xAs_2$ w zakresie $0 \leq x \leq 2$. Monokryształy otrzymano metodą z topnika. Próbki badano przy użyciu metod XRD, EDX, podatności magnetycznej oraz oporu elektrycznego w płaszczyźnie *ab*. Ustalono, iż podstawienie atomów rutenu w miejsce żelaza powoduje zmniejszenie wielkości parametru c komórki elementarnej. Wraz ze wzrastającą ilością rutenu, w pewnym zakresie stężeń pojawia się przejście SDW oraz nadprzewodnictwo.

Literatura

[1] R. Mittal, *Phys. Rev*. B. **79** (2009) 144516

B-85

TEKSTURA MAGNETYTU POWSTAŁEGO PODCZAS DŁUGOTRWAŁEJ EKSPLOATACJI

Monika Gwoździk

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

W ostatnich latach nastąpił znaczny rozwój w analizie tekstury. Jedną ze standardowych metod jest technika analizy tekstury poprzez pomiar figur biegunowych techniką dyfrakcji rentgenowskiej oraz obliczenia FRO.

W pracy przedstawiono wyniki badań steksturowania warstwy tlenku magnetytu wytworzonej na stali 10CrMo9-10 podczas eksploatacji w czasie 90 000 godzin w temperaturze 555^{o}C.

Badania warstwy tlenków przeprowadzono na powierzchni wewnętrznej ścianki rury, tj. od strony przepływającego medium. Grubość powstałej warstwy tlenku wynosiła ~155 μm. Pomiary steksturowania wykonano na powierzchni tlenku oraz na głębokości ~60 μm od powierzchni oraz ~100 μm.

Badania rentgenowskie obejmowały pomiary figur biegunowych z zastosowaniem promieniowania pochodzącego z lampy o anodzie kobaltowej λ_{Co}=0,17902 nm przy użyciu wiązki promieniowania skolimowanej do ϕ2 mm.

Celem pracy było określenie korelacji pomiędzy steksturowaniem a strukturą na przekroju warstwy magnetytu.

Literatura

[1] M. Gwoździk, Z. Nitkiewicz, *Solid State Phenomena,* **203-204** (2013) 121-124.

B-86

OKREŚLENIE WIELKOŚCI KRYSTALITÓW W WARSTWIE TLENKOWEJ POWSTAŁEJ NA STALI STOSOWANEJ W ENERGETYCE

Monika Gwoździk

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

Praca zawiera wyniki badań dotyczących rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej XRD (badanie składu fazowego, wielkości krystalitów) warstw tlenkowych na stali 10CrMo9-10 długotrwale eksploatowanej w podwyższonej temperaturze (T=555^{o}C, t=90 000h). Badania rentgenograficzne przeprowadzono na powierzchni wewnętrznej rury, następnie powierzchnię warstwy spolerowywano i ponownie wykonywano pomiary dyfrakcyjne w celu określenia poszczególnych warstw tlenkowych. Próbki poddano pomiarom rentgenowskim z użyciem dyfraktometru rentgenowskiego Seifert 3003T/T i promieniowania pochodzącego z lampy o anodzie kobaltowej (λ_{Co}=0,17902nm). Wykonano badania rentgenowskie obejmujące pomiary w symetrycznej geometrii Bragga-Brentano (XRD). Pomiary XRD wykonano w zakresie kątów 15÷120º, z krokiem kątowym 0,1º i czasem ekspozycji 4 s. W celu interpretacji wyników (wyznaczenia położenia 2θ) dyfraktogramy opisano krzywą Pseudo Voigta z użyciem programu Analyze. W identyfikacji faz wykorzystano program komputerowy i bazę danych krystalograficznych DHN/PDS oraz PDF4+2009. Na podstawie szerokości i położenia refleksów głównych warstwy tlenkowej wyznaczono wielkość krystalitów ze wzoru Scherrera.

Literatura

[1] M. Gwoździk, Z. Nitkiewicz, *Archives of Metallurgy and Materials*, **58** (1) (2013) 31-34.
[2] M. Gwoździk, *Solid State Phenomena*, **203-204** (2013) 204-207.
[3] M. Gwoździk, *Hutnik – Wiadomości Hutnicze,* **80** (11) (2013) 766-768.
[4] M. Gwoździk, Z. Nitkiewicz, *Inżynieria Materiałowa,* **198** (2) (2014) 136-138.
[5] M. Gwoździk, *Solid State Phenomena*, **227** (2015) 381-384.
[6] M. Gwoździk, *Inżynieria Materiałowa,* **202** (6) (2014) 489-491.

B-87

GENERALIZED PENROSE TILING

M. Chodyń, 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
e-mail: maciej.chodyn@gmail.com

The Generalized Penrose Tiling (GPT) [1,2] 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) [3]. The statistical method using PT has been successfully applied to the structure optimization of various decagonal phases [4]. The application of the AUC concept to the GPT will be presented.

In the higher dimensional (*n*D) approach, PT is obtained by projecting a 5D hypercubic lattice through a window consisting of four pentagons, called the atomic surfaces (ASs), in the perpendicular space. The vertices of these pentagons together with two additional points form a rhombic icosahedron. The GPT is created by projecting the 5D hypercubic lattice through a window consisting of five polygons, generated by shifting the ASs along the body diagonal of the rhombic icosahedron. Three of the previously pentagonal ASs will become decagon, one will remain pentagonal and one more pentagon will be created (for PT it is a single point). The structure of GPT will depend on the shift parameter, its building units are still thick and thin rhombuses, but the matching rules and the tiling changes. Diffraction pattern of GPT have peaks in the same positions as regular PT, however their intensities are different.

Binary decagonal quasicrystal structure with arbitrary decoration for a given shift value was simulated. Its diffraction pattern was calculated using AUC method [5,6]. Generated diffraction pattern were used as "experimental data set" in structure refinement algorithm made to test the refining of shift parameter.

Literature

[1] K. N. Ishihara, A. Yamamoto, *Acta Cryst.* (1988), A**44**, 508-516
[2] A. Pavlovitch, M. Kleman, *J Phys a-Math Gen.* (1987), **20**, 687-702
[3] J. Wolny, *Phil. Mag.* (1998), **77**, 395-414
[4] P. Kuczera, J. Wolny, W. Steurer, *Acta Cryst.* (2012), **B68**, 578–589
[5] B. Kozakowski, J. Wolny, Acta Cryst. (2010), **A66**, 489-498
[6] M. Chodyn, P. Kuczera, J. Wolny, *Acta Cryst*. (2015), **A71**, 161–168

B-88

ESTIMATION OF THE FLIP RATIO IN THE 1D QUASICRYSTAL FROM THE DIFFRACTION PATTERN

Ireneusz Bugański, Radosław Strzałka i Janusz Wolny

AGH University of Science and Technology, Faculty of Physics and Applied Computer Science, Kraków, Poland

In this work the estimation of the amount of phason flips α in random positions of the Fibonacci chain is done basing on the Average Unit Cell concept [1, 2, 3].

The phenomena called phasons for aperiodic crystals have many different meanings [4]. In this work what we understand as phason is the local rearrangement of structure units known as phason flip. For the purpose of this work we consider LS→SL swap in the Fibonacci chain sequence. As a consequence of flip occurance, intensities of the diffraction peaks changes. The change is currently taken into account by introducing Debye-Waller factor with the perpendicular space scattering vector [5]. What we propose is to analyze phasons within the physical space using the statistical approach. Each single tiles rearrangement influence change of the atomic positions distribution, which is characteristic for particular structure. Deviation from the distribution free of the phasons flips can be designated and therefore the amount of flips is quantified.

In order to retrieve the information about the amount of flips we develop power series expansion of the characteristic function of the atomic positions distribution. The characteristic function for quasicrystals is equal to the structure factor. Moments of the distribution are fitted against diffraction data and the value of the second moment gives information about amount of flips in the structure. Higher moments tend to differ from the theoretical calculation (Fig. 1).

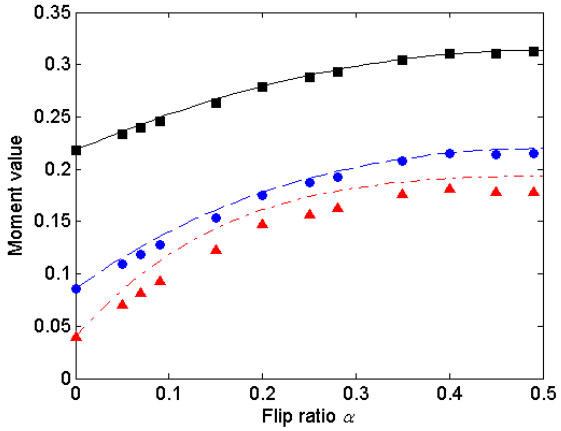


Fig. 1 Fitted values of the second moment (black square), fourth moment (blue circle) and sixth moment (red triangle) in respect to the flip ratio α. The deviation from the theoretical curve is observable for higher moments

References

[1] J. Wolny, *Philos. Mag*. **A**77, 395-412 (1998)
[2] J. Wolny, *Acta Cryst*. **A**54, 1014-1018 (1998)
[3] J. Wolny, L. Pytlik, *Acta Cryst*. **A**56, 11-14, (2000)
[4] T. Janssen, O. Radulescu, *Feorroelectrics*, 179-184, (2004)
[5] P. Kuczera, et al., *Acta Cryst*. **B**68, 578-589, (2012)

B-89

POLABER: A PROGRAM TO CALCULATE AND VISUALIZE DISTRIBUTED ATOMIC POLARIZABILITIES

Anna Krawczuk

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
e-mail: krawczuk@chemia.uj.edu.pl

This work describes the program PolaBer [1], which calculates atomic polarizability tensors from electric field perturbations of a partitioned electron density distribution. Among many possible partitioning schemes, PolaBer is currently using the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) [2] and it is interfaced to programs that apply such a partitioning. The calculation of the atomic tensors follows the idea suggested by Keith [3], which enables the removal of the intrinsic origin dependence of the atomic charge contributions to the molecular dipole moment. This scheme allows the export, within chemically equivalent functional groups, of properties calculated from atomic dipoles, such as atomic polarizabilities.

The advantage of using atomic polarizabilities rather than molecular, is the fact that we can extract separate information about the molecular and intermolecular contribution into linear susceptibility. Calculations of refractive indices of the molecule are calculated based on classical Lorentz model, which, due to induced electric moments of the molecules in crystalline phase, takes into account the natural increase of atomic polarizabilities. Atomic polarizabilities are also used to predict the sign and the size of optical activity in a crystal structure. When analyzing non-centrosymmetric crystal structures one can detect structural helices (in chiral directions) which would point the directions of the gyration tensor principal axes [4]. Assuming volume polarizability approach to rotatory power [5], such helices could be 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.

Literatura

[1] A. Krawczuk, D. Pérez, P. Macchi *J. Appl. Cryst.* **47** (2014) 1452-1458.
[2] R.F.W. Bader *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, UK, **1990**.
[3] Keith, T.A. (2007) *Atomic Response Properties* in *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design* Matta C.F., Boyd R.J., Eds., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
[4] A.M. Glazer, K. Stadnicka *Acta Cryst.* **A45** (1989) 234-238.
[5] V. Devarajan, A.M. Glazer *Acta Cryst*. **A42** (1986) 560-569.

B-90

BADANIA SAXS I WAXS STRUKTURY NADCZĄSTECZKOWEJ KOMPOZYTOWYCH WŁÓKIEN PVDF/GO

Marcin Bączek[1], Marta Gorczowska[1] i Ryszard Fryczkowski[1]

[1]Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych, Akademia Techniczno-Humanistyczna, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała

Grafen będący jedną z alotropowych form węgla o niezwykłych właściwościach mechanicznych, cieplnych i elektrycznych oraz dużej powierzchni właściwej cieszy się obecnie szerokim zainteresowaniem zarówno w aspekcie rozważań teoretycznych jak i potencjalnych zastosowań [1]. Jedną z metod uzyskiwania grafenu jest metoda chemiczna, która polego na przeprowadzeniu grafitu w tlenek grafenu (GO), który następnie zostaje eksfoliowany oraz zredukowany do dwuwymiarowej monowarstwy [2]. Tak uzyskany grafen, jak również jego tlenek znalazły zastosowanie jako komponenty wzmacniające matryce polimerowe.

Niniejsza praca dotyczy wybranych aspektów badań SAXS i WAXS struktury nadcząsteczkowej kompozytów PVDF/grafen przetworzonych ze stopu do postaci włókien. Kompozyty PVDF grafen uzyskano dzięki wprowadzeniu tlenku grafenu do PVDF poprzez dyspersję we ftalanie dimetylu (DMP) jako plastyfikatorze polimeru, co pozwoliło na uzyskanie bardzo dobrego zdyspergowania grafenu w matrycy PVDF zarówno w przedmieszkach kompozytowych jak i gotowym wyrobie w postaci włókien. Dodatkowym atutem wynikającym z tej metody uzyskiwania kompozytów jest to iż przetwórstwo PVDF powyżej temperatury 230^{o}C powoduje w dużym stopniu redukcję GO do grafenu. W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę uzyskanych włókien

Tabela.1. Charakterystyka włókien kompozytowych PVDF/GO

Symbol	Zawartość PVDF [%]	Zawartość GO [%]	Zawartość DMP [%]	Prędkość odbioru V_0 [m/min]
PVDF_01	79.5	0.5	20	400
PVDF_02				600
PVDF_03				800
PVDF_04				1000
PVDF_05	79.0	1.0	20	400
PVDF_06				600
PVDF_07				800
PVDF_08				1000
PVDF_09	78.0	2.0	20	400
PVDF_10				600
PVDF_11				800
PVDF_12				1000

Prezentowane rezultaty badań struktury nadcząsteczkowej włóken PVDF/GO dotyczą między innymi analizy zmian stopnia orientacji obszarów krystalicznych oraz

struktury lamelarnej matrycy polimerowej PVDF wynikających z różnego udziału GO we włóknach oraz odmiennych parametrów procesu formowania włókien (prędkości odbioru).

Poli(fluorek winylydenu) jest semikrystalicznym polimerem termoplastycznym zawierającym maksymalnie 50-70% fazy krystalicznej, który w zależności od konformacji łańcucha może występować w pięciu odmianach polimorficznych α, β, γ, δ i ε [6-9]. Najbardziej stabilna konformacja łańcucha prowadzi do powstania fazy α, która w przypadku analizowanych układów kompozytowych jest charakterystyczną dla polimeru matrycy. Analiza WAXS stopnia orientacji struktury krystalicznej PVDF jest oparta na określeniu funkcji orientacji Hermana *f* na podstawie azymutalnego rozkładu intensywności pików dyfrakcyjnych (100) i (020) charakterystycznych dla fazy α polimeru [4]. Badania rozkładu orientacji lamel krystalicznych PVDF przeprowadzono w analogiczny sposób na podstawie azymutalnych rozkładów intensywności rozpraszania SAXS włókien.

Literatura

[1] H. Kim, S. Kobayashi, M. A. AbdurRahim., M. .J Zhang, A. Khusainova, M. A. Hillmyer, et al. *Polymer* **52**, (2011) 1837–46.
[2] G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou et al. *J. Phys. Chem*. **112** (C 2008) 8192–5.
[3] X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang.; *Adv. Mater* **20** (2008) 4490–3.
[4] P.H Hermans., P Platzek., *Kolloid L.*, **89 (**1939) 349.

B-91

MODELOWANIE RENTGENOWSKICH KRZYWYCH MAŁOKĄTOWYCH (SAXS) W PROCESIE NIEIZOTERMICZNEJ KRYSTALIZACJI POLIMERÓW

Stanisław Rabiej, Małgorzata Rabiej i Katarzyna Adamczyk-Tomiak

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

Metoda małokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (SAXS) jest jednym z najważniejszych narzędzi badawczych w fizyce polimerów. Jest ona źródłem cennych informacji o strukturze wewnętrznej badanych materiałów. Z punktu widzenia tej metody, polimer może być traktowany jako izotropowy układ stosów lamelarnych, zbudowanych z naprzemiennie ułożonych lamel krystalicznych i warstw amorficznych. Poszukiwane parametry stosów lamelarnych mogą być wyznaczane dwoma sposobami. Pierwszy polega na wyznaczeniu tych parametrów na podstawie jednowymiarowej funkcji korelacyjnej, będącej odwrotną transformatą Fouriera krzywej rozpraszania I(s). W drugim przypadku konstruuje się krzywą teoretyczną odpowiadającą założonemu modelowi struktury i dopasowuje się ją metodą najmniejszych kwadratów do krzywej eksperymentalnej.

Najprostszy model struktury, opracowany przez Hermansa [1], zakłada, że stosy są statystycznie jednakowe, a średnie wartości parametrów (wielki okres, grubość lamel krystalicznych i warstw amorficznych) wszystkich stosów są takie same. Model ten ma jednak bardzo ograniczone zastosowanie, bo jak wykazano w tej oraz w poprzedniej pracy [2], jest zbyt uproszczony w odniesieniu do polimerów krystalizowanych nieizotermicznie, w których stosy różnią się od siebie. Bardziej złożone modele zakładają, że struktura stosów jest zróżnicowana i różnią się one stopniem krystaliczności.

W tej pracy zastosowano model Sumowania Intensywności zaproponowany przez Blundella [3]. Model ten przedstawia natężenie promieniowania rozproszonego przez polimer jako sumę natężeń pochodzących od poszczególnych stosów:

$$I_1(s) = \int_0^1 I_1(s,\varphi) \cdot P(\varphi) d\varphi$$

gdzie P(φ) jest znormalizowaną do jedności funkcją rozkładu stopnia krystaliczności w stosach.

Badania zostały przeprowadzone dla kopolimeru etylen-1-okten zawierającego 5,2 % mol. 1-oktenu, krystalizowanego w trakcie chłodzenia ze stopu, z szybkością 10ºC/min. Krzywe SAXS były rejestrowane co 2 ºC, w przedziale temperatur 89,5ºC-25,5ºC.

Przeprowadzone obliczenia wykazały, że poza najwyższymi temperaturami (powyżej 80 ºC) niemożliwe jest uzyskanie dobrego dopasowania krzywych teoretycznych, opartych na modelu Hermansa, do krzywych eksperymentalnych. Trochę lepsze rezultaty daje zastosowanie modelu Sumowania Intensywności, przy założeniu, że rozkładu stopnia krystaliczności P(φ) jest opisany funkcją Gaussa. Wykazano, że najlepszą jakość dopasowania uzyskuje się stosując model Sumowania Intensywności

z prawoskośnie asymetryczną funkcją P(φ). Funkcja ta została skonstruowana jako kombinacja dwóch połowicznych funkcji Gaussa, które różnią się odchyleniem standardowym po prawej i lewej stronie. Stosunek *n* wartości odchyleń standardowych po obu stronach funkcji P(φ) - tzw. współczynnik asymetrii, był optymalizowany, podobnie jak pozostałe parametry krzywej teoretycznej, w procedurze dopasowania krzywych.

Wykazano, że parametry stosów wyznaczone metodą modelowania, z zastosowaniem tej funkcji, zgadzają się bardzo dobrze z wynikami otrzymanymi na podstawie jednowymiarowej funkcji korelacyjnej.

Uzyskane wyniki potwierdziły słuszność zaproponowanego modelu, w odniesieniu do polimeru krystalizowanego nieizotermicznie, dowodząc jednocześnie, że jego struktura jest niejednorodna. W miarę obniżania się temperatury funkcja P(φ) staje się coraz szersza, a jej współczynnik skośności utrzymujący się początkowo na stałym poziomie, przy temperaturach niższych od 60 ºC zaczyna maleć, co świadczy o tym, że polimer staje się coraz bardziej niejednorodny oraz że zmniejsza się asymetria rozkładu stopnia krystaliczności. Zastosowana metoda ma tą przewagę nad metodą wykorzystująca jednowymiarową funkcję korelacyjną, że pozwala nie tylko na wyznaczenie średnich parametrów struktury stosów, ale także na poznanie rozkładu stopnia krystaliczności w stosach i śledzenie jego zmian, wraz ze zmianą temperatury. Przebieg procesu krystalizacji polimerów pozostawia jednak nadal wiele pytań. Otwiera to przestrzeń dla kolejnych badań, które, mogą dać bardzo ciekawe rezultaty.

Literatura

[1] Hermans, J. J., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 1944, **63**, 211–218.
[2] Rabiej, S. & Rabiej, M. *J.Appl.Cryst.* 2007, **40,** 1-4, 605-608, DOI:10.1107/S0021889806056007.
[3] Blundell, D.J. *Polymer* 1978 **19**, 1258-1266, http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(78)90302-6.

B-92

STUDIES ON THE STRUCTURE OF COMPOSITES BASED ON OXIDE SYSTEMS

L. Górski

National Centre for Nuclear Research, 05-400 Otwock-Świerk

Several polycrystalline composites based mainly on Al_2O_3 and ZrO_2 were studied. These composites existing in the form of powders obtained mainly by sol-gel methods and coatings deposited by plasma spraying are applied in nuclear medicine and engineering.

Composites structure and possible phase transitions due to thermal treatment and coatings depositions are studied by X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopy. The microstructure of composites in micro and nano scale is studied by scanning, transmission and scanning probe electron microscopy.

Coatings containing hydroxyapatite and ceramic oxides are used in biotechnology. Partial amorphisation, grain size decrease to nanometric size and specific coatings microstructure with local fluctuations of chemical and phase composition are occurred. These effects are mainly caused by the conditions of plasma spray process [1].

The stabilization of cubic and tetragonal ZrO_2 phases by other oxides forming stable solid solution are already known. But in our experiments the effects of above stabilization by the presence of oxides being separated crystalline phases are observed [2, 3]. It gives some broadening of our knowledge about complex polymorphism and phase transitions in ZrO_2.

Coatings microstructure studied by scanning and transmission electron microscopy is rather complex. Several alternate layers: amorphous, nanocrystalline and polycrystalline of equiaxial and columnar shape are shown. These layers differ slightly from each other in chemical and phase composition [2]. The microstructure in nanometric range is studied by scanning probe microscope. The crystallites of different sizes may be observed. Some fine crystallites (diameter about 20-30 nm) are visible between larger blocks separated sometimes by cracks and pits [4].

Further studies on above problems are still in progress.

References

[1] L. Górski, J. Hanuza, M. Mączka, M. Ptak, B. Sartowska, Studies on the Structure on Hydroxyapatites and Related Compounds, in press.

[2] L. Górski, A. Pawłowski, X-ray Diffraction and Electron Microscopy studies on the Structure of Thermal Barrier Coatings, Ac. Phys. Pol., 2012, vol. 122, 1111-1115.

[3] L. Górski, E. Iller, M. Konior, Thermal Stability and Phase Transitions in WO_3- ZrO_2 and WO_3-TiO_2 Composites, Innovations in Corosion and Mat. Sci., 2015 vol. 5, No. 1

[4] I. Cieślik, L. Górski, M. Woźniak, Electron and Scanning Probe Microscopy Characterisation of Nanostructured Coatings, in Comprehensive Guide for Nanocoatings Technology, vol. 2, 2015, in print

B-93

STUDIES DIFFRACTOMETRY COATING OF Al-Si

B. Kucharska, J. Kowalczyk

Institute of Materials Engineering, Faculty of Production Engineering and Materials Technology, Technical University of Częstochowa, Poland

Modern methods of modification of the properties and protection of material surface, which embrace gaseous phase physical deposition (PVD) methods, arouse the interest of many branches of industry, as well as of medicine. By virtue of their fine-grained structure, metallic coatings fabricated by these methods have superior mechanical properties and corrosion resistance compared to alloys made by traditional technologies.

The paper presents a study of the electrical properties and structure of Al-Si coating. The coatings were made by PVD method. Targets of hypo-, peri- and hyper-eutectic composition alloys, respectively, were sputtered in the magnetron process.
The stability of the Al-Si coatings under elevated temperature conditions induced by the flow of electric current through the coatings was examined. The coatings constituted a resistance element in the direct current circuit, and the coating temperature was established by increasing the power of the current flowing through the coating. The experiment was continued until a macroscopically visible multilayer failure was reached. Based on the current-voltage parameters, the coatings electrical resistance and conductivity was determined at specified temperatures.

Effects of electrical current flow on the coating structure were performed by using optical, scanning and atomic force microscopes, as well as by x-ray diffracto-meter.

References

[1] B.Wendler, Functional coatings by PVD and CVD methods, Publishing House of the Institute for Sustainable Technologies - National Research Institute, Radom 2011
[2] B.Kucharska, Powłoki PVD ze stali chromowo-niklowej modyfikowane dodatkami Al, Ir, Re i Ru, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa (2011)
[3] A. Forn, J. A. Picas, M.J. Simón, Mechanical and tribological properties of Al–Si–Mo plasma-sprayed coatings, Journal of Materials Processing Technology 143–144 (2003) 52–57
[4] A.Raveh, I.Zukerman, R.Shneck, R.Avni, I.Fried, Thermal stability of nanostructured superhard coatings: A review, Surface and Coatings Technology 201 (2007) 6136–6142
[5] Y.G.Zhao, W. Li, X.L. Mei, Q.D. Qin, S.W. Hu, Effect of Al–Si coating fusing time on the oxidation, resistance of Ti–6Al–4V alloy, Materials Science and Engineering A 460–461 (2007) 579–586
[6] R.A.Andrievski, Review Stability of nanostructured materials, Journal of Materials Science 38 (2003) 1367–1375
[7] M.Lisowski, Pomiary rezystywności i przenikalności elektrycznej dielektryków stałych, the Publishing House of the Wroclaw University of Technology, Wroclaw 2004
[8] B.D.Cullity B.D., Elements of X–Ray Diffraction, Addison–Wensley Publishing Company, Massachusets 1956
[9] M.Spalik, B.Kucharska, E.Kulej, J.Wilk, Resistance properties of heat-resisting steel-based PVD coatings, Inżynieria Materiałowa nr 2 (198) (2014)
[10] B.Kucharska, M.Spalik, The effect of Al and Si additions on the resistance properties of magnetron-deposited FeCrNi coatings, Solid State Phenomena, vol. Advances in Manufacturing Engineering (2014), 137

B-94

X-RAY ANALYSIS OF DIFFERENT POLYMORPHS USING HIGH-PRESSURE CRYSTALLOGRAPHY

Szymon Sutuła[1], Roman Gajda[2], Krzysztof Woźniak[2]

[1] *Department of Physics, University of Warsaw, Poland*
[2] *Department of Chemistry, University of Warsaw, Poland*
szymon.sutula@gmail.com

Polymorphism is the ability of solid state of matter to create different crystal structures (also amorphous state) depending on the external conditions. Although substances at normal conditions exist mostly in their stable form, it is possible to examine their behaviour by changing, for example, the pressure and temperature.

Using standard Diamond Anvil Cell (DAC) very high pressures can be obtained, even exceeding 15 GPa. The ability of DAC to create tiny homogenous environment for an examined substance results in requiring very small quantities of studied compound. This makes DAC an ideal tool for experiments. However, using DAC decreases the number of reflections that can be measured as a consequence of reducing angular access to the sample.

In typical DAC (shown in Fig. 1), sample and a chip of ruby are put inside a small hole in a gasket made of alloy of hard metals and compressed by two diamond culets [1]. Diamonds are pushed towards by screws that control the stability of pressure.

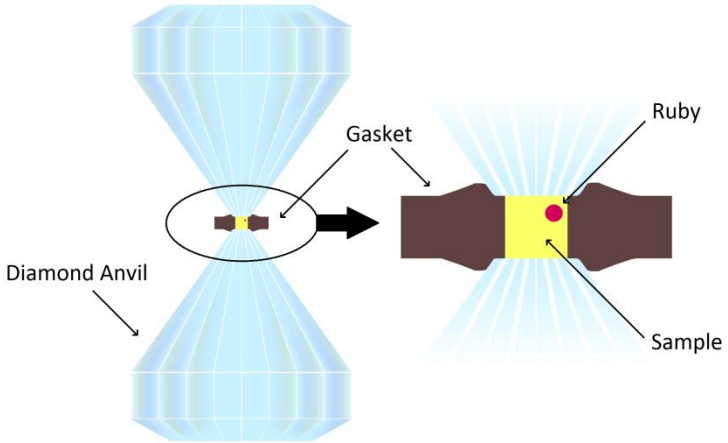


Fig. 1. Construction scheme of DAC

Procedure of preparing DAC involves using a fluorescent pressure sensor, usually a ruby chip. Illuminated by a laser, ruby fluoresces giving two R-line peaks and their shift depends on the pressure inside the cell [2, 3].

Two methods can be used while loading DAC. If the initial substance is in the solid state, it is important to fill the hole in the gasket with hydrostatic fluid to ensure that forces propagate isotropically. However, if a sample is a liquid at normal conditions, it is essential to melt the polycrystalline mass that appears after the compression and slowly grow a monocrystal with as few dislocations as possible. Placing the sample between polarizer and analizer gives a great insight into

homogeneity of the crystals and allows for notification if any unwanted twinning occurs.

Most often, anodes in diffractometers are made of molybdenium or copper, which have the wavelength of emission lines Kα 0,71 Å and 1,54 Å, respectively. However, using shorter wavelength enables to spot more reflections in the reciprocal space and closer crystal planes may be measured, according to the Bragg equation. Silver has the wavelenght of Kα 0,56 Å, which makes this metal significant for constructing the anodes in X-ray tubes to study diffraction of monocrystals inside DAC.

Aside from analyzing the crystal structure, one of the goals of the high-pressure crystallography is looking for high-pressure polymorphs of low-temperature crystal structures and obtaining single crystals of compounds which are difficult to crystallize at ambient conditions. Substances which I analyze are simple organic compounds, mostly benzene substituted in different positions with methyl, hydroxyl group and halogens. These compounds are liquid at normal conditions, but their melting point is slightly lower than room temperature. Although some chemicals I examine in DAC exhibit clear phase transition, the other form amorphous phase with no long-range order. I will show a few examples of such studies.

References

[1] M. McMahon, High-Pressure Crystallography, Top Curr Chem **315**, 69-110 (2012).
[2] A. Chijioke, W. Nellis, A. Soldatov, I. Silvera, The ruby pressure standard to 150 GPa, J. Appl. Phys. **98** (2005).
[3] H. Yamaoka et al., Ruby pressure scale in a low-temperature diamond anvil cell, J. Appl. Phys. **112** (2012).

B-95

STUDY OF β-D-MANNOSE AT HIGH PRESSURE

Ewa Patyk, Anna Jenczak i Andrzej Katrusiak

Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry,
Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-649 Poznań

Mannose, an epimer of glucose, is commonly used in pharmaceutical industry. Its unique orientation of hydroxyl groups makes it immune to human metabolism. As a result it ends up in urinary track where is competitively bound by *Escherichia coli* leading to its removal.[1] Function and application of mannose is connected to its ability to create many intermolecular interactions. It was previously reported for (+)-sucrose [2] and *α*-D-glucose [3] that high-pressure can significantly influence preferences of their H-bonging pattern. Similar effect is observed for *β*-D-mannose crystals.[4]

In order to generate high-pressure conditions Merrill-Bassett diamond-anvil cell (DAC)[5] was used. *β*-D-Mannose single crystals inside the DAC were measured with 4-circle diffractometer in 0.48-2.85 GPa pressure range.

β-D-Mannose undergoes an phase transition at 1.95(2) GPa. It is evidenced by the significant change in the crystal shape (Figure 1) reflecting modification of unit-cell parameters. *β*-D-Mannose crystals preserve their orthorhombic symmetry, space group $P2_12_12_1$ (Z'=1) despite compression-induced molecular rearrangement. All those changes lead to transformations of intermolecular interactions.

Though *β*-D-mannose, undergoes phase transition at pressure relatively low in comparison to (+)-sucrose and *α*-D-glucose,[2,3] the general nature of its transformations is in some respects similar to theirs.

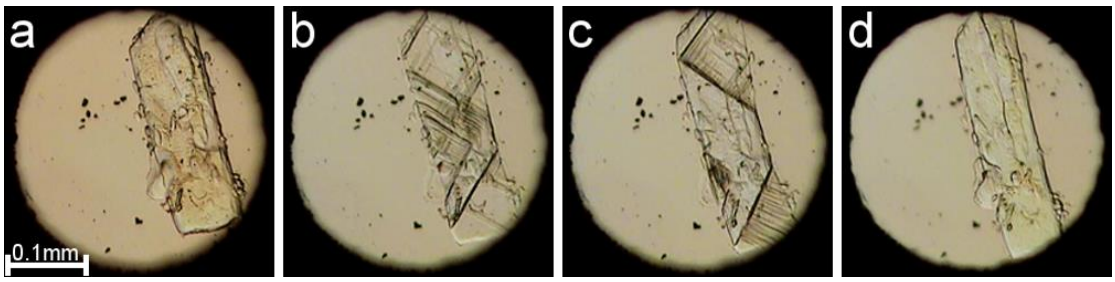


Fig. 1 β-D-Mannose crystal: Phase I (a); undergoing the transition (b-c), Phase II (d).

References

[1] S. Vanwetswinkel, A.N. Volkov, Y.G.J. Sterckx, A. Garcia-Pino, L. Buts, W.F. Vranken, J. Bouckaert, R. Roy, L. Wyns, N.A.J Van Nuland, *J. Med. Chem.* **57** (2014) 1416.
[2] E. Patyk, J. Skumiel, M. Podsiadlo, A. Katrusiak, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **51** (2012) 2146.
[3] E. Patyk, A. Katrusiak, *Chem. Sci.* **6** (2015) 1991.
[4] E. Patyk, A. Jenczak, A. Katrusiak *Colossal collapse of H-bonding framework in β-D-mannose-in preparation*
[5] L. Merrill, W.A. Bassett, *Rev. Sci. Instrum.* **45** (1974) 290.

B-96

REVERSIBLE PHASE TRANSITIONS IN CHEVKINITE GROUP

Marcin Stachowicz[1,2], Krzysztof Woźniak[2], Bogusław Bagiński[3], Ray Macdonald[3]

[1]College of Inter-Faculty Individual Studies in Mathematics and Natural Sciences (MISMaP), Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warsaw, Poland
[2]Biological and Chemical Research Centre, Chemistry Department, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warsaw, Poland
[3]Institute of Geochemistry, Mineralogy and Petrology, University of Warsaw, 02-089, al. Żwirki i Wigury 93, Warsaw, Poland

The chevkinite group of minerals (chevkinites and perrierites) are increasingly being recognized as accessory phases in a wide range of igneous and metamorphic rocks. The general formula for the most common members of the group, is $A_4BC_2D_2O_8(Si_2O_7)_2$, where the most common cations in each site are A = Ca^{2+}, REE^{3+} (Rare Earth Elements), Sr^{2+}, Th^{4+}; B – Fe^{2+}, C = Fe^{2+}, Fe^{3+},Ti^{4+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, and D = Ti^{4+}.

A rational allocation of ions to particular sites in the perrierite and chevkinite crystal structures was proposed. Our approach is based on the use of mean ionic radii, together with site scattering factors and polyhedral volumes. An experimental verification of Ce, Fe and Ti oxidation states by photoelectron spectroscopy was introduced. Additionally, the final structures were checked using Charge Distribution model [1]. The advantages of this method are that it allows for calculations of coordination number or bond weights for solid solutions or a presence of distortion of the first coordination spheres.

An influence of temperature and pressure on the crystal structures of different minerals from the group was analyzed. A phase transition brought by annealing for 24h at 750°C in argon atmosphere was observed (from *C*2/*m* to $P2_1/a$). High pressure experiments were carried out on single crystal X-ray diffractometer equipped with Merill-Bessett diamond anvil cell and revealed a reversed change in the structure (from $P2_1/a$ to *C*2/*m*).

Literature

[1] Nespolo, M., Ferraris, G., Ivaldi, G., and Hoppe, R. (2001) Charge distribution as a tool to investigate structural details. II. Extension to hydrogen bonds, distorted and hetero-ligand polyhedra. Acta Crystallographica. Section B, Structural Science, 57, 652–664

WARSZTATY
POLSKIEGO TOWARZYSTWA
KRYSTALOGRAFICZNEGO

PCS WORKSHOP

W

RIGAKU OXFORD DIFFRACTION & POLISH CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY CRYSALIS^{PRO} WORKSHOP

Speakers: Dr Mathias Meyer and Przemysław Stec (Rigaku Oxford Diffraction, Wrocław) with the collaboration of Grzegorz Próchniak, Marcin Grzeszczyk and Tadeusz Skarżyński.

Scope: The workshop is intended for scientist familiar with X-ray diffraction. A strong focus of the workshop will be how to use the CrysAlis^{Pro} software with Rigaku Oxford Diffraction instruments and how to get 'optimal' data from a set of frames.

10:00 – 11:30	**Introduction to CrysAlis^{Pro} I**
	Layout of CrysAlisPro
	Experiment workflow
	Unit cell finding
	Data reduction
11:30 – 12:00	**Coffee break**
12:00 – 13:30	**Introduction to CrysAlis^{Pro} II**
	Corrections: Empirical and numeric corrections
	Twin/Multi-crystal
	Work group tools: Users/email
13:30 – 15:00	**Lunch break**
15:00 – 16:30	**Advanced subjects with CrysAlis^{Pro} I**
	Data collection strategy
	Data finalization – How to optimal data from data reduction/finalization?
	Unit cell data bases: General CSD and local data bases.
	AutoChem and StructureExplorer; external programs
16:30 – 17:00	**Coffee break**
17:00 – 18:30	**Advanced subjects with CrysAlis^{Pro} II**
	External formats
	Powder experiments with a SXRD diffractometer
	Incommensurate structures

Spis uczestników i autorów prac
List of participants and authors

Czcionka pochyłą oznaczono współautorów nieobecnych na konferencji

Katarzyna	**Adamczyk-Tomiak**	Bielsko-Biała	B-91
Vladymir	***Amirkhanov***	*Kijów*	*A-59, B-27*
Weronika	**Andrzejewska**	Poznań	A-9
Bartłomiej	***Andrzejewski***	*Poznań*	*B-77*
Michał	**Andrzejewski**	Poznań	A-19, A-20, A-32, A-84
Bohdan	***Ardan***	*Lviv*	*B-63*
Katarzyna	***Badowska-Rosłonek***	*Warszawa*	*B-11*
Bogusław	***Bagiński***	*Warszawa*	*B-96*
Grzegorz	***Banach***	*Wrocław*	*R-16*
Katarzyna	***Banaszak***	*Poznań*	*R-6*
Barbara	**Bankiewicz**	Białystok	B-21
Grażyna	***Bator***	*Wrocław*	*B-44*
Marcin	**Bączek**	Bielsko-Biała	B-90
Julia	**Bąkowicz**	Wrocław	R-3, B-31
Barbara	***Becker***	*Gdańsk*	*A-92, B-68*
Jens	***Beckmann***	*Bremen*	*B-69*
Marta	***Bednarz***	*Kraków*	*B-71*
Johanes	***Bender***	*Stuttgart*	*B-62*
Michał	**Białek**	Wrocław	B-40
Agata	**Białońska**	Wrocław	A-31, B-36, B-40
F. Matthias	***Bickelhaupt***	*Amsterdam*	*R-10*
Anna	***Bielenica***	*Warszawa*	*A-49*
Joanna	***Błaszczyk***	*Łódź*	*B-47*
Katarzyna	***Błaszczyk***	*Łódź*	*A-42*
Roland	***Boese***	*Warszawa*	*B-15, B-32, B-33*
Włodzimierz	***Bogdanowicz***	*Chorzów*	*A-94, B-83*
B.	***Bojanowski***	*Szczecin*	*B-81*
Sławomir	**Bojarowski**	Warszawa	A-65
Joanna	**Bojarska**	Łódź	A-26, A-27, A-87, B-3, B-4, B-5, B-22
Piotr	***Bonarek***	*Krakow*	*A-1*
Adrianna	***Borowiec***	*Kraków*	*A-74*
Barbara	**Bożek**	Kraków	B-72
Robert	***Bronisz***	*Wrocław*	*A-69, A-70*
Bogumił	***Brycki***	*Poznań*	*B-52*
Iwona	**Bryndal**	Wrocław	B-34
Krzysztof	**Brzeziński**	Białystok	B-10

Ewa	***Brzozowska***	*Wrocław*	*B-1*
Urszula	**Budniak**	Warszawa	B-55
Elżbieta	***Budzisz***	*Łódź*	*B-29, B-30*
Ireneusz	**Bugański**	Kraków	B-88
Anna	**Bujacz**	Łódź	R-7, A-7, A-8
Grzegorz	**Bujacz**	Łódź	A-4, A-5
Maciej	**Bujak**	Opole	B-61
Zbigniew B.	***Bukowski***	*Wrocław*	*B-84*
Małgorzata	**Cabaj**	Warszawa	A-55
S.	***Carlson***	*Lund*	*B-81*
Y.	***Cerenius***	*Lund*	*B-81*
Elżbieta	***Chełmecka***	*Sosnowiec*	*B-16, B-17*
Lilianna	**Chęcińska**	Łódź	A-42, B-46, B-47, B-69
Sylwia	**Chmielewska**	Poznań	A-21, A-22, A-80
Urszula	**Chodorska**	Wrocław	B-36
Maciej	**Chodyń**	Kraków	B-87
Jarosław	**Chojnacki**	Gdańsk	A-38, A-92, B-68
Arkadiusz	***Chruściel***	*Kędzierzyn-Koźle*	*B-65*
Janusz	***Chruściel***	*Siedlce*	*B-43*
Anna	**Ciborska**	Gdańsk	A-37
Magdalena	***Ciechańska***	*Łódź*	*B-46*
Jerzy	***Cieplik***	*Wrocław*	*B-34*
Agnieszka	***Ciesielska***	*Warszawa*	*B-11*
Arkadiusz	***Ciesielski***	*Warszawa*	*A-16*
Radosław	***Ciesielski***	*Łódź*	*B-5*
Zbigniew	**Ciunik**	Wrocław	A-29, A-30
Michał	**Cyrański**	Warszawa	A-16, B-15, B-32, B-33
Agnieszka	**Czapik**	Poznań	A-95
Zbigniew	***Czapla***	*Opole*	*A-67*
Monika	**Czarnecka**	Wrocław	B-2
Karolina	**Czerwińska**	Warszawa	A-62
Olaf	***Czupiński***	*Wrocław*	*A-67*
Agnieszka	***Czyżykowska***	*Łódź*	*A-34*
Marek	**Daszkiewicz**	Wrocław	B-64
Zdzisław	***Daszkiewicz***	*Opole*	*B-9, B-13*
Mirosława	***Dauter***	*Argonne*	*B-1*
Zbigniew	***Dauter***	*Argonne*	*R-6, B-1*
H.	***Dąbkowska***	*Hamilton*	*B-81*
Agnieszka	**Dąbrowska**	Gdańsk	A-38
Oleg	***Demchuk***	*Lublin*	*A-33*
Aleksandra	**Deptuch**	Kraków	B-43
Justyna	**Dobosz**	Wrocław	B-75
Michał	**Dobrowolski**	Warszawa	A-16
Łukasz	***Dobrzycki***	*Warszawa*	*B-15, B-32, B-33*
Anna	***Dołęga***	*Gdańsk*	*A-37, A-39, A-40, B-62*
Małgorzata	**Domagała**	Łódź	R-23, A-24, A-63
Sławomir	**Domagała**	Warszawa	R-19, B-8, B-14

Paulina M.	***Dominiak***	*Warszawa*	*R-17, R-19, R-25, A-55, A-61, A-65, B-55*
Justyna	**Dominikowska**	Łódź	R-10
Maciej	***Dranka***	*Warszawa*	*R-20*
Marek	***Duczmal***	*Wrocław*	*B-6*
Izabela	**Dybała**	Lublin	A-46
Agnieszka	**Dylong**	Wrocław	B-28, B-38
Elżbieta	***Dynowska***	*Warszawa*	*B-65*
Kamil	***Dziubek***	*Poznań*	*R-20*
Błażej	**Dziuk**	Opole	B-12, B-13
Krzysztof	**Ejsmont**	Opole	B-9, B-12, B-13
Tykarska	***Ewa***	*Poznań*	*B-48*
Piotr	**Fabrykiewicz**	Warszawa	B-76
Celia	***Fonseca Guerra***	*Amsterdam*	*R-10*
Katarzyna	**Franczok**	Opole	B-12
Dawid	***Frąckowiak***	*Poznań*	*B-51*
Wolfgang	***Frey***	*Stuttgart*	*B-62*
Andrzej	***Fruziński***	*Łódź*	*B-3, B-4*
Ryszard	***Fryczkowski***	*Bielsko-Biała*	*B-90*
Renata	***Gadzała-Kopciuch***	*Toruń*	*A-18*
Katarzyna	**Gajda**	Opole	B-9
Roman	**Gajda**	Warszawa	B-94
Irina	***Galuskina***	*Sosnowiec*	*A-97*
Józef	**Garbarczyk**	Poznań	A-21, A-22, A-79, A-80
Paula	***Gawryszewska***	*Wrocław*	*A-59, B-27*
Anna	**Gągor**	Wrocław	A-77, B-6
Tadeusz	**Glenc**	Pszów	R-12
Andrzej	***Gładysiak***	*Poznań*	*R-20*
Marek L.	**Główka**	Łódź	A-43, A-58, B-22, B-25
Katarzyna	***Gobis***	*Gdańsk*	*A-58, B-22, B-25*
Waldemar	***Goldeman***	*Wrocław*	*B-38*
Laura	**Gonzalez Valdes**	Wrocław	B-73
Anabel	**Gonzalez-Guillen**	Kraków	A-73, B-70
Marta	***Gorczowska***	*Bielsko-Biała*	*B-90*
Andras	***Gorzsas***	*Ume*	*B-6*
Tomasz	***Gośliński***	*Poznań*	*B-45*
Mateusz	***Gotkowski***	*Kraków*	*A-1*
Łukasz	***Górecki***	*Wrocław*	*B-42*
Ludwik	**Górski**	Otwock-Świerk	B-92
Simon	***Grabowsky***	*Brema Niemcy*	*R-25*
Marlena	**Gryl**	Kraków	B-37, B-78

Marcin	**Grzeszczyk**	Wrocław	W
Justyna	***Grzybowska***	*Kraków*	*A-3*
Benoit	***Guillot***	*Nancy*	*A-57*
Lubomir	***Gulay***	*Lutsk*	*B-64*
Piotr	**Guńka**	Warszawa	R-20
Wojciech	***Gurdziel***	*Chorzów*	*B-83*
Monika	**Gwoździk**	Częstochowa	A-85, B-85, B-86
Andrzej	***Gzella***	*Poznań*	*A-22*
Barbara	***Hachuła***	*Katowice*	*A-51, A-52*
Jadwiga	***Handzlik***	*Kraków*	*B-20*
Michael	***Hanfland***	*Grenoble*	*R-20*
Jerzy	***Hanuza***	*Wrocław*	*B-34*
Thomas	**Hartmann**	Darmstadt	R-15
Delia A.	***Haynes***	*Stellenbosch*	*B-8*
Andrzej	***Hilczer***	*Poznań*	*B-77*
Bożena	***Hilczer***	*Poznań*	*A-15*
Yuriy	**Horak**	Lviv	B-54
Sylwia	***Hull***	*Wrocław*	*B-79*
Daniel	**Hybiak**	Poznań	A-79, A-80
Maria	**Ilczyszyn**	Wrocław	B-7
Adam	***Ingram***	*Opole*	*A-67*
Krystyna	**Jablonska**	Warszawa	B-65
Agnieszka	**Jabłońska**	Gdańsk	B-62
Mateusz	**Jabłoński**	Kraków	B-53
Mirosław	***Jabłoński***	*Toruń*	*R-9*
Ryszard	***Jakubas***	*Wrocław*	*A-77*
Jan	**Janczak**	Wrocław	R-18, A-12, B-35, B-41, B-59, B-60
Tomasz	***Janecki***	*Łódź*	*B-39*
Katarzyna	***Jarzembska***	*Warszawa*	*B-50*
Mariusz	**Jaskólski**	Poznań	R-1
Teresa	**Jaworska-Gołąb**	Kraków	B-43
Dylan	***Jayatilaka***	*Perth*	*R-25*
Anna	**Jenczak**	Poznań	B-95
Izabela	**Jendrzejewska**	Katowice	R-26
Lucjan	**Jerzykiewicz**	Wrocław	B-2
Andrzej	***Jóźwiak***	*Łódź*	*B-46*
Kinga	***Kaczor***	*Kraków*	*A-1*
Przemysław	***Kalicki***	*Warszawa*	*A-56, B-26*
Justyna	***Kalinowska-Tłuścik***	*Kraków*	*B-53*
Sylwia	**Kałużyńska**	Łódź	A-58
Anna	***Kamińska***	*Warszawa*	*A-72*
Radosław	***Kamiński***	*Warszawa*	*B-50*
Agnieszka	***Kania***	*Kraków*	*B-18*
Zbigniew	**Karczmarzyk**	Siedlce	A-53, A-56, B-24, B-26
Marek	**Karpiński**	Wrocław	B-79
Kinga	***Kasperkiewicz***	*Łódź*	*B-30*

Maria	***Kasprzak***	*Łódź*	*A-42*
Ewa	**Kasprzycka**	Wrocław	A-59
Zbigniew	**Kaszkur**	Warszawa	R-2
Zofia	***Kaszowska***	*Kraków*	*B-71*
Andrzej	***Katrusiak***	*Poznań*	*R-20, A-19, A-20, A-23, A-28, A-32, A-66, A-81, A-83, A-84, B-95*
Katarzyna	***Kazimierczuk***	*Gdańsk*	*A-37, A-39, A-40*
Marek	***Kaźmierczak***	*Łódź*	*B-5*
Michał	**Kaźmierczak**	Poznań	A-83
Leszek	***Kępiński***	*Wrocław*	*B-74*
Adam	***Kędziora***	*Łódź*	*B-5*
Krzysztof	**Kiełbus**	Wrocław	B-35
Agnieszka	**Kiliszek**	Poznań	R-6
Vasyl	**Kinzhybalo**	Wrocław	A-75, B-7, B-54, B-63, B-77
Justyna	**Klimas**	Częstochowa	A-93
Anna	***Kmak***	*Kraków*	*A-78*
Cezary	**Kobyłecki**	Wrocław	B-38
Andrzej	**Kochel**	Wrocław	B-58
Tomasz	***Koczorowski***	*Poznań*	*B-45*
Dorota	**Komornicka**	Wrocław	R-4
Dominika	***Koniarek***	*Poznań*	*B-48*
Sebastian	**Koniarz**	Wrocław	A-31
Krzysztof	**Konieczny**	Wrocław	R-3, B-31
Katarzyna	***Kopka***	*Opole*	*B-9*
Krzysztof	***Kość***	*Warszawa*	*B-8*
Jolanta	**Kowalczyk**	Częstochowa	B-93
Katarzyna	**Kowalska**	Wrocław	B-77
Kornelia	**Kowalska**	Gdańsk	A-10, B-56, B-57
Anna	**Kowara**	Łódź	B-39
Maciej	***Kozak***	*Poznań*	*A-9*
Anna	**Kozakiewicz**	Toruń	A-17
Marcin	**Kozieł**	Kraków	B-78
Anna E.	**Kozioł**	Lublin	A-13, A-48, A-49
Anna	**Krawczuk**	Kraków	B-89
Jacek	**Krawczyk**	Chorzów	A-94, B-83
Marta	**Krawczyk**	Wrocław	A-68
Monika	**Krawczyk**	Wrocław	A-67, A-68
Magdalena	***Kropidłowska***	*Poznań*	*A-66*
Izabela	***Król***	*Toruń*	*R-21*
Mirosława	***Królikowska***	*Gniezno*	*A-21*
Rafał	**Kruszyński**	Łódź	A-35, A-36
Marcin	***Krystek***	*Łódź*	*A-87*
Maria	**Książek**	Katowice	A-69, A-70
Ryszard	**Kubiak**	Wrocław	B-59, B-60
Maciej	**Kubicki**	Poznań	A-57, A-60, B-51, B-52
Marcin	**Kubsik**	Warszawa	B-14, B-50
Barbara	***Kucharska***	*Częstochowa*	*B-93*
Paweł	***Kuczera***	*Kraków*	*B-87*

Prashant	**Kumar**	Warszawa	R-17, A-65
Arkadiusz	***Kupczak***	*Kraków*	*B-66*
Michalina	**Kurnatowska**	Wrocław	A-96
Joachim	**Kusz**	Katowice	A-51, A-52, A-69, A-70
Jagoda	**Kwaśniewska**	Wrocław	B-6
Katarzyna	***Kwaśniewska***	*Toruń*	*A-18*
Anna	**Kwiecień**	Wrocław	A-30
Dominik	**Langer**	Poznań	B-48
Wiesław	**Lasocha**	Kraków	A-74
Lechosław	***Latos-Grażyński***	*Wrocław*	*B-40*
Krzysztof	***Lewiński***	*Kraków*	*A-1, A-2, A-3, A-6*
Krzysztof	***Liberek***	*Gdańsk*	*A-5*
Janusz	***Lipkowski***	*Warszawa*	*A-33*
Joanna	**Lipowska**	Kraków	A-6
Tadeusz	**Lis**	Wrocław	A-41, A-68, A-71, B-42, B-54, B-63
Joanna	**Loch**	Kraków	A-1, A-2, A-3, A-6
J.	***Lopez-Solano***	*Teneryfa*	*B-81*
Jadwiga	***Lorenc***	*Wrocław*	*B-34*
Katarzyna	**Luberda-Durnaś**	Kraków	A-73, B-70
Agnieszka	**Ludwiczak**	Toruń	A-18
Tamara	**Lukianova**	Wrocław	A-75
Roman Z.	***Lytvyn***	*Lwów*	*B-54*
Andrzej	***Łapiński***	*Poznań*	*A-14*
Wiesław	***Łasocha***	*Kraków*	*A-73, A-78, B-70, B-71, B-72, B-78*
Marta	***Łaszcz***	*Warszawa*	*B-11*
Paweł	**Ławniczak**	Poznań	A-15, B-49
Marlena	**Łukomska**	Łódź	R-8, R-9, A-44, A-45
Mateusz	**Łysień**	Wrocław	A-96
Ray	***Macdonald***	*Warszawa*	*B-96*
Izabela	***Madura***	*Warszawa*	*A-72*
Andrzej	***Majchrowski***	*Warszawa*	*R-4*
Anna	***Makal***	*Warszawa*	*A-50*
Dawid	***Malina***	*Kraków*	*B-80*
Maura	***Malińska***	*Warszawa*	*A-61*
Izabela	***Małecka***	*Poznań*	*B-52*
Magdalena	**Małecka**	Łódź	A-11, A-34, B-29, B-30
Grzegorz	***Małecki***	*Katowice*	*A-51, A-52*
Waldemar	**Maniukiewicz**	Łódź	A-26, A-27, A-87, B-3, B-4, B-5
Mariusz	***Marchewka***	*Wrocław*	*B-41*
Oleg	***Marchuk***	*Lutsk*	*B-64*
Jędrzej	**Marciniak**	Poznań	A-54
Bogdan	***Marciniec***	*Poznań*	*B-51*
Paulina	**Marek**	Warszawa	A-72
Karolina H.	***Markiewicz***	*Białystok*	*B-21*
Henryk	***Marona***	*Kraków*	*B-19*
Monika	***Marzec***	*Kraków*	*B-43*
Piotr	**Maślewski**	Gdańsk	A-40

Ewa	***Matczak-Jon***	*Wrocław*	*A-41, B-38*
Ilona	**Materek**	Lublin	A-48, A-49
Barbara			
Ida	**Mazerant**	Łódź	A-58, B-25
Khrystyna	***Melnychuk***	*Lutsk*	*B-64*
Oksana	**Mendiuk**	Wrocław	B-74
Mathias	**Meyer**	Wrocław	R-12, W
Agnieszka	**Mielcarek**	Gdańsk	A-39
Paweł	***Mierczyński***	*Łódź*	*B-5*
Natalia	**Miniajluk**	Wrocław	A-90
Barbara	**Mirosław**	Lublin	A-33
Paweł	**Misiak**	Wrocław	R-16
Adam	***Mizera***	*Poznań*	*A-14*
Jakub	***Modranka***	*Łódź*	*B-39*
Mariusz	**Mojzych**	Siedlce	B-26
Maja	**Morawiak**	Warszawa	A-47, B-24
Marcin	**Moskwa**	Wrocław	B-44
A.	***Mujica***	*Teneryfa*	*B-81*
A.	***Munoz***	*Teneryfa*	*B-81*
Magdalena	***Murawska***	*Poznań*	*A-9*
Tadeusz	**Muzioł**	Toruń	R-21
Keigo	***Nagao***	*Haijima*	*B-43*
Aleksandra	***Narczyk***	*Warszawa*	*A-47*
Ryszard	**Nazarski**	Łódź	B-46, B-47
Adrianna	**Niemiec**	Wrocław	B-84
Wojciech	**Nitek**	Kraków	R-22, A-74, B-18, B-19, B-20
Zygmunt	***Nitkiewicz***	*Częstochowa*	*A-85*
Maria	***Nowak***	*Katowice*	*A-51, A-52*
Dorota	***Nowak-Woźny***	*Wrocław*	*B-73*
Kamila	***Nowicka***	*Poznań*	*A-14*
Mykola D.	***Obushak***	*Lwów*	*B-54*
Justyn	***Ochocki***	*Łódź*	*A-42*
Andrzej	**Okuniewski**	Gdańsk	A-92, B-68
Andrzej	**Olczak**	Łódź	R-5, A-43, A-58, B-22, B-25
Michał	**Opydo**	Częstochowa	A-86
Marta	**Orlikowska**	Łódź	A-5
Mirosława	***Ossowska-Chruściel***	*Siedlce*	*B-43*
Kinga	**Ostrowska**	Poznań	A-66, A-81
Marcin	**Oszajca**	Kraków	A-73, A-78, B-70, B-72
Marta	**Otręba**	Wrocław	B-42
Agata	**Owczarzak**	Poznań	A-60
Anita	**Owczarzak**	Poznań	A-57, A-60
Aneta	**Paluch**	Wrocław	B-36
Marcin	**Palusiak**	Łódź	R-8, R-9, R-10, R-23, A-34, A-42, A-44, A-45, A-63, A-64, B-29
Damian	**Pasiński**	Wrocław	B-67
Adam	***Pastuszko***	*Łódź*	*B-29*

Wojciech	**Paszkowicz**	Warszawa	B-81
Ewa	**Patyk**	Poznań	A-28, B-95
Karolina	***Pawlak***	*Łódź*	*B-29*
Katarzyna	**Pawlus**	Wrocław	B-41
Aleksandra	**Pazio**	Warszawa	A-55, A-61
Yen Hoang	**Pham**	Wrocław	B-27
Jacek	***Piechota***	*Warszawa*	*R-20*
Adam	***Pieczka***	*Kraków*	*B-80*
Zuzanna	***Pietralik***	*Poznań*	*A-9*
Adam	**Pietraszko**	Wrocław	R-4, A-14, A-15, A-75, B-49, B-77
Paweł	***Piszora***	*Poznań*	*B-81*
Monika	***Pitucha***	*Lublin*	*A-56, B-24*
Dorota	**Pogoda**	Wrocław	A-12, B-35
Katarzyna	**Pogorzelec-Glaser**	Poznań	A-14, A-15, B-49
Anna	**Polasz**	Katowice	A-51
Agnieszka	***Polit***	*Krakow*	*A-1*
Michał	**Ponczek**	Łódź	B-30
Uwe	**Preckwinkel**	Ettlingen	R-14
Grzegorz	**Próchniak**	Wrocław	W
Krystian	***Prusik***	*Katowice*	*A-97*
Kamila	**Pruszkowska**	Warszawa	B-33
Radosław	**Przeniosło**	Warszawa	B-76
Bartosz	**Przybył**	Wrocław	R-18
Grzegorz	**Pudłowski**	Warszawa	A-91
Anna	**Pyra**	Wrocław	B-1
Lucjan	***Pytlik***	*Kraków*	*B-66*
Mikołaj	**Pyziak**	Poznań	B-51, B-52
Małgorzata	***Rabiej***	*Bielsko-Biała*	*B-91*
Stanisław	***Rabiej***	*Bielsko-Biała*	*B-91*
Alicja	**Rafalska-Łasocha**	Kraków	A-74, B-71
Kacper	**Rajewski**	Poznań	A-32, A-84
Paulina	***Ratajczyk***	*Łódź*	*B-5*
Sean W.	***Robinson***	*RPA*	*B-8*
Tomasz	**Rojek**	Wrocław	A-41
Magdalena	***Rok***	*Wrocław*	*B-44*
Damian	**Rosiak**	Gdańsk	A-92, B-68
Aleksandra	**Rosolska**	Wrocław	R-16
Maria	**Rutkiewicz-Krotewicz**	Łódź	R-7
Agnieszka	**Rybarczyk-Pirek**	Łódź	R-8, R-9, A-34, A-44, A-45
Wojciech	**Rypniewski**	Poznań	R-1, R-6
Patryk	**Rzepiński**	Warszawa	B-15

Fabiola	**Sanjuan-Szklarz**	Warszawa	R-19
Dominika	***Sarkowicz***	*Kraków*	*B-71*
Oleksandra	**Savchenko**	Lublin	A-13
Wojciech	***Sąsiadek***	*Wrocław*	*B-34*
Bartosz	***Sekuła***	*Łódź*	*A-8*
Karolina	**Serafin**	Siedlce	A-56
Pawel	***Serda***	*Kraków*	*A-74*
Illia E.	***Serdiuk***	*Gdańsk*	*B-23*
Miłosz	**Siczek**	Wrocław	A-68, A-71
Aneta	**Sieradzka**	Łódź	R-23, A-63, A-64
Tomasz	**Sierański**	Łódź	A-82
Lesław	***Sieroń***	*Łódź*	*A-27, B-3, B-4*
Wiesława	**Sikora**	Kraków	R-4, B-66
Artur	***Sikorski***	*Gdańsk*	*A-10, B-56, B-57*
Monika	***Siuda***	*Kraków*	*A-1*
Tadeusz	**Skarżyński**	Culham	W
Anna	***Skoczyńska***	*Łódź*	*B-29*
Stanisław	**Skrzypek**	Kraków	R-27
Michalina	***Skupin***	*Poznań*	*A-9*
Yurii	**Slyvka**	Lviv	B-63
Szymon	**Sobczak**	Poznań	A-23
Maria	**Sobocińska**	Wrocław	A-76
Paweł	**Socha**	Warszawa	B-32
Jerzy	***Sokolnicki***	*Wrocław*	*B-67*
Paulina	**Sołtysiak**	Opole	B-13
Kinga	**Stachewicz**	Gdańsk	A-10, B-57
Marcin	**Stachowicz**	Warszawa	B-96
Katarzyna	***Stadnicka***	*Kraków*	*B-37, B-80*
Iwona	***Stawoska***	*Kraków*	*B-18*
Przemysław	**Stec**	Wrocław	W
Marcin	***Stolarczyk***	*Wrocław*	*B-34*
Danuta	***Stróż***	*Sosnowiec*	*A-97*
Kazimierz	**Stróż**	Katowice	R-24
Marta	***Struga***	*Warszawa*	*A-48*
Radosław	**Strzałka**	Kraków	R-11, B-88
Paweł	**Strzelczyk**	Łódź	A-4
Szymon	***Sutuła***	*Warszawa*	*B-94*
Małgorzata	**Szczesio**	Łódź	A-43, A-58, B-22, B-25
Wojciech	***Szczołko***	*Poznań*	*B-45*
Magdalena	***Szewczyk***	*Warszawa*	*A-47*
Amelia	**Szturo**	Poznań	B-48
Marta	***Szumilak***	*Łódź*	*A-43*
Marian	**Szurgot**	Łódź	A-88, A-89
Anna	***Szymańska***	*Kraków*	*B-71*
Małgorzata	***Szynkowska***	*Łódź*	*B-5*
Katarzyna	**Ślepokura**	Wrocław	B-38, B-42
Małgorzata	***Śmiłowicz***	*Poznań*	*B-49*

Wioleta	**Śmiszek-Lindert**	Katowice	B-16, B-17
Marcin	**Świątkowski**	Łódź	A-36
Grzegorz	***Świderski***	*Białystok*	*B-10*
Julita	**Tałaj**	Łódź	A-7
Hasan	***Tanak***	*Amasya*	*B-41*
Bogdan	***Tarasiuk***	*Lublin*	*A-46*
Daniel	**Tchoń**	Warszawa	A-50
Waldemar	***Tejchman***	*Kraków*	*B-18*
Natalia	***Tereba***	*Toruń*	*R-21*
Jadwiga	**Tokar**	Wrocław	B-6
Hanna	**Tomkowiak**	Poznań	A-81, A-84
Anna	***Tondos***	*Chorzów*	*A-94, B-83*
Janusz	***Trawczyński***	*Wrocław*	*A-90, B-79*
Adam	**Truchlewski**	Łódź	A-43
Victor	***Trush***	*Kijów*	*A-59*
Victor Alexander	***Trush***	*Kiev*	*B-27*
Kinga	**Trzcińska**	Warszawa	B-11
Agata	**Trzęsowska-Kruszyńska**	Łódź	A-25
Damian	***Trzybiński***	*Gdańsk*	*A-10, B-56, B-57*
Damian	**Trzybiński**	Warszawa	B-14, B-50
Edyta	**Turek**	Katowice	A-51, A-52
Ilona	**Turowska-Tyrk**	Wrocław	R-3, B-31
Magdalena	***Tworzydło***	*Kraków*	*A-1*
Ewa	**Tykarska**	Poznań	B-45
Zofia	**Urbańczyk-Lipkowska**	Warszawa	A-47, A-56, B-24, B-26
Józef	***Utko***	*Wrocław*	*A-76*
Andrij R.	***Vakhula***	*Lwów*	*B-54*
Veneta	**Videnova-Adrabińska**	Wrocław	A-12, B-35
Katarzyna	***Wajda-Hermanowicz***	*Wrocław*	*A-29*
Joanna	***Warycha***	*Wrocław*	*B-73*
Anna M.	***Waszkielewicz***	*Kraków*	*B-19*
Michał	**Wera**	Gdańsk	B-23
Marek	***Weselski***	*Wrocław*	*A-69, A-70, B-2*
Barbara	**Wicher**	Poznań	B-45, B-48
Agnieszka Z.	***Wilczewska***	*Białystok*	*B-21*
Marcus J.	**Winter**	Culham	R-12
Anna	***Witkowska***	*Warszawa*	*B-11*
Magdalena	**Woińska**	Warszawa	R-19, R-25, A-61
Agnieszka	**Wojciechowska**	Wrocław	B-6, B-28
Jakub	***Wojciechowski***	*Łódź*	*B-39*
Andrzej	**Wojtczak**	Toruń	A-17, A-18
Sławomir	**Wojtulewski**	Białystok	R-8, A-44, A-45, B-10, B-21

Wojciech	***Wolf***	*Łódź*	*B-39*
Ewa	***Wolińska***	*Siedlce*	*A-53*
Janusz	**Wolny**	Kraków	R-11, B-87, B-88
Marek	**Wołcyrz**	Wrocław	R-4
Łukasz	**Wołoszyn**	Wrocław	B-7
Maciej	***Woś***	*Lublin*	*B-24*
Krzysztof	**Woźniak**	Warszawa	R-19, R-25, A-50, A-61, B-8, B-14, B-50,B-94, B-96
Robert	**Wróbel**	Wrocław	A-29
Grzegorz	***Wrzeszcz***	*Toruń*	*R-21*
Joanna	***Wspaniała-Rak***	*Katowice*	*A-97*
Waldemar	**Wysocki**	Siedlce	A-53, A-56, B-24, B-26
Marcin	***Zaborowski***	*Łódź*	*B-5*
Janusz	**Zachara**	Warszawa	R-20, A-62
Beata	***Zadykowicz***	*Gdańsk*	*B-23*
Paweł	***Zajdel***	*Katowice*	*R-26*
Bartosz	***Zarychta***	*Opole*	*B-9, B-12, B-13*
Mirosław	***Zawadzki***	*Wrocław*	*A-90, B-75, B-79*
Kamila	**Zdrodowska**	Częstochowa	B-82
Sylwia	**Zelek**	Kraków	B-80
Kamil	**Zieliński**	Łódź	A-8
Sylwia	***Zięba***	*Poznań*	*A-14*
Maciej	**Zubko**	Katowice	A-97, B-83
Eugeniusz	***Zych***	*Wrocław*	*B-67*
Patrycja	**Zygoń**	Częstochowa	A-85
Paulina	***Zyto***	*Wrocław*	*B-28*
Patrycja	***Żak***	*Poznań*	*B-51*
Andrzej	***Żarczyński***	*Łódź*	*B-5*
Ewa	**Żesławska**	Kraków	B-18, B-19, B-20

notatki

notatki

notatki

ISBN 978-83-939559-4-7