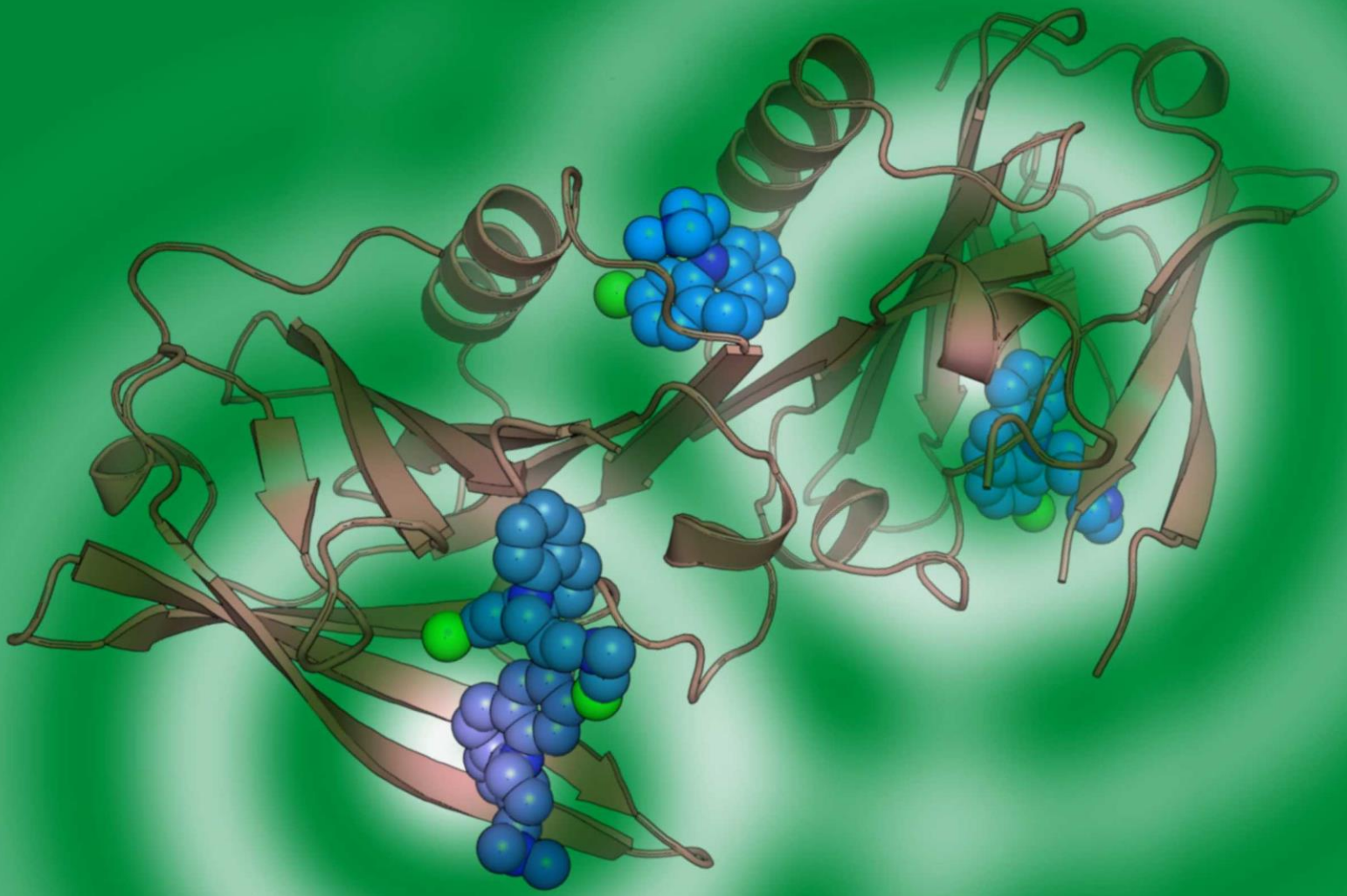
Komitet Krystalografii PAN
Polskie Towarzystwo Krystalograficzne
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN

# 61 Konwersatorium Krystalograficzne

## Polish Crystallographic Meeting

Warsztaty Naukowe Polskiego Towarzystwa Krystalograficznego

Wrocław, 26 - 28 VI 2019



# 61 Konwersatorium Krystalograficzne

Warsztaty i walne zebranie PTKryst

Wrocław, 26 – 28 VI 2019 r.

Program
Streszczenia komunikatów
Lista uczestników
i autorów prac

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

**Główny sponsor:**
Rigaku Oxford Diffraction

**Sponsorzy:**
Testchem/Rigaku, Malvern PANalytical

**Komitet Organizacyjny Konwersatorium**:
Marek Wołcyrz - przewodniczący, Tamara Bednarchuk, Ewa Bukowska, Marek Daszkiewicz, Vasyl Kinzhybalo, Piotr Rejnhardt, Anna Gągor, Dorota Kowalska, Volodymyr Medviediev, Małgorzata Kucharska, Edyta Piskorska-Hommel

**Organizacja Warsztatów PTKryst**:
Jakub Wojciechowski, Marek Główka, Marek Wołcyrz

**Redakcja:**
Marek Wołcyrz, Marek Daszkiewicz, Małgorzata Kucharska

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

**ISBN 978-83-939559-9-2**

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

**Ilustracja na okładce**: Struktura krystaliczna nowego wariantu laktoglobuliny z pracy prezentowanej na plakacie **A-2**. Autorzy: **Joanna Loch**, Joanna Lipowska, Joanna Śliwiak, Jakub Barciszewski, Aleksandra Myszkowiak, Kinga Pokrywka, Magdalena Kowalczyk, Mariusz Jaskólski, Władek Minor, Krzysztof Lewiński.

# PROGRAM KONWERSATORIUM I WARSZTATÓW PTKryst

## Środa, 26 czerwca 2019 r.

| | | |
|---|---|---|
| **10:00 – 17:00** | **WARSZTATY** **POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO I RIGAKU OXFORD DIFFRACTION** **„Zaawansowane zastosowania oprogramowania CrysAlis$^{Pro}$"** Prowadzący: **Jakub Wojciechowski, Przemysław Stec i Grzegorz Próchniak** (Rigaku Oxford Diffraction Poland) | **W** |
| **10:00 – 11:00** | Wprowadzenie do programu CrysAlis$^{Pro}$. Repetytorium z podstawowych funkcji programu (zalecane dla początkujących użytkowników). | |
| **11:00 – 11:30** | Przerwa | |
| **11:30 – 13:00** | Warsztaty cześć pierwsza. Zawansowane procesowanie danych w CrysAlis$^{Pro}$. Zaawansowane planowanie strategii pomiaru. | |
| **13:00 – 14:00** | Obiad | |
| **14:00 – 15:00** | Warsztaty część druga. Przykłady procesowania problematycznych zbiorów danych. | |
| **15:00 – 15:30** | Przerwa | |
| **15:30 – 17:00** | Sesja poświęcona pytaniom oraz pracy z danymi uczestników (problematyczne zbiory danych). | |

## Czwartek, 27 czerwca 2019 r.

| | | |
|---|---|---|
| **9:00 – 9:05** | **OTWARCIE KONWERSATORIUM** | |
| **9:05 – 9:40** | **Maciej Kozak**, Tomasz Kołodziej, Damian Paliwoda, Adriana Wawrzyniak<br>Narodowe Centrum Promieniowania Synchrotronowego „Solaris", Uniwersytet Jagielloński, Kraków; Zakład Fizyki Makromolekularnej, Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań<br>**SOLCRYS - linia do badań dyfrakcyjnych i SAXS dla NCPS Solaris** | **R-1** |
| | **Sesja specjalna – prezentacje prac wyróżnionych przez Komitet Krystalografii PAN w konkursie DIAMENTY 2018** | |
| **9:40 – 10:00** | **Tomasz Galica**, Julia Bąkowicz, Krzysztof Konieczny, Ilona Turowska-Tyrk<br>Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska<br>**Transformacje strukturalne w kryształach indukowane ciśnieniem oraz promieniowaniem** | **R-2** |

| | | |
|---|---|---|
| **10:00 – 10:20** | **Marek Daszkiewicz**, Mariola Puszyńska-Tuszkanow, Zbigniew Staszak, Ida Chojnacka, Hanna Fałtynowicz, Maria Cieślak-Golonka<br>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Wrocław; Faculty of Chemistry, Wrocław University of Technology; Faculty of Computer Science and Management, Wrocław University of Technology<br>**Single crystal-to-single crystal transformation induced by ammonia-water equilibrium changes** | **R-3** |
| **10:20 – 10:40** | **Krzysztof Giergiel**, Artur Miroszewski, Krzysztof Sacha<br>Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński, Kraków; National Centre for Nuclear Research, Warsaw; Mark Kac Complex Systems Research Center, Uniwersytet Jagielloński, Kraków<br>**Condensed matter physics in time crystals** | **R-4** |
| **10:40 – 11:00** | **Anna Gągor**<br>Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław<br>**Phase transitions in ferroelectric 4-aminopyridinium tetrachloroantimonate(III) – revisited** | **R-5** |
| **11:00 – 11:30** | **PRZERWA** | |
| **11:30 – 12:00** | **M. Jaskólski**, D. Brzeziński, M. Kowiel, M. Gilski, J. Zhao, D. Turner<br>Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań: Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznań: Institute of Computing Science, Poznań University of Technology; Department of Chemistry, University of Rochester<br>**Stereochemical restraints for nucleic acids 23 years later** | **R-6** |
| **12:00 – 12:20** | **Marek L. Główka**, Waldemar Maniukiewicz<br>Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka<br>**Jakie różnice muszą istnieć między strukturami, aby można było je nazwać polimorfami?** | **R-7** |
| **12:20 – 12:40** | **Anna E. Kozioł**, Ewaryst Mendyk, Urszula Maciołek, Oleksandra Savchenko, Zofia Komosa, Marek Drewniak, Aldona Nowicka, Aleksandra Orzeł<br>Wydział Chemii, UMCS, Lublin<br>**Ko-kryształy kwercetyny z wybranymi lekami** | **R-8** |
| **12:40 – 13:00** | Sylwia Zięba, Alina Dubis, **Paweł Ławniczak**, Andrzej Gzella, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, Andrzej Łapiński<br>Instytut Fizyki Molekularnej PAN, Poznań; Instytut Chemii, Uniwersytet w Białymstoku; Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego, Poznań<br>**Wpływ podstawienia pierścienia aromatycznego na właściwości fizyczne przewodników protonowych zawierających molekuły imidazolu** | **R-9** |
| **13:00 – 15:00** | **OBIAD** | |
| **15:00 – 15:30** | **Marcus J. Winter**<br>Rigaku Europe SE, Neu Isenburg<br>**Advances in X-ray crystallography** | **R-10** |

| | | |
|---|---|---|
| **15:30 – 15:50** | **Szymon Stolarek**<br>Malvern Panalytical B.V., Warszawa<br>**Empyrean - the intelligent diffractometer** | **R-11** |
| **15:50 – 16:20** | **Tadeusz Glenc**<br>Testchem, Pszów<br>**Dyfraktometria proszkowa firmy Rigaku – aplikacje** | **R-12** |
| **16:20 – 16:35** | **Maja Morawiak**, Koichi Tanaka, Zofia Urbańczyk-Lipkowska<br>Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa; Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, Suita, Osaka<br>**Nowe homochiralne MOF-y zastosowane do rozdziału enancjomerów – synteza i struktura** | **R-13** |
| **16:35 – 16:50** | **Helena Butkiewicz**, Sandra Kosiorek, Oksana Danylyuk, Volodymyr Sashuk<br>Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Warsaw<br>**Host-guest complexes of pillar[5]arene modified by carboxylic acid groups with viologen derivatives** | **R-14** |
| **16:50 – 17:00** | **PRZERWA** | |
| **17:00 – 19:00** | **SESJA PLAKATOWA – A** | |
| **19:00 – 21:00** | **SPOTKANIE TOWARZYSKIE / GARDEN PARTY – ZAPRASZA RIGAKU OXFORD DIFFRACTION** | |

## Piątek, 28 czerwca 2019 r.

**9:00 – 9:20** **Damian Rosiak**, Andrzej Okuniewski, Jarosław Chojnacki **R-15**
Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska
**Synteza, właściwości i struktura wybranych pochodnych tiomocznika oraz ich związków kompleksowych z kationami metali o konfiguracji $d^{10}$**

**9:20 – 9:40** **Barbara Wicher**, Daniela Mazzier, Soumen De, Victor Maurizot, Ivan Huc **R-16**
Uniwersytet Medyczny w Poznaniu; Uniwersytet Ludwika i Maksymiliana w Monachium; Uniwersytet w Bordeuax
**Struktury krystaliczne foldamerów**

**9:40 – 9:55** **Iryna Omelchenko** **R-17**
SSI Institute for Single Crystals, Kharkiv
**Columns vs layers: how stacking interaction feats hydrogen bonding in the crystals of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene**

**9:55 – 10:15** **Leszek Malec**, Marlena Gryl, Katarzyna Stadnicka **R-18**
Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków
**In silico study of synthon polymorphism in urea-barbituric acid co-crystals**

**10:15 – 10:35** **Roman Gajda**, Marcin Stachowicz, Anna Makal, Szymon Sutuła, Jan Parafiniuk, Pierre Fertey, Krzysztof Woźniak **R-19**
Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski; Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii, Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski; Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers - Saint Aubin, Gif-sur-Yvette
**Eksperymentalny rozkład gęstości elektronowej w monokrysztale grossularu pod wysokim ciśnieniem**

**10:35 – 10:50** **Wojciech Sławiński** **R-20**
Faculty of Chemistry, University of Warsaw
**Modelling of crystal structures with a significant degree of disorder**

**10:50 – 11:30** **PRZERWA**

**11:30 – 13:30** **SESJA PLAKATOWA – B**

**12:30 – 14:30 Zamknięte posiedzenie Komitetu Krystalografii PAN**

**13:30 – 15:00** **OBIAD**

**15:00 – 15:15** **WRĘCZENIE NAGRÓD PRZEWODNICZĄCEGO KOMITETU KRYSTALOGRAFII PAN ZA NAJLEPSZE PREZENTACJE PLAKATOWE**

**15:15** **ZAKOŃCZENIE KONWERSATORIUM**

**15:20 – 17:00 ZEBRANIE SPRAWOZDAWCZO-WYBORCZE POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO**

**15:20 PIERWSZY TERMIN ZEBRANIA**

**15:30 DRUGI TERMIN ZEBRANIA**

# REFERATY PLENARNE
## ORAL SESSIONS

# R-1

## SOLCRYS - LINIA DO BADAŃ DYFRAKCYJNYCH I SAXS DLA NCPS SOLARIS

**Maciej Kozak[1,2]*, Tomasz Kołodziej[1], Damian Paliwoda[1], Adriana Wawrzyniak[1]**

[1]*Narodowe Centrum Promieniowania Synchrotronowego „Solaris”, Uniwersytet Jagielloński*
[2]*Zakład Fizyki Makromolekularnej, Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza*
**email: ma.kozak@uj.edu.pl*

Po wielu latach starań o stworzenie krajowego źródła promieniowania synchrotronowego powstało Narodowe Centrum Promieniowania Synchrotronowego „Solaris”, zlokalizowane przy Uniwersytecie Jagiellońskim. Jednostka ta, oparta o pierścień akumulacyjny pracujący przy energii 1,5 GeV, jest nowoczesnym źródłem generującym promieniowanie synchrotronowe do celów badawczych. Pierścień akumulacyjny NCPS Solaris skonstruowany został w oparciu o unikalną technologię kompaktowych zintegrowanych achromatycznych magnesów uginających - DBA (ang. *Double-Bend Achromat*). Od roku 2017 krajowi jak i zagraniczni badacze mają możliwość realizacji swoich projektów badawczych w NCPS „Solaris” na dwóch liniach pomiarowych (UARPES – kątowo-rozdzielcza spektroskopia fotoelektronów oraz linia PEEM/XAS) pracujących w zakresie miękkiego promieniowania rentgenowskiego i VUV. Dalsze plany rozwoju synchrotronu „Solaris” przewidują budowę kilku linii pomiarowych w kolejnych latach, w tym tak istotnej dla środowiska krystalograficznego linii dyfrakcyjnej.

W 2018 roku, na mocy porozumienia o współpracy pomiędzy Uniwersytetem Jagiellońskim a Zjednoczonym Instytutem Badań Jądrowych (JINR) w Dubnej (Rosja), zainicjowano prace konstrukcyjne, których celem jest budowa nowoczesnej linii pomiarowej SOLCRYS. Będzie ona wyposażona w dwie niezależne stacje badawcze, dedykowane do badań dyfrakcyjnych (w tym krystalografii białek) oraz eksperymentów z wykorzystaniem małokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (SAXS). Źródłem promieniowania, w zakresie długości fali od 0,3 do 0,05 nm, będzie multipolowy wiggler nadprzewodzący pracujący przy polu $B_0$ = 4 Tesla. Projekt linii SOLCRYS przewiduje, że wiązka promieniowania synchrotronowego uzyskiwana z wigglera zostanie podzielona na dwie niezależne gałęzie. Biorąc pod uwagę możliwości urządzenia wstawkowego oraz parametry pracy pierścienia akumulacyjnego realne jest osiągnięcie, po monochromatyzacji, strumienia fotonów powyżej $10^{12}$ ph/s dla każdej z gałęzi.

W ramach wykładu zostaną przedstawione szczegóły realizacji projektu SOLCRYS, przewidywane wyposażenie oraz parametry techniczne stacji końcowych oparte o wyniki symulacji numerycznych optyki rentgenowskiej wykonanych przy użyciu metody śledzenia promieni (ang. *ray-tracing*). Bardzo cenne dla zespołu realizującego projekt będą uwagi przyszłych użytkowników dotyczące oczekiwanych parametrów i wyposażenia linii SOLCRYS.

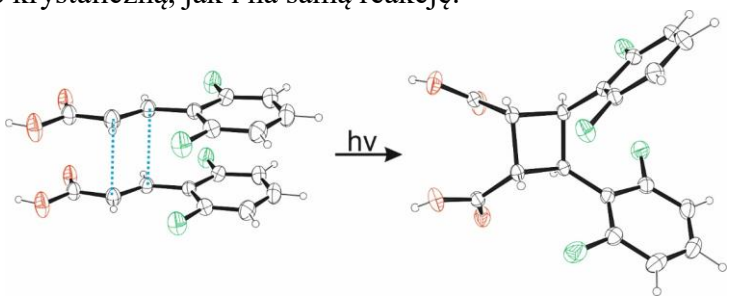
# R-2

## TRANSFORMACJE STRUKTURALNE W KRYSZTAŁACH INDUKOWANE CIŚNIENIEM ORAZ PROMIENIOWANIEM

**Tomasz Galica, Julia Bąkowicz, Krzysztof Konieczny i Ilona Turowska-Tyrk**

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

Reakcje fotochemiczne w kryształach, prowadzone w warunkach ciśnienia atmosferycznego, są znane od wielu lat. Klasycznym przykładem jest fotodimeryzacja [2+2], która była badana między innymi przez Schmidta i Cohena [1]. Podczas tej reakcji dwie cząsteczki monomeru łączą się w jedną cząsteczkę dimeru (rys. 1), co powodowało zmianę parametrów komórki elementarnej. Reakcja ta może również zachodzić w warunkach zwiększonego ciśnienia. Wysokie ciśnienie wpływa zarówno na sieć krystaliczną, jak i na samą reakcję.




Rys. 1. Schemat reakcji fotodimeryzacji [2+2] dla cząsteczek kwasu 2,6-difluorocynamonowego.

Na przykładzie kryształów wybranych pochodnych kwasu cynamonowego został przedstawiony wpływ reakcji oraz ciśnienia na sieć krystaliczną, a także wpływ ciśnienia na reakcję. Reakcja była wywoływana za pomocą promieniowania z zakresu UV/Vis w sposób stopniowy, co pozwoliło na wyznaczenie struktur kryształów mieszanych (zawierających zarówno cząsteczki substratu, jak i produktu) dla różnej zawartości produktu w krysztale. Wysokie ciśnienie zostało wygenerowane za pomocą komory diamentowej, a jego wartość była wyznaczana za pomocą kryształu kwarcu [2]. Wraz ze zwiększającą się zawartością produktu w krysztale monitorowane były zmiany: (a) wartości parametrów komórki elementarnej, (b) objętości wnęk między cząsteczkami, (c) wartości parametrów geometrycznych opisujących podatność na reakcję oraz (d) geometrii oddziaływań międzycząsteczkowych. Umożliwiło to opisanie wpływu wymienionych parametrów na reakcję. Porównanie ścieżki reakcji dla tego samego związku dla różnych wartości ciśnienia, oraz porównanie kryształów różnych związków między sobą, pozwoliło na określenie jak dalece ciśnienie modyfikuje reakcję w kryształach [3, 4].

**Literatura**

[1] M. Cohen, G. Schmidt, *Pure and Applied Chemistry*, (1964) 1996
[2] R. J. Angel, D. R. Allan, R. Miletich, L. W. Finger, *Journal of Applied Crystallography*, **30** (1997) 461
[3] T. Galica, J. Bąkowicz, K. Konieczny, I. Turowska-Tyrk, *Crystal Growth & Design*, **183** (2018) 1636
[4] T. Galica, J. Bąkowicz, K. Konieczny, I. Turowska-Tyrk, *CrystEngComm*, **18** (2016) 8871

# R-3

## SINGLE CRYSTAL-TO-SINGLE CRYSTAL TRANSFORMATION INDUCED BY AMMONIA-WATER EQUILIBRIUM CHANGES

**Marek Daszkiewicz[1], Mariola Puszyńska-Tuszkanow[2], Zbigniew Staszak[3], Ida Chojnacka[2], Hanna Fałtynowicz[2], Maria Cieślak-Golonka[2]**

*[1]Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna 2, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland*
*[2]Faculty of Chemistry, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-270 Wrocław, Poland*
*[3]Faculty of Computer Science and Management, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-270 Wrocław, Poland*

Solid state conversion maintaining single crystalline nature during transformation can be an invaluable source of knowledge on the "life" of solid matter [1]. It can be utilized in design of the compounds of desired properties to be applied as e.g. nanoscale catalysts, sensors, and molecular sieves [2].

We have found that single crystals of $[Ni(mph)_2(NH_3)_2(H_2O)_2]\cdot 1.23NH_3$ **1** are converted over time into a new chemical entity $[Ni(mph)_2(NH_3)_2(H_2O)_2]\cdot 1.26H_2O$ **2** [3]. It takes place without loss of crystallinity in spite of the observed large molecular movements occurring during the transformation. The SCSC transformation is chemically reversible. Moreover, the substantial molecular movements upon exchange of $NH_3 \rightarrow H_2O$ in the channels on the SCSC mode, resulted in only slight structural and crystal field changes of the $[Ni(mph)_2(NH_3)_2(H_2O)_2]$ sphere. However, it was accompanied by the distinct colour alteration from violet to blue in **1** and **2**, respectively.

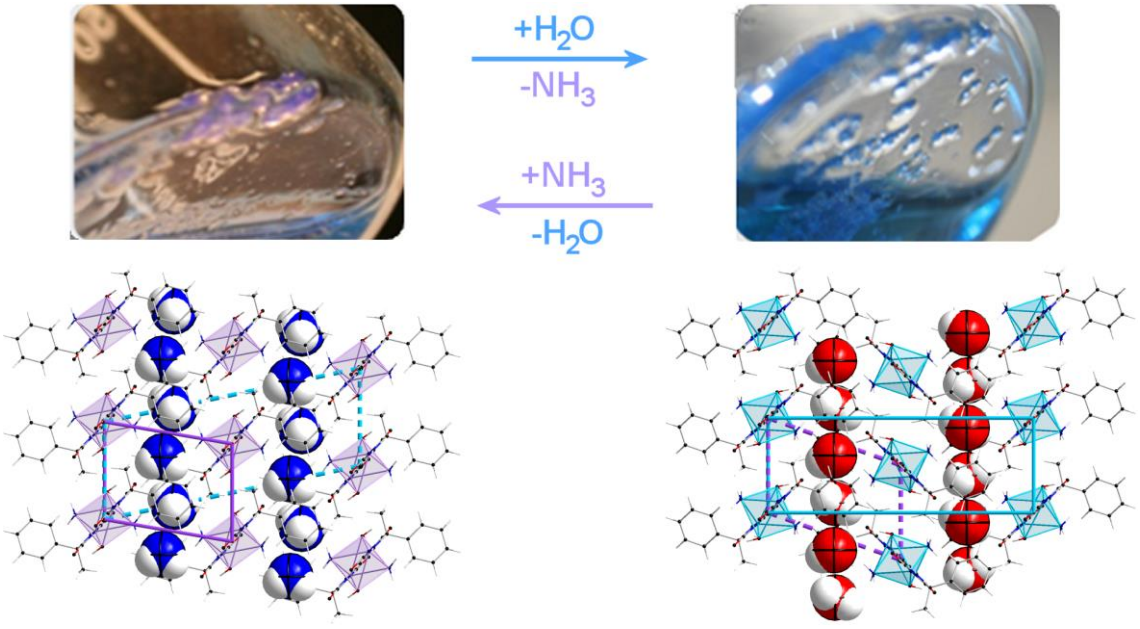



Fig. 1. Changes of the crystal packing and unit cell during SCSC transformation of (a) violet triclinic crystals to (b) blue monoclinic crystals.

# R-3

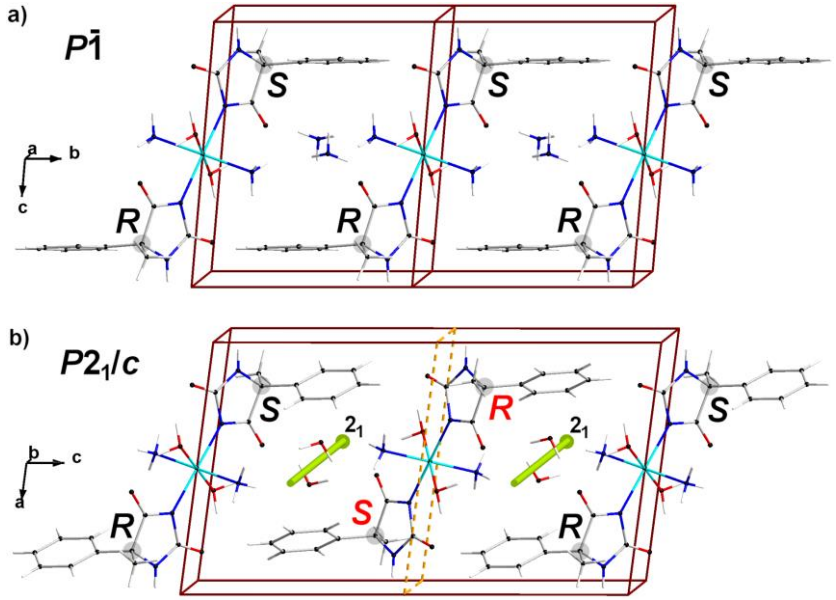



Fig. 2. Comparison of unit cell packing revealed displacement and rotation of the $[Ni(mph)_2(NH_3)_2(H_2O)_2]$ molecule.

This SCSC solid state conversion occurs upon the changes of the ammonia concentration in the two component ($NH_3$-$H_2O$) liquid and gaseous phases (the open system). As a result, the ammonia from the channels of the violet crystal is transported to the solution and the voids are fulfilled with water molecules. However, when blue compound **2** is exposed to gaseous ammonia, the resulting violet compound **1** can be obtained. It can be transformed upon the air to blue powder of **2**. The blue colour for $[Ni(mph)_2(NH_3)_2(H_2O)_2]\cdot 1.26H_2O$ **2** changing into violet upon gaseous ammonia, indicates that this transformation may have potential application in sensing devices.

**References**

[1] A. Chaudhary, A. Mohammad, S. M. Mobin, *Cryst. Growth Des.*, **17** (2017) 2893.
[2] D. Liu, J.P. Lang, B.F. Abrahams, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 133, 11042.
[3] M. Daszkiewicz, M. Puszyńska-Tuszkanow, Z. Staszak, I. Chojnacka, H. Fałtynowicz, M. Cieślak-Golonka, *CrystEngComm*, **20** (2018) 2907.

# R-4

## CONDENSED MATTER PHYSICS IN TIME CRYSTALS

**Krzysztof Giergiel[1], Artur Miroszewski[2] and Krzysztof Sacha [1,3]**

*[1]Instytut Fizyki imienia Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński, ul. Profesora Stanisława Łojasiewicza 11, PL-30-348 Kraków, Poland*
*[2]National Centre for Nuclear Research, ul.Hoża 69, PL-00-681 Warsaw, Poland*
*[3]Mark Kac Complex Systems Research Center, Uniwersytet Jagielloński, ul. Profesora Stanisława Łojasiewicza 11, PL-30-348 Kraków, Poland*

Periodically driven systems can display new many-body phases. One kind of such phases are time crystals[1-3] – quantum many-body systems that, due to interactions between particles, are able to spontaneously self-organize their motion in a periodic way in time by analogy with the formation of crystalline structures in space in condensed matter physics.

In solid state physics properties of space crystals are often investigated with the help of external potentials that are spatially periodic and reflect various crystalline structures. A similar approach can be applied for time crystals, as periodically driven systems constitute counterparts of spatially periodic systems, but in the time domain.

Employing periodically driven systems we propose quantum simulators Fig. 1 [3], which promise access to: programmable exotic long-range interactions in solid state-like many-body problems, systems with topological protection of time correlations [5], methods to investigate Anderson localization physics in the time domain [4,6] and quasi-crystalline structures in time [4,7]. These propositions can be realized experimentally, for example, in ultra-cold atoms bouncing resonantly on an oscillating atom mirror [8].

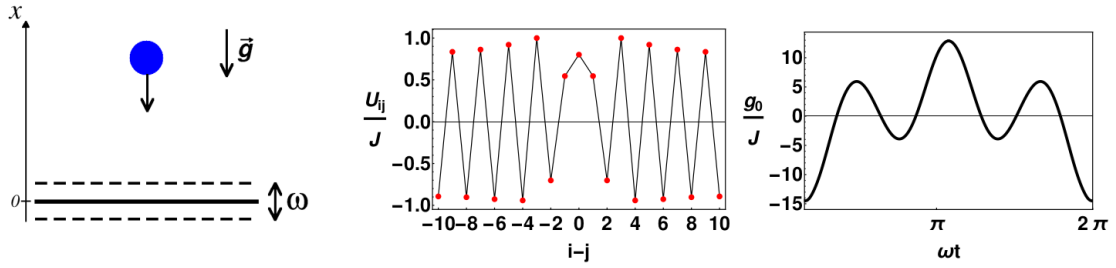



Fig. 1. Example of a system with exotic long-range interactions: ultra-cold atoms bouncing resonantly on a harmonically oscillating mirror in a 1D model. The 20:1 resonance condition between the mirror oscillations and atomic motion is considered and the system is described by the Bose-Hubbard Hamiltonian: $\hat{H}_{\rm eff} = -\frac{J}{2}\sum_{\langle i,j\rangle}\hat{a}_i^\dagger\hat{a}_j + \frac{1}{2}\sum_{i,j}U_{ij}\,\hat{a}_i^\dagger\hat{a}_j^\dagger\hat{a}_j\hat{a}_i$. Center panel shows the interaction coefficients $U_{ij}$, which depend on the distance between sites $|i-j|$ of the Bose-Hubbard Hamiltonian. The long-range interactions presented in the center panel can be realized if the s-wave scattering length of atoms $g_0(t)$ is modulated in time as presented in the right panel.

**References**

[1] K. Sacha and J. Zakrzewski, Rep. Prog. Phys. 81, 016401 (2018).
[2] F. Wilczek, Phys. Rev. Lett. 109, 160401 (2012).
[3] K. Sacha, Phys. Rev. A 91, 033617 (2015).
[4] K. Giergiel, A. Miroszewski, and K. Sacha, Phys. Rev. Lett. 120, 140401 (2018).

# R-4

[5] K. Giergiel, A. Dauphin, M. Lewenstein, J. Zakrzewski, and K. Sacha, New J. Phys. 21 052003(2019).
[6] M. Mierzejewski, K. Giergiel, and K. Sacha, Phys. Rev. B 96, 140201 (2017).
[7] K. Giergiel, A. Kuroś, and K. Sacha, ArXiv e-prints (2018), 1807.02105.
[8] K. Giergiel, A. Kosior, P. Hannaford, and K. Sacha, Phys. Rev. A 98, 013613 (2018).

# R-5

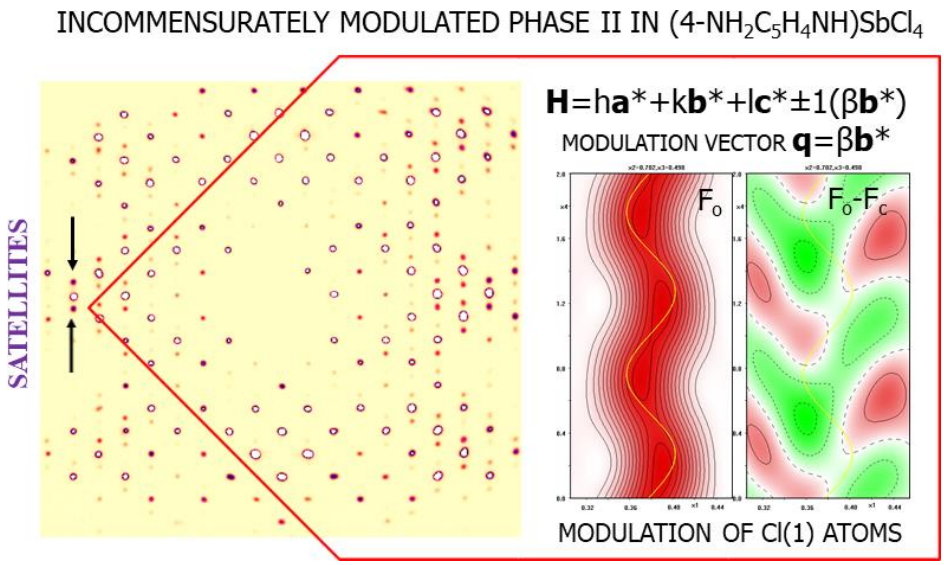
## PHASE TRANSITIONS IN FERROELECTRIC 4-AMINOPYRIDINIUM TETRACHLOROANTIMONATE(III) – REVISITED

**Anna Gągor**

*W. Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research PAS, Wrocław*

The 4-aminopyridinium tetrachloroantimonate(III) (4-APCA) crystals were found to possess complex phase situation and ferroelectric properties [1]. However, the suggested microscopic mechanism of the sequence of phase transitions seems to be questionable. Herein, substantially new structural information is provided. The studies revealed that the transition from the high and low-temperature paraelectric phases to the ferroelectric phase is preceded with the intermediate incommensurate phases and the ferroelectric phase can be described as commensurate modulated structure. Two types of periodic deformation are present in the structure of modulated phases. The 4-aminopyridinium cations are subjected to occupation modulation whereas $[SbCl_4]_n^-$ chains are displacively modulated. The paraelectric-ferroelectric phase transition is an example of the incommensurate-commensurate transition of the *lock-in* type. Observed differences between the structures of the different phases should be perceived as the mutual displacements of the anionic groups and rearrangements of 4-AP mediated by the hydrogen bonds. In the ferroelectric phase III the distortion of $SbCl_6$ octahedra as well as distribution of mutual distances between the chains are significantly larger than in modulated phase II. It leads to the displacement of 4-AP cations with respect to $[SbCl_4]_n^-$ chains and seems to be the additional contribution to the spontaneous polarization.

The analysis of the structures of the modulated phases employing the superspace formalism allowed for establishing unambiguously the microscopic mechanism of the observed phase transitions, especially in the context of calorimetric studies [2].




**References**

[1] R. Jakubas, Z. Ciunik, G. Bator, *Phys. Rev*. B 67, 024103 (2003)

[2] A. Gągor, *Acta Cryst.* (2018). B**74**, 217-225

# R-6

## STEREOCHEMICAL RESTRAINTS FOR NUCLEIC ACIDS 23 YEARS LATER

**M. Jaskólski[1,2], D. Brzeziński[2,3], M. Kowiel[2], M. Gilski[1,2], J. Zhao[4], D. Turner[4]**

*[1]Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań, Poland;*
*[2]Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland;*
*[3]Institute of Computing Science, Poznan University of Technology, Poznań, Poland;*
*[4]Department of Chemistry, University of Rochester, Rochester, NY, USA*
*(mariuszj@amu.edu.pl)*

The reference dictionary of nucleic acid stereochemistry was compiled from data contained in the CSD in 1996, and presented in the classic paper by Parkinson et al. (1). Nearly two-and-a-half decades later and with the CSD expanded 10 times (and the PDB 40 times, with the number of atomic resolution nucleic acid structures on the rise) it is a good time to re-assess the validity of those standards and to see if a more sophisticated paradigm (for example, expression of covalent stereochemistry as conformation-dependent functions) might be possible. We based our analysis on rigorous statistical treatment of suitable CSD fragments, divided into the three main classes of the principal nucleic acids constituents. The covalent geometry of the phosphodiester group is indeed dependent on conformation, albeit in a discrete way, where the O-P-O bond angles and distances are grouped into six conformational categories. The same clustering results were obtained by manual analysis and by automatic machine-learning algorithms, confirming that artificial intelligence and machine learning can be successfully applied for the discovery of complicated structural patterns in data-mining experiments. Obviously, the nucleobase geometry is not expected to be conformation-dependent but in this class we tested different hypotheses, e.g. if the CSD data correctly represent WC base pairs, or if advanced quantum mechanical (QM) calculations could provide sufficiently accurate restraint targets. While the QM models are indeed remarkably good, they are still inferior to high-quality CSD data. However, for artificial nucleobases without CSD representation (e.g. iCiG), QM calculations provide the best source of stereochemical restraints. For the glycosidic moiety, the situation is complex because some of the geometrical parameters (e.g. the glycosidic bond) depend on conformation (in a functional or in a discrete way), while other do not.

Overall, our results confirm that the Parkinson restraint library is still remarkably valid and could be used without compromising the quality of macromolecular models. However, since there are some parameters that require adjustment, and as our statistical and analytical tools are more elaborate, we suggest to use the current library for refinement/modeling of nucleic acids structure. For convenience, a RestraintLib webserver has been created (http://achesym.ibch.poznan.pl/restraintlib/) to allow easy generation of external restraints for the most popular refinement programs.

**Reference**

[1] Parkinson, G., Vojtechovsky, J., Clowney, L., Brünger, A.T. & Berman, H.M. (1996). New Parameters for the Refinement of Nucleic Acid-Containing Structures. *Acta Cryst.* D**52**, 57-64.

# R-7

## JAKIE RÓŻNICE MUSZĄ ISTNIEĆ MIĘDZY STRUKTURAMI, ABY MOŻNA BYŁO JE NAZWAĆ POLIMORFAMI?

**Marek L. Główka, Waldemar Maniukiewicz**

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

Jedną z możliwych dróg wykorzystania opatentowanej substancji farmaceutycznie aktywnej bez ponoszenia wysokiej opłaty licencyjnej jest zastosowanie dotychczas nieznanej (nieopisanej lub nieopatentowanej) odmiany polimorficznej o lepszych właściwościach w jakimś istotnym aspekcie. Ponieważ poszukiwanie nowej odmiany jest znacznie tańsze i szybsze niż prowadzenie żmudnych i kosztownych badań (zwłaszcza klinicznych), temat polimorfizmu leków jest niezwykle istotny w przemyśle farmaceutycznym.

W naszej praktyce zawodowej jako konsultantów firm farmaceutycznych i badaczy polimorfizmu kilkakrotnie zetknęliśmy się z dokumentacja patentową, w której naszym zdaniem nieuzasadnione było twierdzenie o wykryciu nowych odmian polimorficznych na podstawie dyfraktogramów.

W tym celu pokażemy m.in.:

- jak duże (małe?) różnice mogą występować w dyfraktogramach proponowanych nowych form stałych substancji czynnej załączonych do przykładowego patentu;
- jak duże różnice mogą występować w dyfraktogramach proszkowych dla tej samej próbki w zależności od niektórych warunków pomiarów;
- jak duże są różnice w dyfraktogramach obliczonych teoretycznie na podstawie badań monokryształów (z bazy CSD) dla tego samego polimorfu.

Na tej podstawie wskażemy na możliwe trudności z wykorzystaniem rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej w wykazaniu istnienia nowej odmiany polimorficznej, zwłaszcza w przypadku polimorfizmu konformacyjnego, w odniesieniu do realnych kryształów z uwzględnieniem takich popularnych zjawisk jak defekty, zanieczyszczenia, częściowe obsadzenie czy domenowa budowa.

# R-8

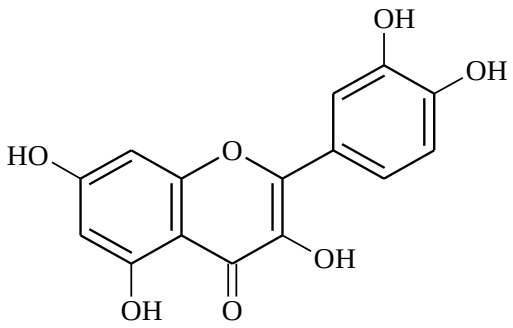
## KO-KRYSZTAŁY KWERCETYNY Z WYBRANYMI LEKAMI

**Anna E. Kozioł, Ewaryst Mendyk, Urszula Maciołek, Oleksandra Savchenko, Zofia Komosa, Marek Drewniak, Aldona Nowicka, Aleksandra Orzeł**

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

Kwercetyna (3,5,7,3',4'-pentahydroksyflawon, Rys. 1) jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych naturalnych polifenoli z grupy flawonoidów. Związek ten występuje w wielu owocach, warzywach, ziołach [1] i charakteryzuje się szerokim spektrum aktywności biologicznych, m.in. przeciwutleniającymi, przeciwzapalnymi, przeciwnowotworowymi, przeciwbakteryjnymi czy przeciwwirusowymi [2].

Kwercetyna jest żółtym krystalicznym ciałem stałym. Wykazuje dobrą rozpuszczalność w niższych alkoholach [3]. Zastosowanie tego flawonoidu jest jednak znacznie ograniczone z powodu słabej rozpuszczalności i niestabilności w wodzie, a w konsekwencji zmniejszonej biodostępności. Przeprowadzanie znanych substancji aktywnych biologicznie w postać układów wieloskładnikowych (np. ko-kryształów) jest obecnie jedną ze skutecznych dróg poszukiwania nowych form produktów leczniczych. Do tej pory w literaturze strukturalnie scharakteryzowano 21 ko-kryształów i 18 solwatowanych ko-kryształów kwercetyny.



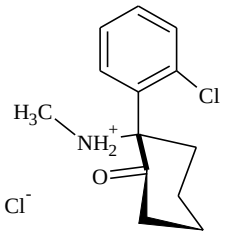
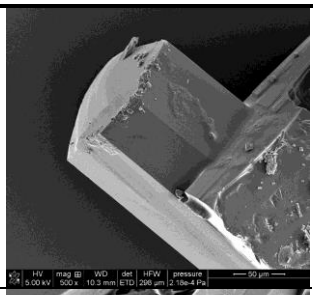
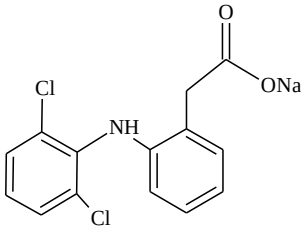
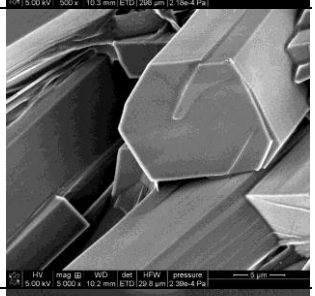
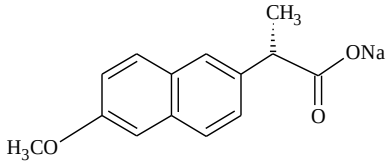
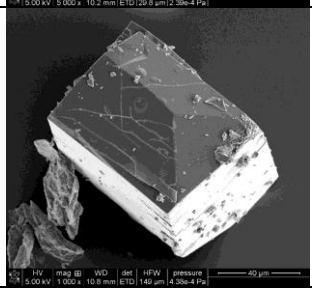

Rys. 1. Wzór strukturalny kwercetyny.

Celem przeprowadzonych badań było otrzymanie nowych kompleksów molekularnych kwercetyny. Jako ko-formery zastosowano: chlorowodorek ketaminy, sól sodową diklofenaku i sól sodową naproksenu. Otrzymywanie ko-kryształów prowadzono z zastosowaniem syntezy mechanochemicznej z niewielkim dodatkiem rozpuszczalnika i późniejszą rekrystalizacją. Budowę chemiczną otrzymanych związków w fazie stałej potwierdzono metodami spektroskopii: FT-IR, FT-Ramana i skorelowano z wynikami rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów. Dla otrzymanych kryształów wykonano także mikrografie SEM (Tabela 1).

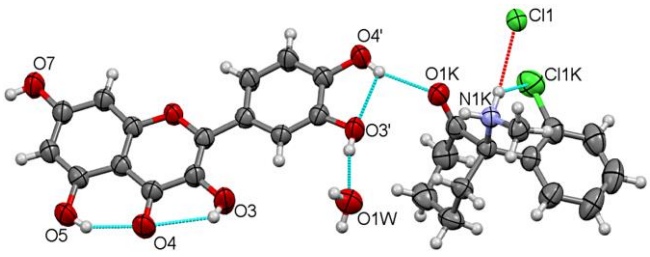
W fazach krystalicznych znajdują się: obojętne cząsteczki kwercetyny, organiczne i nieorganiczne jony – a mianowicie aniony naproksenianowy, diklofenakowy i chlorkowy oraz kationy ketaminowy i sodowy – a także cząsteczki solwatujące (woda i etanol). W każdej z trzech struktur krystalicznych jony pełnią różne funkcje.

# R-8

Tabela 1. Skład fazy krystalicznej i mikrografie SEM otrzymanych ko-kryształów.

| ko-former | stosunek kwercetyna: ko-former | rozpuszczalniki w sieci krystalicznej | mikrografia SEM otrzymanego ko-kryształu |
|---|---|---|---|
|  | 1:1 | 1 cząsteczka wody |  |
|  | 1:2 | 7 cząsteczek wody |  |
|  | 4:2 | 4 cząsteczki etanolu i 2 cząsteczki wody |  |

Na przykład, w tworzeniu wiązań wodorowych O-H…O z kationem ketaminy uczestniczy grupa hydroksylowa 4'OH, natomiast z cząsteczką wody grupa 3'OH kwercetyny (Rys. 2). W strukturze kryształu występują wyodrębnione wstęgi kwercetyny i ketaminy. Pomiędzy aromatycznymi fragmentami kwercetyna – kwercetyna występuje staking π…π, który jest dodatkowo stabilizowany przez cząsteczki wody, natomiast pomiędzy cząsteczką kwercetyny i kationem obserwowane są oddziaływania typu C-H…π.




Rys. 2. Widok perspektywiczny cząsteczek w hydracie ko-kryształu soli kwercetyna – chlorowodorek ketaminy. Liniami przerywanymi zaznaczono wewnątrz- i między-cząsteczkowe wiązania wodorowe O-H…O i N-H…Cl.

**Literatura**


[1] T.H.Wu, F.L.Yen, L.T. Lin, T.R. Tsai, C.C.Lin, T.M. Chamd *Int. J. Pharm.* **346** (2008) 160 – 168.
[3] A.V. A. David, R. Arulmoli, S. Parasuraman *Pharmacogn Rev.* **10** (2016) 84 – 89.
[2] R.S. Razmara, A. Daneshfar, R. Sahraei *J. Chem. Eng. Data* **55** (2010) 3934 – 3936.

# R-9

# WPŁYW PODSTAWIENIA PIERŚCIENIA AROMATYCZNEGO NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE PRZEWODNIKÓW PROTONOWYCH ZAWIERAJĄCYCH MOLEKUŁY IMIDAZOLU

**Sylwia Zięba[1], Alina Dubis[2], Paweł Ławniczak[1], Andrzej Gzella[3], Katarzyna Pogorzelec-Glaser[1], Andrzej Łapiński[1]**

*[1]Instytut Fizyki Molekularnej PAN, ul. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań*
*[2]Uniwersytet w Białymstoku, Instytut Chemii, ul. K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok*
*[3]Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego, ul Grunwaldzka 6, 60-680 Poznań*

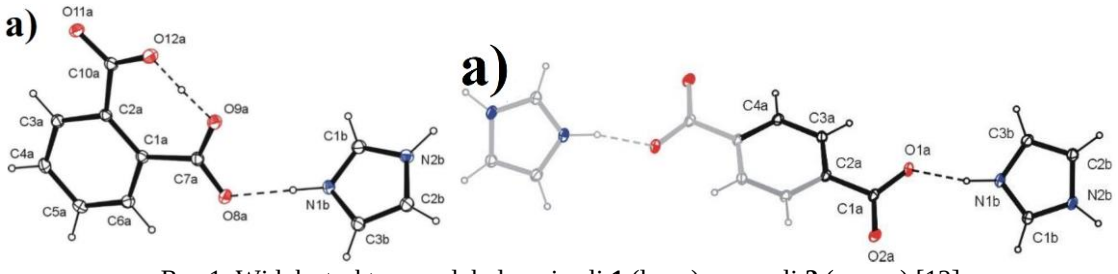
Przewodniki protonowe należą do bardzo interesującej grupy przewodników jonowych. Do tych materiałów zaliczamy tak odmienne materiały jak ceramiki [1,2], polimery [3,4] lub krystaliczne związki, np. kwaśne sole [5,6]. Różnorodność tych materiałów wpływa na szerokie możliwości zastosowań, takie jak protonowe ogniwa paliwowe [7,8], tlenkowe ogniwa paliwowe [9] lub elektrochemiczne sensory [10].

W naszej pracy podjęliśmy badania nad stworzeniem nowych bezwodnych przewodników protonowych, w których kluczową rolę pełni imidazol. Ze względu na swoje właściwości (amfoteryczność, możliwość tworzenia wiązań wodorowych, autodysocjacja) wydaje się on idealnym zamiennikiem wody w niskotemperaturowych przewodnikach protonowych [11]. Jednocześnie powinien on zapewnić wyższą stabilność termiczną otrzymanego materiału. Tutaj przedstawiamy wyniki badań strukturalnych, stabilności termicznej oraz przewodności elektrycznej dwóch soli imidazoliowych: kwasu ftalowego (sól **1**) oraz kwasu teraftalowego (sól **2**) [12].

Sól **1** krystalizuje w układzie rombowym, z grupą przestrzenną *Fdd2*, podczas gdy sól **2** posiada komórkę w układzie jednoskośnym z grupą przestrzenną $P2_1/n$. Parametry komórki elementarnej przedstawione są w tabeli 1. Widok struktury molekularnej obu soli przedstawiony jest na rysunku 1.

Tabela 1. Podstawowe parametry komórki elementarnej badanych soli [12]

| | Sól **1** | Sól **2** |
|---|---|---|
| wzór | $C_{11}H_{10}N_2O_4$ | $C_{14}H_{14}N_4O_4$ |
| a [Å] | 47,177 (2) | 9,6292 (7) |
| b [Å] | 22,908 (9) | 8,1101 (4) |
| c [Å] | 3,784 (16) | 9,8878 (7) |
| V [Å$^3$] | 4089,7 (3) | 705,57 (9) |
| Z | 16 | 2 |

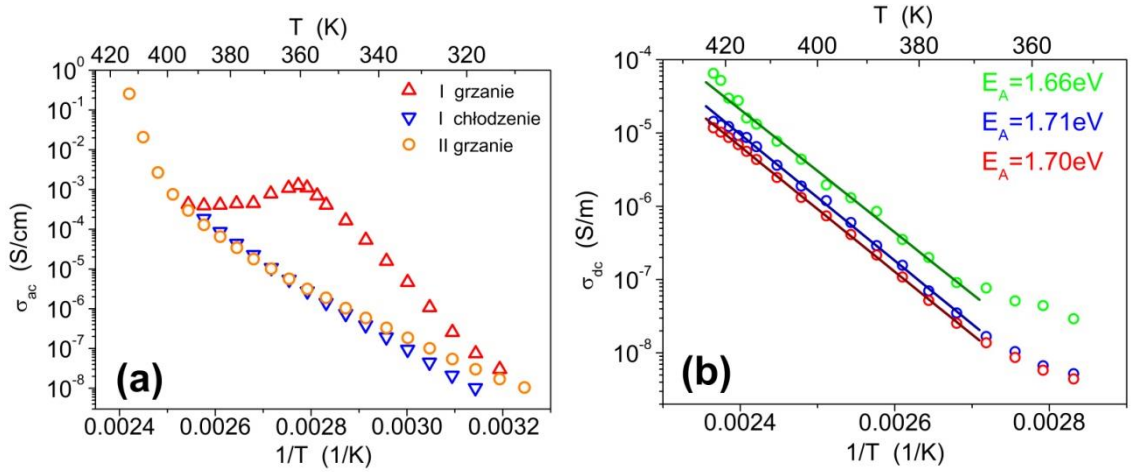



Rys 1. Widok struktury molekularnej soli **1** (lewy) oraz soli **2** (prawy) [12].

# R-9

Otrzymane sole posiadają bardzo interesujący motyw ułożenia ścieżek przewodzenia na kształt helisy, podczas gdy w dotychczas badanych układach kwasów dikarboksylowych-molekuły heterocykliczne obserwowano ich warstwowe ułożenie [13].

Badania przewodnictwa elektrycznego zostały wykonane metodą spektroskopii impedancyjnej dla próbek polikrystalicznych. Otrzymane wartości przewodnictwa stałoprądowego przedstawione są na rys. 2.




Rys. 2. Zależność przewodnictwa elektrycznego od odwrotności temperatury dla soli **1** (a) oraz soli **2** (b). W przypadku soli **2**, wartości przewodnictwa stałoprądowego dotyczą: krystalitów ($E_A$=1,66eV), obszarów międzyziarnowych ($E_A$=1,71eV) oraz całej próbki ($E_A$=1,70eV) (na podstawie [12]).

Dla soli **1** zaobserwowaliśmy zmniejszenie wartości przewodnictwa elektrycznego podczas pierwszego grzania (do T=393K). Wynika to z powstawania bezwodnika ftalowego z kwasu ftalowego. W przypadku soli **2**, zmierzona impedancja zawiera składowe od obszarów ziarnowych oraz międzyziarnowych, charakterystyczne dla próbek polikrystalicznych.

**Podziękowanie:**
Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2017-2020, jako projekt badawczy w ramach programu "Diamentowy Grant

**Literatura**

[1] T. Norby, *Journal of Chemical Engineering of Japan* **40** (2007) 1166
[2] Q. Chen, F. El Gabaly, F. Aksoy Akgul, Z. Liu, B. S. Mun, S. Yamaguchi, A. Braun *Chem. Mater.* **25** (2013) 4690
[3] K.A. Mauritz, R.B. Moore *Chem. Rev*. **4535** (2004) 104
[4] Y. Iwai, T. Yamanishi, *Polymer Degradation and Stability* **94** (2009) 679
[5] T. Norby, *Solid State Ionics* **125** (1999) 1
[6] A.I. Baranov, *Crystallography Reports* **48** (2003) 1012
[7] B. Millington, S. Du, B.G. Pollet, *Journal of Power Sources* **196** (2011) 9013
[8] A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, *Energy Fuels* **28** (2014) 7303
[9] Y. Li, S. Wang, P.-C. Su, *Scientific Reports* **6** (2016) 22369
[10] A.Vourros, V.Kyriakou, I.Garagounis, E.Vasileiou, M.Stoukides *Solid State Ionics* **306** (2017) 76
[11] K.D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth, J. Maier, *Electrochimica Acta* **43** (1998) 1281
[12] S. Zięba, A. Dubis, P. Ławniczak, A. Gzella, K. Pogorzelec-Glaser, A. Łapiński, *Electrochimica Acta* **306** (2019) 575
[13] A. Rachocki, K. Pogorzelec-Glaser, P. Ławniczak, M. Pugaczowa-Michalska, A. Łapiński, B. Hilczer, M. Matczak, A. Pietraszko *Cryst. Growth Des*. **14** (2014) 1211

# R-10

## ADVANCES IN X-RAY CRYSTALLOGRAPHY

**Marcus J. Winter**

*Rigaku Europe SE, Neu Isenburg, nr. Frankfurt, Germany*
*e-mail: marcus.winter@rigaku.com*

Rigaku Oxford Diffraction formally commenced operations on the 29th April, 2015 and is now successfully operating for over four years. With the formation of the new organisation, the widest range of X-ray sources, X-ray diffractometer configurations 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 first incarnation of this was our all new XtaLAB Synergy instrument platform: which will be reported upon.

The range of instrument configurations will be summarised, and illustrated with a number of particular example applications. New capabilities which have established themselves over the recent year include the continuously variable software-controlled automated divergence for the X-ray source and the XtalCheck-S attachment for direct 'in situ' crystal screening and data-collection.

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 newest version of the CrysAlis$^{Pro}$ software suite features the support of a number of all 'legacy' Rigaku instruments (such as the XtaLAB Pro, XtaLAB mini and others based on AFC goniometers). Hybrid Photon Counting (HPC) X-ray area detectors are now established as the foremost for all studies in X-ray crystallography. HPC detectors are supported in the CrysAlis$^{Pro}$ software suite with the new HPCAD-IMS pipeline: giving automatically optimal operating conditions for pixel detectors. Improved hard and software allow the highest speed data acquisition.

Most recently, we have introduced the HyPix-Arc 150° HPC detector. The benefits of this new technology in X-ray crystallography data-collection will be outlined.

In CrysAlis$^{Pro}$, multi-threaded data acquisition and data reduction pipelines allow fast concurrent data reduction. The 'What Is This?' tool gives chemical connectivity information: typically in less than 2 minutes. AutoChem offers a fine-tuned structure completion algorithm and integrates the latest structure solution and refinement tools. AutoChem also includes a new structure visualizer called 'StructureExplorer'. StructureExplorer is closely linked with AutoChem and the Olex2 program: offering the user easiest handling of the structure, from solution to report. 'Ewald 3D' is a formidable new tool CrysAlis$^{Pro}$: powerfully displaying the actual pixel intensity data from all images of the data-set and most readily allowing the recognition of 'twinned' crystals, superlattices, modulated structures, quasicrystals, diffuse scattering and other subtle crystallographic phenomena.

# R-11

## EMPYREAN – THE INTELLIGENT DIFFRACTOMETER

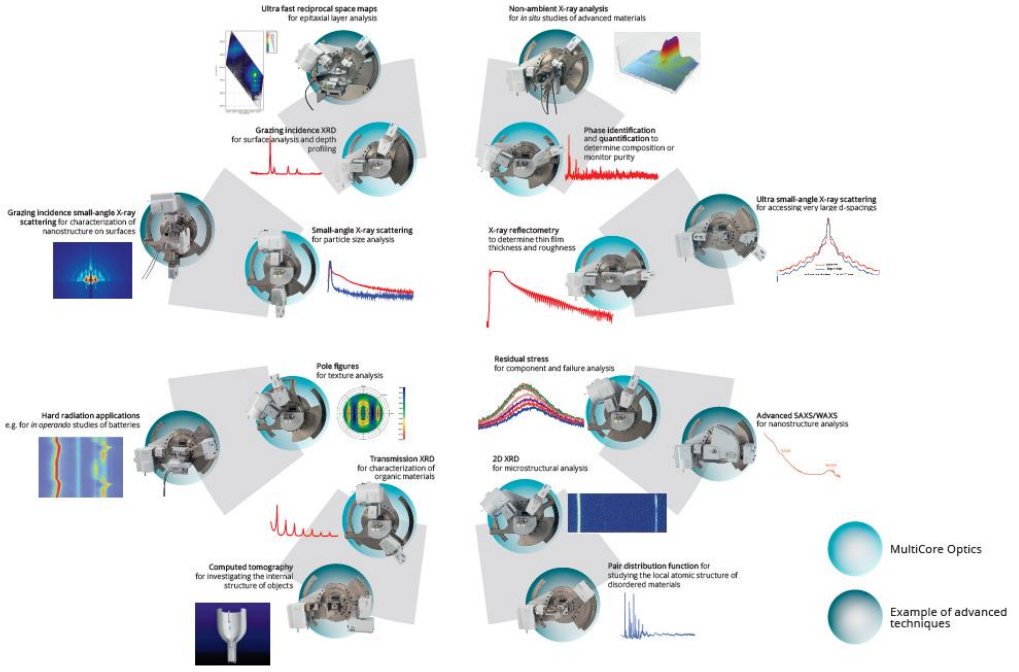
**Application Competence Centre XRD[1], Szymon Stolarek[2]**

[1]*Malvern Panalytical B.V., Lelyweg 1, Almelo, The Netherlands*
[2]*Malvern Panalytical B.V., Ostrobramska 101 A, Warszawa, Polska*

### Meet the third generation of the Empyrean multipurpose platform

Listening to users of our renowned system at over a thousand universities, research centers and industries around the world, we have now redefined the concept of a multipurpose X-ray diffraction (XRD) instrument.
The new Empyrean is the first fully automated multipurpose diffractometer that allows the largest variety of measurements without any manual intervention. Our newly designed MultiCore Optics featuring iCore and dCore take care of the work.
The MultiCore Optics do not need any human intervention.

- Prepare batches of samples to run overnight or over weekends and maximize instrument utilization.
- Automate multiple measurement geometries to facilitate a more complete understanding of your samples.
- Simplify training of new students or personnel and lower the barrier to perform advanced X-ray applications.
- Reduce time loss caused by mistakes of inexperienced users.
- Execute subsequent user-independent automated analysis on your samples using software such as our industry-leading HighScore package.




## AUTOMATED FLEXIBILITY WITH MULTICORE DIFFRACTOMETER

**Main benefits of the MultiCore system**

- Run heterogeneous sample types and different applications in one uninterrupted batch
- Increase sample throughput by at least 30%
- Reduce user training time by 30%
- Optimize resolution and intensity automatically
- Detect impurities or minor phases either with 40% better sensitivity or 40% faster
- Save time using pre-defined measurement strategies for easy operation

## INTUITIVE FOR BEGINNERS, FLEXIBLE FOR ADVANCED USERS

The new Empyrean with MultiCore Optics simplifies access to advanced techniques even for the novice user. At the same time, it is still possible to quickly exchange X-ray optics without the need for realignment, thanks to our proven PreFIX concept. Advanced users can thus acquire the optimal data quality for the most advanced applications.
Empyrean will of course remain future-proof: whenever new tasks arise in your laboratory or when new X-ray applications are developed, you can easily add the necessary optics to your system and they will be recognized.

# R-12

## DYFRAKTOMETRIA PROSZKOWA FIRMY RIGAKU – APLIKACJE

**Tadeusz Glenc**

*Testchem sp. z o.o. www.testchem.eu*

Omówiono nowe propozycje firmy Rigaku w dziedzinie zastosowania dyfraktometrii proszkowej.

Przedstawiono ciekawe aplikacje dyfraktometrów proszkowych firmy Rigaku np. w dziedzinie ochrony pracy i ochrony środowiska. Nowe oprogramowanie o nazwie StudioII umożliwia szybką analizę krzemionki respirabilnej oraz azbestu na filtrach.

Specjalne uchwyty oraz oprogramowanie powoduje, że taka analiza może być stosowana z powodzeniem w jednostkach zajmujących się zawodowo ochroną pracy. Możliwość użycia do tego celu małego dyfraktometru Miniflex600 może spowodować rozpowszechnienie tej metody w Polsce.

Innym ciekawym zastosowaniem dyfrakcji proszkowej jest badanie baterii litowych. Korzystając w dyfrakcji można obserwować stan naładowania baterii, z zastosowaniem uchwytów specjalnych i oprogramowania.

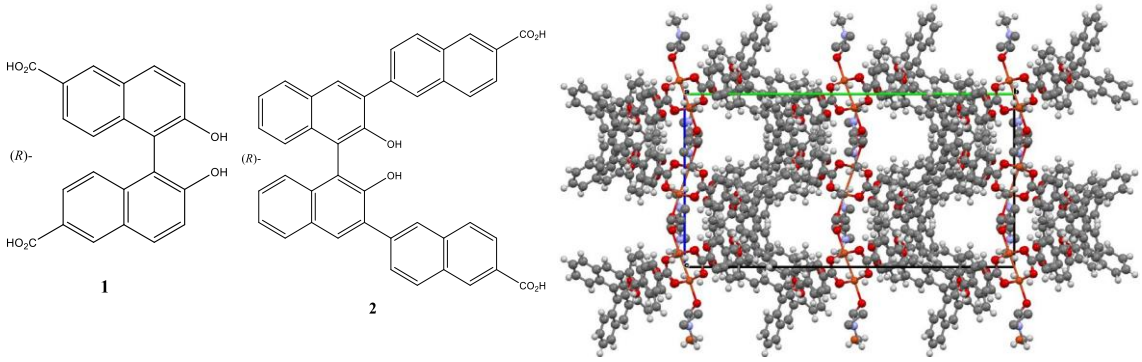
# R-13

## NOWE HOMOCHIRALNE MOF-y ZASTOSOWANE DO RODZIAŁU ENANCJOMERÓW – SYNTEZA I STRUKTURA

**Maja Morawiak[1], Koichi Tanaka[2], Zofia Urbańczyk-Lipkowska[1]**

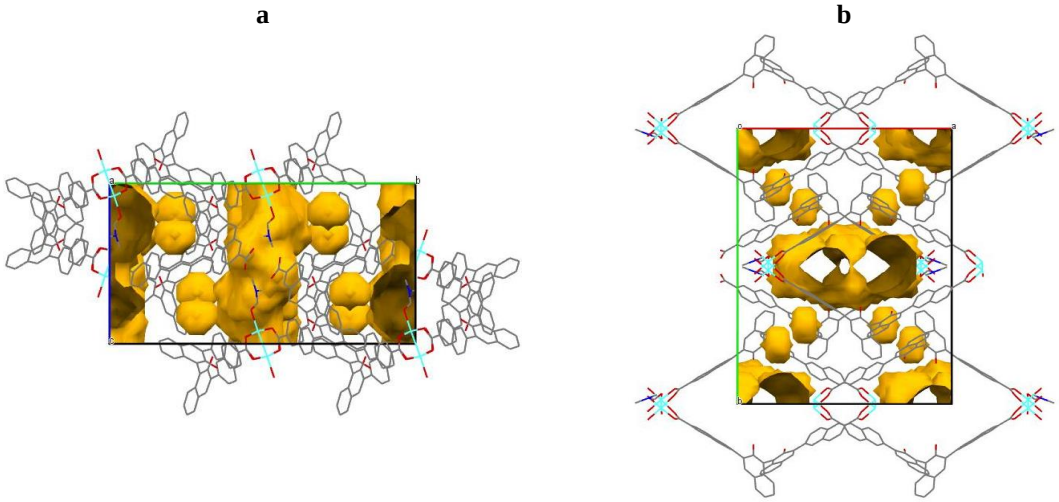
*[1]Instytut Chemii Organicznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa*
*[2]Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, Suita, Osaka 564-8680, Japan*

Nowe homochiralne struktury metalo-organiczne (MOF) z rozszerzoną klatką otwartą opartą na ligandzie (*R*)-3,3′-bis(6-karboksy-2-naftylo)-2,2′-dihydroksy-1,1′-binaftylowym (rys. 1) zsyntetyzowano i wykorzystano jako nową chiralną fazę stacjonarną do wysokosprawnej chromatografii cieczowej.




Rys. 1. Struktura chemiczna ligandów **1** i **2** użytych do otrzymania MOF-a oraz upakowanie kryształu (*R*)-CuMOF-**2**.

Do charakterystyki kolumny wypełnionej chiralnym MOF-em zastosowano jako anality dwanaście racematów obejmujących *sec*-alkohole, sulfotlenki, epoksydy, laktony, 1,3-dioksolan-2-ony i oksazolidynony [1]. Doświadczalnie, homochiralny MOF oferował dobrą zdolność rozpoznawania molekularnego, co sugeruje dobre perspektywy zastosowania chiralnych MOF-ów jako faz stacjonarnych do enancjoseparacji.

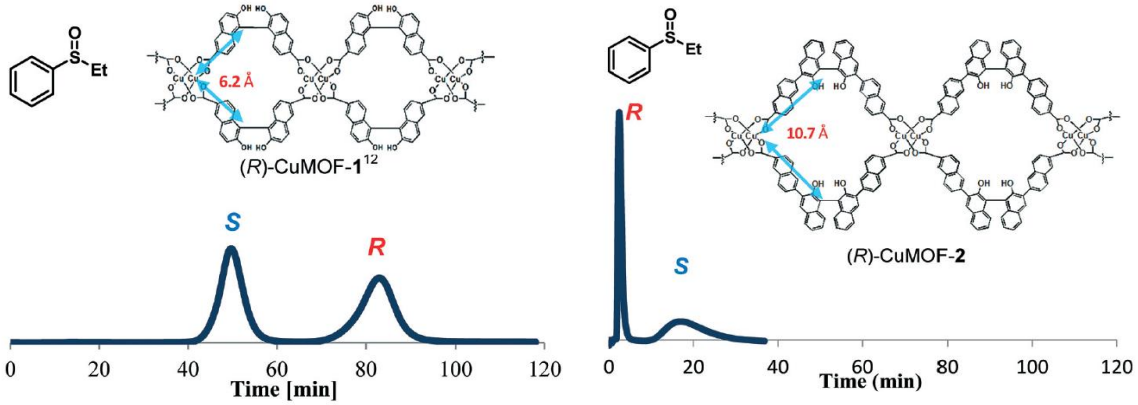



Rys. 2. Widok struktury krystalicznej (*R*)-CuMOF-2 **a)** wzdłuż osi a i **b)** wzdłuż osi b, który pokazuje prostokątny kształt kanałów biegnących nieskończenie wzdłuż osi c.

# R-13

Przedstawiamy w komunikacie syntezę i badania nowego chiralnego (*R*)-CuMOF-2, który ze względu na wydłużony łańcuch boczny chiralnego ligandu (2) ma większą wnękę molekularną niż (*R*)-CuMOF-1 [2]. Rozwiązanie struktury krystalicznej (*R*)-CuMOF-2 umożliwiło ocenienie wielkości kanałów i wnęk. Obliczona powierzchnia Connolly'ego – kolor żółty (rys. 2) – zajmuje ok. 1474 $Å^3$, tj. 14,3% całej objętości komórki, a powstałe kanały mają rozmiary około 9 × 15 Å.

Różnice rozmiarów wnęk w homochiralnych Cu-MOF-ach powodują różne zachowaniem się tych związków w kolumnach chromatograficznych. Gdy zastosowano (*R*)-CuMOF-1 jako wypełnienie kolumny do rozdziału sulfotlenku etylo-fenylowego, najpierw pojawił się izomer (S), a następnie izomer (R), jak pokazano na rys. 3 – po lewej. Gdy w kolumnie zastosowano (*R*)-CuMOF-2 do oddzielenia tej samej pary enancjomerów, zaobserwowano efekt odwrotny. Najpierw pojawił się pik z izomeru (R), a następnie z izomeru (S) – rys. 3 po prawej.




Rys 3. Chromatogramy HPLC na kolumnie wypełnionej (*R*)-CuMOF-1 (po lewo) i (*R*)-CuMOF-2 (po prawo) użytej do rozdzielenia sulfotlenku etylo-fenylu przy natężeniu przepływu 1.0 mL min−1.

Racjonalne projektowanie molekularne umożliwiło uzyskanie trójwymiarowego chiralnego MOF-a o korzystnej architekturze kanałów, odpowiednich do wydajnego rozpoznawania i chiralnej separacji.

**Literatura**

[1] K. Tanaka, T. Muraoka, D. Hirayama and A. Ohnishi, *Chem. Commun.*, **48** (2012) 8577.
[2] K. Tanaka, S. Nagase, T. Anami, M. Wierzbicki, Z. Urbanczyk-Lipkowska, *RSC Adv.*, **6** (2016) 111436.

# R-14

# HOST-GUEST COMPLEXES OF PILLAR[5]ARENE MODIFIED BY CARBOXYLIC ACID GROUPS WITH VIOLOGEN DERIVATIVES

**Helena Butkiewicz, Sandra Kosiorek, Oksana Danylyuk, Volodymyr Sashuk**

*Institute of Physical Chemistry Polish Academy of Sciences,*
*44/52 Kasprzaka 01-224 Warsaw*

Pillar[n]arenes, first reported by Ogoshi in 2008 [1], are highly symmetrical pillar-shaped compounds composed of n hydroquinone units. They also have many hydroxyl groups on both rims. These features and their rigid hydrophobic, electron-rich cavity make them great candidates as host molecules for various electron-deficient or cationic guests.

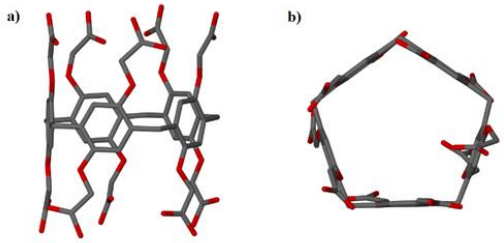



Fig. 1 Views of CPA5: side (a) and top (b).

My project focuses on water soluble pillar[5]arenes substituted by carboxyl groups (CPA[5]) (Fig. 1). Under basic conditions, there are negatively charged carboxylate centers, making the CPA[5] to act as receptors for cations in water. Moreover, these carboxyl groups are located at the terminal positions of flexible aliphatic chains, so they can adjust to the size and shape of guest molecules.

Here we want to present X-ray structure of the carboxylic acid substituted pillar[5]arene in the form of its host–guest complexes with viologen derivatives (Fig. 2)

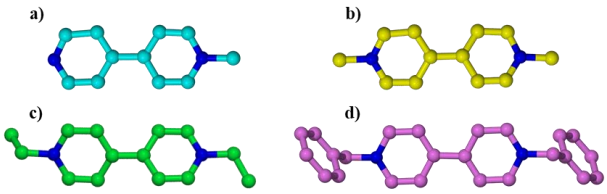



Fig. 2 Viologen derivatives: methyl viologen (a) dimethyl viologen (b) diethyl viologen (c) and dibenzyl viologen (d)

These studies provide new information on the formation of the host-guest complexes of CPA[5] with viologen derivatives, the interactions responsible for their formation and the aggregation of the molecules in the crystal lattice. In a broader perspective it may have potential applications in drug delivery and molecular recognition systems.

**Literature**

[1] Ogoshi, S. Kanai, S. Fujinami, T. Yamagishi, Y. Nakamoto; J. Am. Chem. Soc., **130** (2008) 5022.

# R-15

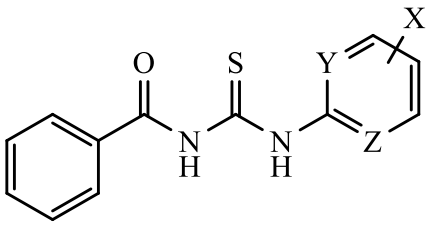
# SYNTEZA, WŁAŚCIWOŚCI I STRUKTURA WYBRANYCH POCHODNYCH TIOMOCZNIKA ORAZ ICH ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH Z KATIONAMI METALI O KONFIGURACJI $d^{10}$

**Damian Rosiak, Andrzej Okuniewski i Jarosław Chojnacki**

*Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska*
*ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*
*damianrosiak91@gmail.com*

Inżynieria krystaliczna zajmuje się projektowaniem i syntezą kryształów o pożądanych właściwościach w oparciu o zrozumienie i wykorzystanie oddziaływań międzycząsteczkowych. Aby zrealizować główny cel inżynierii krystalicznej, jakim jest umiejętność przewidywania struktur krystalicznych, niezbędne jest przebadanie jak największej liczby związków o podobnej budowie. Ma to na celu poszerzenie wiedzy na temat oddziaływań międzycząsteczkowych [1].

W ramach przeprowadzonych badań zsyntezowana została seria ligandów 1-benzoilotiomoczniowych, które zostały wykorzystane do syntezy związków kompleksowych z halogenkami metali o konfiguracji elektronowej $d^{10}$ (miedziowce na +1 stopniu utlenienia i cynkowce na +2 stopniu utlenienia).




Ogólna struktura zsyntezowanych ligandów:
X – podstawnik (-H, -Me, -Cl, -Br, -I, -OH, -OMe w pozycji *orto*, *meta* lub *para*),
Y, Z – atom azotu lub grupa CH.
Ponadto zsyntezowano 1-benzoilo-3-(3,4-dimetoksyfenylo)tiomocznik oraz 1-benzoilo-3-*tert*-butylotiomocznik.

Podczas wystąpienia przedstawione zostaną wyniki badań przeprowadzonych w trakcie studiów doktoranckich. Zaprezentuję motywy strukturalne otrzymanych związków i produkty reakcji pobocznych. Łącznie zostanie zaprezentowanych 30 struktur benzoilotiomoczników oraz 4 ich solwaty; 19 związków kompleksowych miedzi(I), 1 srebra(I), 1 kadmu(II) i 28 rtęci(II); 9 związków heterocyklicznych i ich 4 formy polimorficzne; 4 struktury benzoilomoczników i 1 produkt kondensacji.

Zsyntezowanie dużej liczby ligandów o różnym rozmieszczeniu podstawników oraz użycie różnych halogenków metali pozwoliło na otrzymanie szerokiej gamy związków kompleksowych, co z kolei dało możliwość prowadzenia dyskusji na temat wpływu części organicznej oraz nieorganicznej na ich finalną strukturę.

**Literatura**

[1] G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc*., **135** (2013) 9952.

# R-16

## STRUKTURY KRYSTALICZNE FOLDAMERÓW

**Barbara Wicher[a], Daniela Mazzier[b,c], Soumen De[c], Victor Maurizot[c], Ivan Huc[b,c]**

*[a]Uniwersytet Medyczny w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Polska*
*[b]Uniwersytet Ludwika i Maksymiliana w Monachium, Butenandtstrasse 5-13, D-81377 Monachium, Niemcy*
*[c]Uniwersytet w Bordeuax, 2 rue Escarpit, 33600 Pessac, Francja*

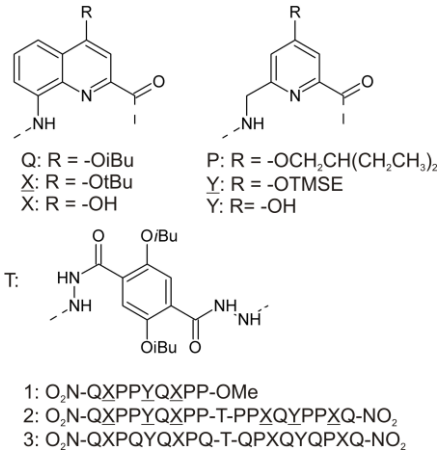
Możliwość pełnienia różnego rodzaju funkcji przez biopolimery np. białka, związana jest z rzędowością ich struktury. Dla przykładu, pojedyncza α-helisa nie „zdziała" wiele w porównaniu do białka pełnej długości przyjmującego strukturę trzeciorzędową. Próby otrzymywania syntetycznych, całkowicie abiotycznych układów zdolnych do tworzenia stabilnych struktur wyższego rzędu trwają od dawna, jednak ze względu na złożoność zadania, sukcesów na tym polu jest niewiele [1].

Foldamery to syntetyczne oligomery przyjmujące zarówno w ciele stałym jak i w roztworze zdefiniowane struktury. Ze względu na rodzaj bloków budulcowych dzieli się je na biotyczne, np. peptoidy, lub abiotyczne, np. aromatyczne oligoamidy.

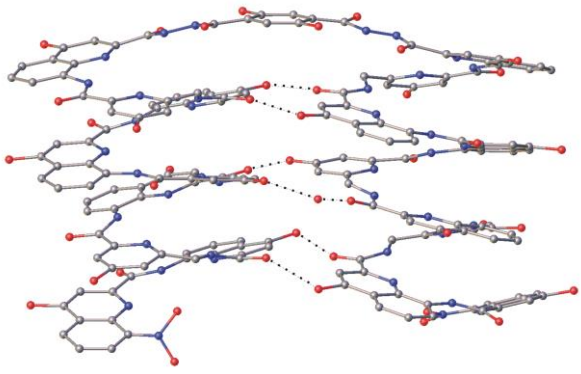
Przedmiotem prezentowanych badań są struktury krystaliczne aromatycznych oligoamidów 1-3 (Schemat 1). W krysztale związku 1 część cząsteczki obejmująca sekwencję QXP jest niezwinięta, natomiast pozostała część przyjmuje postać helisy. Jest to zapewne jedna z wielu możliwych konformacji, jaką w ciele stałym czy roztworze może przyjąć związek 1.

Foldamer 2 składa się z dwóch sekwencji związku 1 połączonych łącznikiem T (Schemat 1). Tym razem sekwencje QXPPYQXPP w całości zwijają się i tworzą helisę.

Związek 3 występuje w pożądanej strukturze trzeciorzędowej i helisy połączone są wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi (Rysunek 1). Co ciekawe, jedno z wiązań wodorowych „zakłócone" jest przez cząsteczkę wody. Takie mostkowanie cząsteczką wody jest często obserwowane w strukturach biopolimerów.




Schemat 1



Rys. 1. Trzeciorzędowa struktura związku 3 stabilizowana wiązaniami wodorowymi

**Literatura**

[1] S. De, B. Chi, T. Granier, T. qi, V. Maurizot, I. Huc, *Nat. Chem.*, **10** (2018) 51.

# R-17

## COLUMNS VS LAYERS: HOW STACKING INTERACTION FEATS HYDROGEN BONDING IN THE CRYSTALS OF 1,3,5-TRIAMINO-2,4,6-TRINITROBENZENE

**Iryna V. Omelchenko**

*[a]SSI "Institute for Single Crystals" NAS of Ukraine, Kharkiv, Ukraine, e-mail:irrika@gmail.com*
*[b]Department of Inorganic Chemistry, V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine*

*Symm*-triaminotrinitrobenzene is widely known as intensive energetic material with layered graphite-like crystal structure. Hydrogen bonds in layers are supposed to be the strongest intermolecular interactions defining the crystal organization of TATB. The response of its crystal structure on the external mechanical impact that was carefully explored in numerous experimental studies is also believed to be directed by intermolecular hydrogen bonds. However, the results of analysis using the quantum chemical calculations modeling the external mechanical impact introduce the new notion about the role of different intermolecular interactions in the supramolecular architecture of TATB crystal and its deformations.

It was shown that, contrary to commonly accepted interpretation, crystals of TATB at zero pressure have columnar but not layered structure. Interaction energy of TATB molecule with each neighboring molecule in stacking column (~9 kcal/mol) is three times as much as interaction energy with each neighboring molecule in hydrogen-bonded layer (~3…3.5 kcal/mol). However the response of different intermolecular interactions does not follow their strength. The strongest interaction is the softest against the mechanical impact: total energy gain with anisotropic compression along the *c* axis (stacking) is very small but the compression along *a* and *b* axes (H-bonds) causes sharp increasing of the energy. The optimization of the crystal structure at isotropic external pressure (up to 60 GPa) also reveals that the crystal is much more responsible along the *c* axis, and the columnar crystal architecture remains unchanged with the dominating role of intermolecular stacking interactions.

# R-18

## *IN SILICO* STUDY OF SYNTHON POLYMORPHISM IN UREA-BARBITURIC ACID CO-CRYSTALS

**Leszek M. Malec, Marlena Gryl, Katarzyna M. Stadnicka**

*Faculty of Chemistry, Jagiellonian University in Kraków, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Poland.*

Recently, co-crystal polymorphs are under intense studies because of their various applications as pharmaceutical and multi-functional materials.[1, 2] The special efforts are made to understand and control the selective crystallization of stable co-crystal polymorphs which comprise of Active Farmaceutical Ingredients (API).[3] It is because the polymorphism has a major impact on the physicochemical properties of materials such as bioavailability, solubility, tabletability etc.[2] For this reason, the industrial application of co-crystals requires screening of co-crystal phases focused on their relative stabilities to avoid unwanted phase transitions and property reduction. As a result, within the group of organic crystals, co-crystals are the only subgroup in which the number of polymorphic entries in Cambridge Structural Database is increasing year on year.[4]

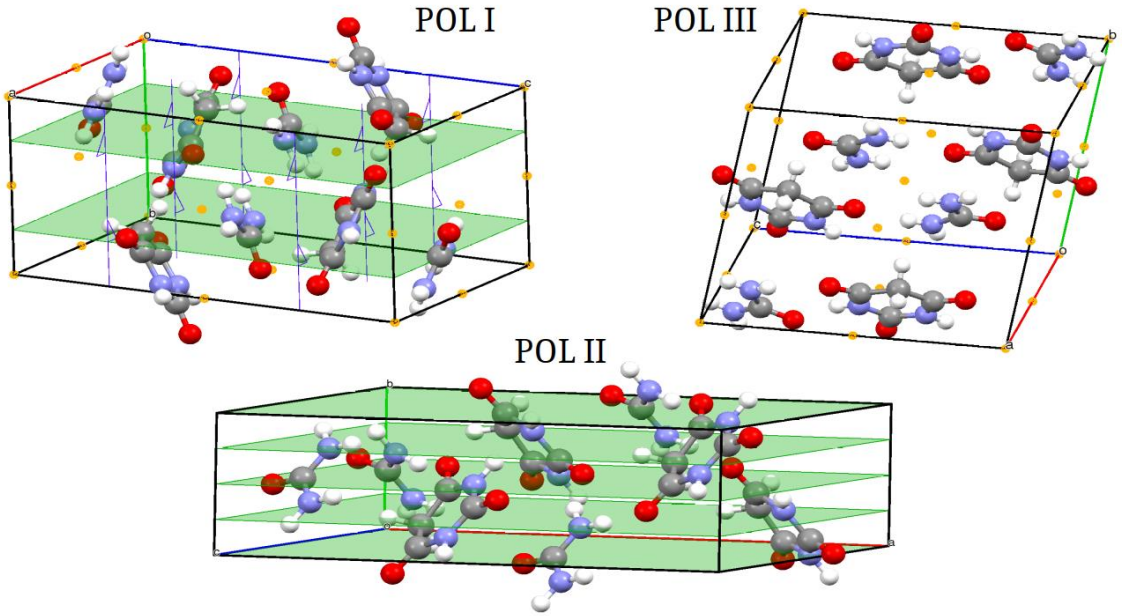



Fig.1. Unit cells of UBA polymorphic forms

The co-crystals of API prototype - barbituric acid with urea (1:1, UBA) are one of the three first known examples of synthon polymorphism within co-crystals.[5] The UBA polymorphs belong to P21/c, P-1 and polar Cc space groups (Fig.1). Each UBA polymorph can be characterized with distinct and complex H-bond network. The intermolecular interactions in the UBA co-crystals were so far studied using experimental and theoretical charge density analysis.[6] Additionally, the spectroscopy-monitored periodic flow crystallization methods as well as thermal analysis and IR and Raman spectroscopic studies were reported.[7, 8] However, none of those investigations

succeeded in explaining the ‘metastability’ of the polar UBA polymorph, which to our knowledge is the only known disappearing co-crystal polymorph.
For UBA polymorphs Born-Oppenheimer molecular dynamics (BOMD) simulations were performed in the NVT ensemble. The differences occurring within dynamic character of hydrogen bond networks of individual UBA polymorphs were investigated. Each system was simulated at two temperatures: LT (c.a 100 K) and RT (c.a. 300 K). Two cluster sizes were used in BOMD simulations of each polymorph. To analyze the energy of considered systems secondary simulations were performed in NVE ensemble. The results of BOMD computations were confronted with the DFT based calculations as well as the statistical analysis of H-bond propensities and co-ordination scores. Performed computational procedure gave a new insight into the self-assembly and stability of UBA co-crystals.

**References**

[1] S. Aitipamula, P. S. Chow, R. B. H. Tan, *CrystEngComm*, **16** (2014) 3451.
[2] Engineering of Crystalline Materials Properties: State of the Art in Modeling, Design and Applications, Novoa, J. J., Braga, D., Addadi, L., Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2008.
[3] M. J. Mnguni, J. P. Michael, A. Lemmerer, *Acta Cryst. C* **74** (2018) 715.
[4] K. Kersten, R. Kaur, A. Matzger, *IUCrJ*, **5** (2018) 124.
[5] M. Gryl, A. Krawczuk, K. M. Stadnicka, *Acta Cryst. B* **64** (2008) 623.
[6] M. Gryl, A. Krawczuk-Pantula, K. M. Stadnicka, *Acta Cryst. B* **67** (2011) 144.
[7] K. A. Powell, G. Bartolini, K. E. Wittering, A. N. Saleemi, C. C. Wilson, C. D. Rielly, Z. K. Nagy, *Cryst. Growth Des.* **15** (2015) 4821.
[8] X. Zhang, J. Yang, Y. Wu, X. Zhou, *J. Cryst. Growth* **502** (2018) 45.

# R-19

# EKSPERYMENTALNY ROZKŁAD GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ W MONOKRYSZTALE GROSSULARU POD WYSOKIM CIŚNIENIEM

**Roman Gajda[1], Marcin Stachowicz[2], Anna Makal[1], Szymon Sutuła[1], Jan Parafiniuk[2], Pierre Fertey[3], Krzysztof Woźniak[1]**

*[1]Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-093 Warszawa*
*[2]Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii, Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa*
*[3]Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers - Saint Aubin, B.P. 48, 91 192 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

Wyznaczenie eksperymentalnego rozkładu gęstości elektronowej dla monokryształu pod wysokim ciśnieniem nie jest rzeczą łatwą. Aby tego dokonać należy w jednym eksperymencie połączyć właściwości istotne dla dwóch wymagających technicznie rodzajów pomiarów a mianowicie pomiarów wysokorozdzielczych oraz pomiarów wysokociśnieniowych. Eksperymenty wysokorozdzielcze, czyli takie na podstawie których można za pomocą rozwinięcia multipolowego uzyskać rozkład gęstości elektronowej w krysztale wymagają zebrania kompletnych danych do rozdzielczości około 0.45 Å lub lepszej. Z drugie strony, eksperymenty wysokociśnieniowe dla wytworzenia owego wysokiego ciśnienia wymagają użycia na przykład komory ciśnieniowej z kowadełkami diamentowymi. Komora taka z natury swej budowy ogranicza kompletność zebranych danych. Są więc to dwa eksperymenty sprzeczne ze sobą co do wymagań koniecznych do ich przeprowadzenia.

Opisane do tej pory w literaturze przypadki uzyskiwania eksperymentalnego rozkładu gęstości elektronowej pod wysokim ciśnieniem dotyczyły czystych pierwiastków [1] lub związków nieorganicznych gdzie do uzyskania rozkładu gęstości posługiwano się metodą maksymalnej entropii [2]. Całkiem niedawno pojawiły się doniesienia o próbach przeprowadzenia tego rodzaju eksperymentów dla monokryształów substancji organicznych [3] oraz dyskusja związanych z tym problemów [4]. Nie są to ze względu na trudności eksperymentalne pomiary często spotykane.

Chcielibyśmy przedstawić tutaj wyniki udanego eksperymentu przeprowadzonego pod wysokim ciśnieniem, dla którego zebrano dane wysokorozdzielcze umożliwiające uzyskanie eksperymentalnego rozkładu gęstości elektronowej. Pomiarów dokonano na źródle synchrotronowym w SOLEIL, przy użyciu komory ciśnieniowej nowego projektu. Przedmiotem badań był monokryształ grossularu ($Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ krystalizujący w układzie regularnym, w grupie przestrzennej Ia-3d. Uzyskane wyniki wykazują doskonała zgodność z pomiarem wykonanym przy ciśnieniu atmosferycznym oraz są porównywalne z danymi literaturowymi [5].

**Literatura**

[1] R. Li, J. Liu, L. Bai, J.S. Tse, G. Shen, *Appl. Phys. Lett.*, **107** (2015) 072109.
[2] T. Yamanaka, T. Okada, Y. Nakamoto, *Phys. Rev. B*, **80** (2009) 094108.
[3] N. Casati, A. Kleppe, A. P. Jephcoat, /P. Macchi, *Nat. Commun*, **7** (2016) 10901.
[4] N. Casati, A. Genoni, B. Meyer, A. Krawczuk, P. Macchi, *Acta Cryst. B*, **73** (2017) 584.
[5] R. Destro, R. Ruffo, P. Roversi, R. Soave, L. Leconte, L. Lo Presti, *Acta Cryst. B*, **73** (2017) 722.

# R-20

## MODELLING OF CRYSTAL STRUCTURES WITH A SIGNIFICANT DEGREE OF DISORDER

**Wojciech A. Sławiński**

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

Powder X-ray and neutron diffraction techniques are a powerful tool to investigate crystalline materials. They can be extremely helpful in determining the average structure of materials. But what happens when the three-dimensional symmetry is not strictly conserved? This is the case for materials where disorder of different kinds plays a crucial role in their structure. There is a group of materials where translational symmetry is not conserved in just one of directions. In that case crystalline layers can stack one on top of another. Than depending of the sequence of the stacked layers and relative translations between the layers, different three-dimensional structures can be built. In order to describe such structures precisely, a probability of given layer sequence occurrence becomes a viable, required parameter. This phenomenon is called "stacking faults" and can be successfully described and modelled by using powder diffraction data. The main difficulty behind it is that since the structure is no longer periodic in all three dimensions and, therefore, no standard crystallography methods such as Rietveld method) can be used. The analysis of diffraction data in the case of partially disordered materials require including the analysis of scattered intensity also in-between the Bragg peaks. This requires more computational efforts and different computational methods. *Discus* package [1] can be used for modelling of bulk structures with stacking faults (in stacking fault mode) and for nano particles by using the Debye equation. Figure 1 shows an example of calculated powder diffraction patterns for three-dimensional *ccp* and *hcp* structures of cobalt, and a structure of randomly stacked layers (intergrowth of *ccp* and *hcp*).

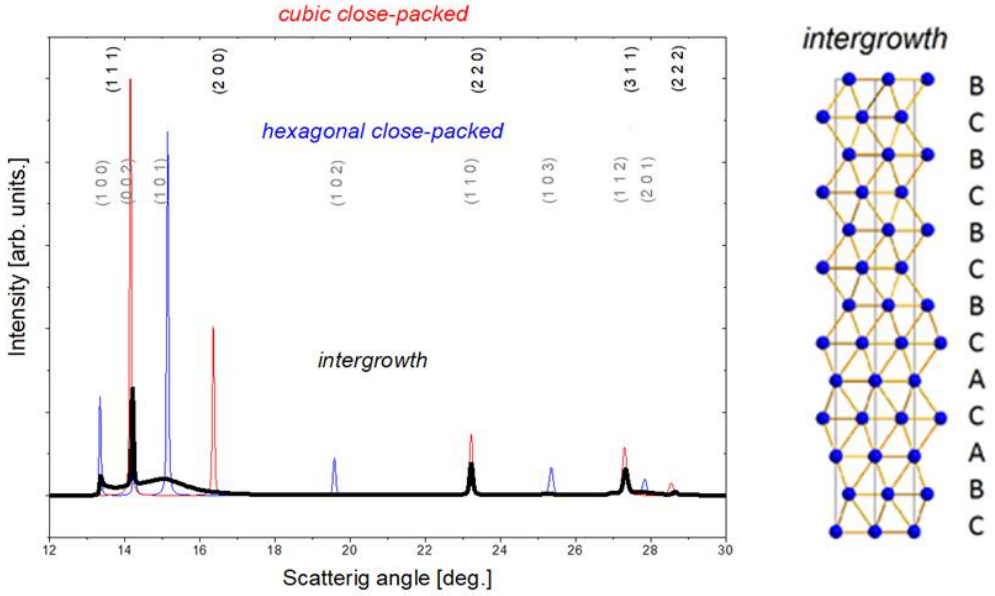



Figure 1 Left panel shows Calculated powder diffraction patterns for three-dimensional periodic structures *ccp* (red) and hcp (blue), and stacking faulted (intergrowth) of *ccp* and *hcp*. An example of the intergrowth structure is shown on the right panel.

# R-20

Several examples of materials showing “stacking faulted” structure be presented. Firstly, one of the catalytically active material from the zeolite family, an intergrowth of SAPO-18/34 structure [2]. Next, a catalytic material of nano Co particles [3-4]) and finally an electrochemically active $MoO_3$ nanobelts [5].

**Literatura**


[1] T. Proffen, R. B. Neder, *Journal of Applied Crystallography*, **30** (1997) 171
[2] W.A. Sławiński, D. Wragg, D. Akopriaye, H. Fjellvåg, *Microporous and Mesoporous Materials*, **195** (2014) 311
[3] W.A. Sławiński, E. Zacharaki, H. Fjellvåg, A.O. Sjåstad, *Crystal Growth and Design*, **18** (2018) 2316
[4] S.W. Price, D.J. Martin, A.D. Parsons, W.A. Sławiński, A. Vamvakeros, S.J. Keylock, A.M. Beale, J.F. Mosselmans, *Science Advances*, **3** (2017) e1602838
[5] W. A. Sławiński, O. Fjellvåg, A. Ruud, H. Fjellvåg, *Acta Cryst. B*, **B72** (2016) 201

# PLAKATY – SESJA A
## POSTERS – SESSION A

# A-1

## DRUG BINDING TO THE RIBOFLAVIN BINDING PROTEIN - A PROTOTYPIC MEMBER OF FOLATE RECEPTOR SUPERFAMILY

**Joanna Loch[1], Joanna Lipowska[1], Wladek Minor[2], Krzysztof Lewiński[1]**

*[1]Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, Department of Crystal Chemistry and Crystal Physics, Gronostajowa 2, 30-387 Krakow, Poland*
*[2]University of Virginia, Department of Molecular Physiology and Biological Physics, 1340 Jefferson Park Avenue, VA 22908, Charlottesville, US*

The folate receptor superfamily (FRS) is the group of proteins of similar architecture but low sequence identity. The family was named after its well-known members, the folate receptors, which bind folates and folic acid derivatives. A characteristic feature of FRS members is the presence of 16 conserved cysteines that form eight disulfide bridges. Searching of *Pfam* database revealed that there are more than 700 proteins containing typical folate receptor architecture and many others possessing folate receptor domain. The folate receptor superfamily is poorly structurally characterized. To date, the only available structures include mouse or human proteins responsible for folate transport or fertilization process, e.g. human folate receptor 1 (FOLR1, RFα, adult form), fetal folate receptor 2 (FOLR2, FRβ) and sperm-egg fusion protein Juno (IZUMO1R, FOLR4).

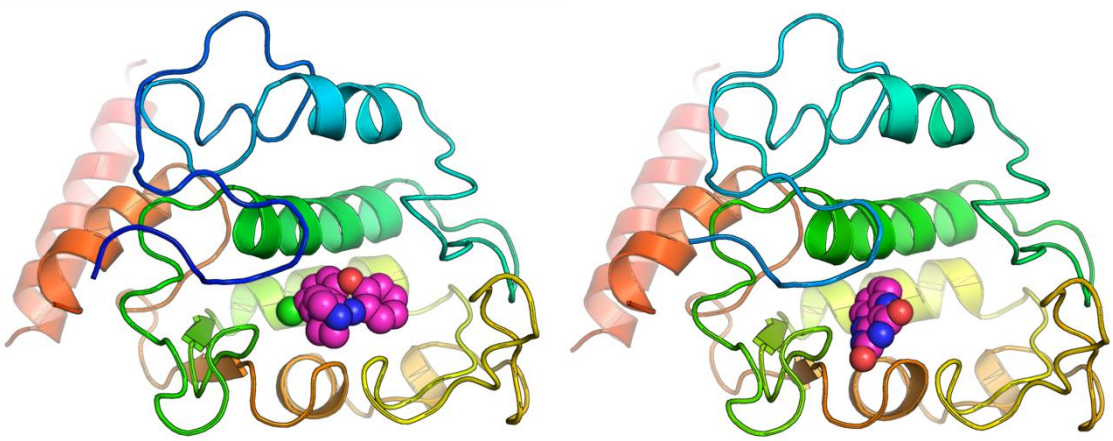


Fig. 1. Crystal structures of RfBP complexes with amoxapine and isoalloxazine.

Chicken riboflavin binding protein (RfBP) belongs to superfamily of folate receptor domain-containing proteins. RfBP is a glycophosphoprotein present in serum and eggs. RfBP can bind riboflavin ($K_d$ 1.3 nM) at pH between 6 and 9 but in the acidic environment, its affinity for riboflavin decreases and ligand is released from binding pocket [1]. Except for vitamin B2 (riboflavin) which is RfBP's natural ligand, it was reported that RfBP can interact with other compounds as anthracycline antibiotics [2], quinine and caffeine [3].

Nowadays new protein scaffolds which can play specialized functions are intensively sought, tested and developed. In order to check if RfBP binding pocket can

accommodate compounds other than riboflavin derivatives, the RfBP complexes with several drug molecules were crystallized (Fig.1.). The determined crystal structures revealed that binding pocket is flexible enough to bind selected drugs containing aromatic and aliphatic fragments. Such findings indicate that RfBP and its structural analogs belonging to the folate receptor superfamily can be potentially utilized as small molecules transportes.

RfBP used for crystallization were isolated from natural source by anion-exchange chromatography. Protein was crystallized by hanging-drop technique. X-ray diffraction data were collected at ASP (Argonne National Laboratory) beamlines 19-ID and 19-BM and using SuperNova diffractometer (Rigaku/Oxford Diffraction). Structures were solved by molecular replacement. pH-dependent structural changes in RfBP were monitored by CD spectroscopy in order to investigate conformational changes in protein chain in pH ranged from 2 to 10.

**References**

[1] M. Bartosík, V. Ostatná, E. Palecek. *Bioelectrochemistry* 76 (**2009**) 70-75.
[2] J. Fisher, K. Ramakrishnan, K.E. McLane iochemistry. 21 (**1982**) 6172-6180.
[3] K. Maehashi, M. Matano, M. Nonaka, S. Udaka, Y. Yamamoto, *Chem Senses.*33 (**2008**) 57-63

# A-2

## DIFFERENT MODES OF LIGAND BINDING BY NEW VARIANTS OF ENGINEERED LACTOGLOBULIN

**Joanna Loch[1], Joanna Lipowska[1], Joanna Śliwiak[2], Jakub Barciszewski[2], Aleksandra Myszkowiak[1], Kinga Pokrywka[1], Magdalena Kowalczyk[1], Mariusz Jaskólski[2], Władek Minor[3], Krzysztof Lewiński[1]**

*[1]Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, Department of Crystal Chemistry and Crystal Physics, Gronostajowa 2, 30-387 Krakow, Poland*
*[2]Polish Academy of Sciences, Institute of Bioorganic Chemistry, Center for Biocrystallographic Research, Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznan, Poland*
*[3]University of Virginia, Department of Molecular Physiology and Biological Physics, 1340 Jefferson Park Avenue, VA 22908, Charlottesville, US*

Bovine β-lactoglobulin (BLG) is a small protein belonging to the lipocalin family. The conserved structural motif of all lipocalins is antiparallel β-barrel which is also the primary binding site for ligands. In physiological conditions BLG forms homodimer (Fig.1), however, pH and ionic strength can affect its oligomeric state and conformation of flexible loops.

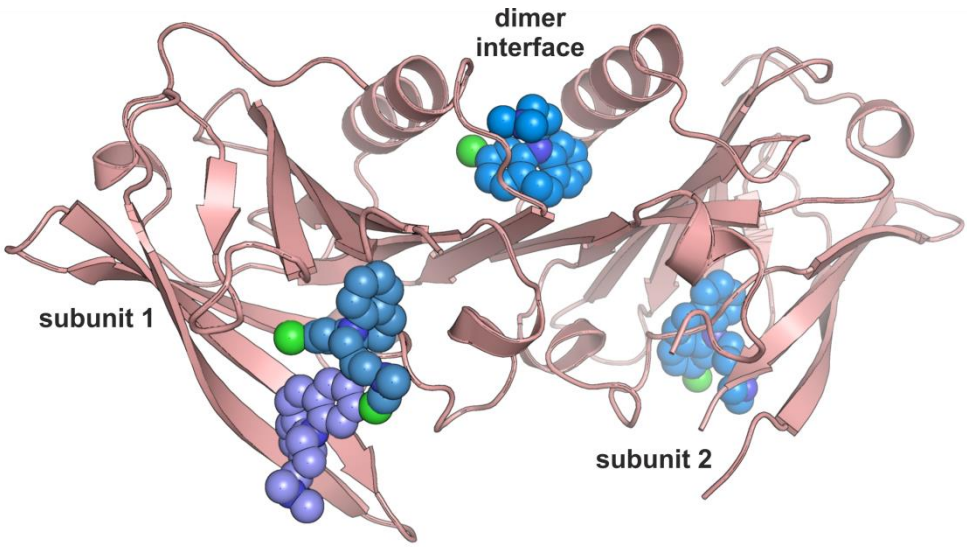



Fig. 1. Crystal structure of the new lactoglobulin variant with four ligand molecules (clomipramine) bound to protein dimer.

The ligand binding specificity of BLG is tunable and can be re-oriented by mutagenesis. New BLG variants presented in this study were obtained by rational mutagenesis of residues in β-barrel at positions: 39, 56, 105 and 107. As a result, a library of new protein variants with affinity to small molecules of tri-cyclic geometry was created. All new mutants were expressed in *E.coli*. Proteins were purified by anion-exchange and size-exclusion chromatography [1] and crystallized by hanging-drop technique. X-ray diffraction data were collected at BESSY Berlin (beamline 14.1), APS Argonne (beamline 19-ID) and at XtaLAB Synergy (Rigaku). Data were processed by XDS, HKL3000 or Crysalis$^{Pro}$. Structures were solved by molecular replacement.

# A-2

Structural analysis revealed that except primary binding site located inside the β-barrel, additional site in the region of the dimer interface is accessible for selected ligands. Most of BLG variants bind single ligand molecule in the β-barrel of each dimer subunit resulting in 1:1 binding stoichiometry (Fig. **2A**) [2]. However, it was proved by the crystal structures and confirmed by ITC, that some mutants are able to bind three ligand molecules per protein dimer (protein:ligand 2:3 stoichiometry). This mode of binding can be achieved in two ways: location of one ligand molecule in the β-barrel of each dimer subunit and presence of single ligand molecule at the dimer interface (Fig. **2B**) or by location of two ligand molecules in the β-barrel of the first subunit and binding the single ligand in the β-barrel of the second subunit (Fig. **2C**).

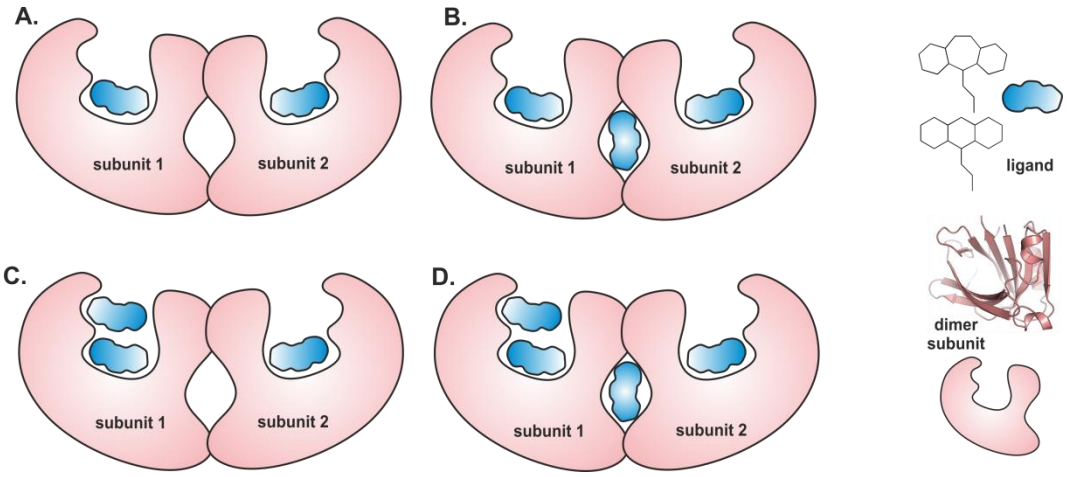



Fig. 2. Possible modes of binding tri-cyclic ligands in the lactoglobulin dimer.

Moreover, it was observed that the selected pairs of BLG mutants and ligands can form complexes with the binding stoichiometry 1:2 (protein:ligand 2:4) (Fig. **2D**). In such structures two ligand molecules are located in the β-barrel of the first subunit, single ligand molecule is bound in the β-barrel of the second subunit and one ligand molecule is accommodated at the dimer interface.

The determined crystal structures have shown that depending on the ligand type and protein variant, different modes of protein-ligand interactions are possible. The binding stoichiometry is strongly related to the type of mutations present in the β-barrel and is associated with dimensions and flexibility of ligands. Such findings are extremely important for further mutagenesis of BLG. They indicate that changes in the shape and geometry of the binding pocket affect not only the region of mutations but also the flexibility of the entire molecule, resulting in formation of the additional site at the dimer interface. Increased stoichiometry of ligand binding observed in some BLG variants makes them good candidates for utilization as small molecules scavengers.

**References**

[1] J.I. Loch, P. Bonarek, M. Tworzydło, A. Polit, et al., Molecular Biotechnology. **58** (2016) 605-618.
[2] J.I. Loch, P. Bonarek, M. Tworzydło, I. Łazińska, et al., Int J Biol Macromol. **114** (2018) 85-96.

# A-3

# FLEXIBILITY, HYDROPHOBIC PATCHES AND SURFACE ANALYSIS OF β-D-GALACTOSIDASE FROM ARTHROBACTER SP. 32CB

**Maria Rutkiewicz, Anna Bujacz, Grzegorz Bujacz**

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

The vast majority of implemented enzymes originate from mesophilic organisms. However, the extremophilic enzymes start to compete with already used mesophilic ones in various branches of industry. Regardless several attempts, the exact mechanism how these enzymes are able to compensate even higher energetic barrier to effectively catalyze reaction is not fully understood. [1]
The structural analysis of crystal structures of β-D-galactosidase from *Arthrobacter* sp. 32cB (*Arth*βDG) [2] may lead to understanding of relationship between specific structural features and enzymes' ability to efficiently catalyze reaction.

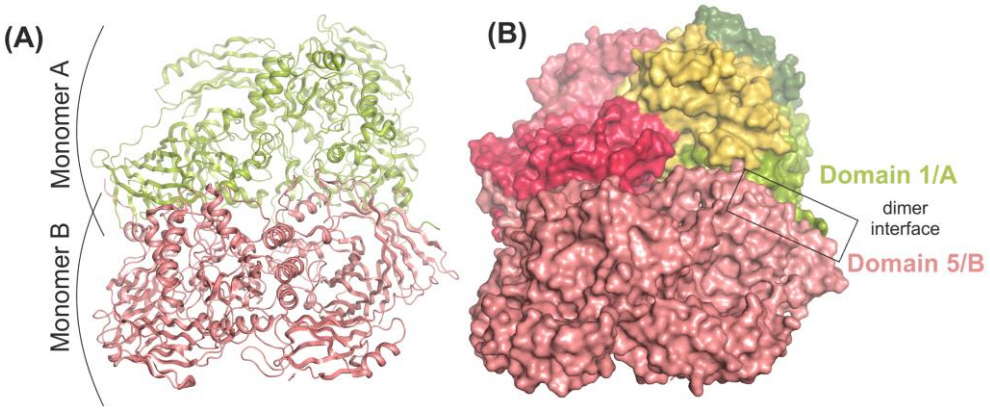



Fig. 1. Crystal structure of functional dimer of *Arth*βDG with distinguished monomers A and B (A); the surface representation of functional dimer, with monomer A colored by domain (B).

The diffraction data of *Arth*βDG were collected at 100 K and at room temperature on BL14.2 line of BESSY Berlin, Germany. The diffraction data of *Arth*βDG were processed in trigonal space group P $3_121$ up to the resolutions of 1.9 and 3.0 Å. Based on the obtained crystal structures, the analysis of flexible regions, tertiary- and quaternary structure was performed. The hydrophobic patches, abundantly present on the surface of this protein were analyzed. The specific composition of solvent accessible surface of *Arth*βDG and its maximization has aneffect on structural flexibility, which may play a key role in cold-adaptation of this enzyme.

This project was financed by National Science Centre Poland: OPUS11 (2016/21/B/ST5/00555) (AB) and ETIUDA6 scholarship (2018/28/T/ST5/00233) (MR).

**References**

[1] R. Cavicchioli, T. Charlton, H. Ertan, S. Mohd Omar, K. S. Siddiqui, T. J. Williams (2011) Biotechnological uses of enzymes from psychrophiles. *Microb Biotechnol*, 4, 449-460.
[2] M. Rutkiewicz-Krotewicz, A.J. Pietrzyk-Brzezinska, M. Wanarska, H. Cieslinski, A. Bujacz (2018) In situ random microseeding and streak seeding used for growth of crystals of cold-adapted beta-D-Galactosidases: Crystal Structure of βDG from *Arthrobacter* sp 32cB. *Crystals*, 8, 13.

# A-4

# CHARAKTERYSTYKA CENTRUM AKTYWNEGO AMINOTRANSFERAZY AMINOKWASÓW AROMATYCZNYCH Z *PSYCHROBACTER* SP. B6

**Jędrzej Rum, Maria Rutkiewicz, Agnieszka Pietrzyk-Brzezińska, Anna Bujacz**

*Instytut Biochemii Technicznej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka, Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź*

Aminotransferaza aminokwasów aromatycznych z *Psychrobacter* Sp. B6 (*Psy*ArAT) przeprowadza jeden z kluczowych dla metabolizmu procesów – transaminację według tzw. bi-bi ping-pong mechanizmu. W jej trakcie α-aminokwas jest przekształcany w α-ketokwas z udziałem kofaktora – fosforanu pirydoksalu (PLP), przechodzącego w fosforan pirydoksaminy (PMP). W drugim etapie PMP reaguje z α-ketokwasem, co prowadzi do powstania analogicznego aminokwasu i powrotu do formy PLP.

Hydroksyanalogi substratów *Psy*ArAT: kwas fenylomlekowy (analog fenyloalaniny – FOH), kwas p-hydroksyfenylomlekowy (analog tyrozyny – YOH) oraz kwas jabłkowy (analog kwasu asparaginowego – DOH) ze względu na podstawienie grupy aminowej grupą hydroksylową stanowią inhibitory kompetycyjne enzymu, gdyż są zdolne do wiązania się w kieszeni aktywnej w sposób podobny do substratów, nie ulegając jednak transaminacji. Hydroksyanalogi substratów zastosowano w procesie kokrystalizacji do utworzenia kompleksów: PsyArAT/FOH, PsyArAT/YOH oraz PsyArAT/DOH. Rozwiązane struktury przestrzenne dały możliwość zbadania centrum enzymu w stadium podobnym do mającego miejsce w trakcie reakcji transaminacji.

Analiza centrum aktywnego enzymu umożliwiła głębsze poznanie mechanizmu reakcji i zmian konformacyjnych zachodzących w jej trakcie. Kluczowym czynnikiem kontrolującym objętość oraz charakter chemiczny kieszeni wiążących są łańcuchy boczne argininy (Arg280) obecne w obu centrach homodimeru, udostępniane sobie wzajemnie przez sąsiadujące monomery. Podczas wiązania hydroksyanalogu kwasu asparaginowego Arg280 przyjmuje pozycję „górną" zapewniając zasadowe środowisko i tworząc kontakty z grupą karboksylową ligandu. Prowadzi to do szczelnego zamknięcia kieszeni i sześciokrotnego zmniejszenia jej objętości do około 50 $Å^3$ względem pustej kieszeni natywnej formy enzymu (PDB id: 4RKC). Dla analogów aminokwasów aromatycznych objętości centrów są dwukrotnie mniejsze niż dla enzymu natywnego i wynoszą ~160 $Å^3$. Jest to również efekt działania łańcucha bocznego Arg280, zajmującego w tym przypadku pozycję „dolną", co uniemożliwia pełne domknięcie kieszeni.

Dane dyfrakcyjne kompleksów zarejestrowano na linii 14.2 synchrotronu BESSY w Berlinie i przeprocesowano programem XDS w grupie przestrzennej $P2_1$ do rozdzielczości 2,35Å dla PsyArAT/YOH i 2,50Å dla PsyArAT/FOH, natomiast dla PsyArAT/DOH w grupie przestrzennej $P6_522$ do wysokiej rozdzielczości 1,62Å.

Badania były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki z grantu: 2016/21/B/ST5/00555.

**Literatura**

[1] Woźniak M., Koziołkiewicz M., Biotechnology, 2005, 4, 68-81
[2] Bujacz A., Rutkiewicz-Krotewicz M., Nowakowska-Sapota K., Turkiewicz M., *Acta Crystallographica D: Biological Crystallography*, 2015, 71, 532-645

# A-5

## BIOLOGICAL ASPECTS OF Hyp-1 PR-10 PROTEIN FROM ST. JOHN'S WORT

**Joanna Śmietańska[1], Joanna Śliwiak[2], Mariusz Jaskolski[2,3], Miroslaw Gilski[2,3], Zbigniew Dauter[4], Radosław Strzałka[1], Janusz Wolny[1]**

*[1]Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, Krakow, Poland;*
*[2]Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznan, Poland;*
*[3]Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznan, Poland;*
*[4]Synchrotron Radiation Research Section, MCL, National Cancer Institute, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, USA*
joanna.smietanska@fis.agh.edu.pl

Pathogenesis-related proteins (PR), currently grouped in 17 classes, are produced by plants under stressful factors. Biological activity of most of them is well known, whereas PR proteins of class 10 (PR-10) have no uniquely assigned biological function despite their abundance and excellent structural characterization. Hyp-1 is a PR-10 protein from the medicinal herb St. John's wort (*Hypericum perforatum*)[1]. Hyp-1 has the canonical PR-10 fold consisting of a seven-stranded antiparallel β-sheet wrapped around a long C-terminal helix α3 supported by a V-shaped motif of two additional helices α1 and α2. Nine β-hairpins and loops connect the β-strands of Hyp-1 except for strands β1 and β2. A large internal cavity formed between helix α3 and the β-sheet naturally suggests a ligand-binding role[2]. This assumption was confirmed by crystallizing Hyp-1 in complex, first with the fluorescent dye anilino-8-naphthalene sulfonate (7Hyp/ANS), and then with the hormone melatonin (Hyp/MEL). In both structures the protein binds its ligands in two internal chambers and a deep surface invagination. The (7-fold modulated) 7Hyp/ANS structure turned out to be a crystallographic challenge and at the same time a mine of structural information as it contains 28 independent protein molecules in an expanded unit cell. In a new experiment, Hyp-1 has been crystallized in the presence of both ANS and MEL and the crystal structure (9Hyp/ANS) turned out to be even more gargantuan, with 9-fold modulation and 36 independent protein molecules. Surprisingly, only one of the 108 internal binding sites, which are variously occupied by ANS, shows an indication of melatonin binding. The paper will discuss the competition between different ligands (including phytohormones) for Hyp-1 binding, as well as the structural aspects (both intra- and intermolecular) of Hyp-1–ligand interactions.

**References**

[1] J. Sliwiak, Z. Dauter, M. Kowiel, A.J. McCoy, R.J. Read, M. Jaskólski, 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.* **D71** (2015), 829–843
[2] J. Sliwiak, M. Jaskólski, Z. Dauter, A.J. McCoy, R.J. Read, Likelihood-based molecular-replacement solution for a highly pathological crystal with tetartohedral twinning and sevenfold translational noncrystallographic symmetry, *Acta Cryst.* **D70** (2014), 471-480
[3] J. Sliwiak, Z. Dauter, M. Jaskólski, Crystal Structure of Hyp-1, a *Hypericum perforatum* PR-10 Protein, in Complex with Melatonin, Front Plant Sci. **7**, (2016), 668

# A-6

# STRUKTURA KRYSTALICZNA HYDROLAZY PEPTYDOGLIKANOWEJ ENPA

**Małecki Piotr Henryk, Mitkowski Paweł, Jagielska Elżbieta, Sabała Izabela**

*Międzynarodowy Instytut Biologii Molekularnej i Komórkowej,*
*Księcia Trojdena 4, 02 - 109 Warszawa*

Głównym składnikiem budulcowym ścian komórkowych bakterii Gram dodatnich jest peptydoglikan (PG). Jego skomplikowana struktura łącząca składniki zarówno peptydowe jak i cukrowe nie przeszkadza w tym, że niemal każde wiązanie wewnątrz PG podatne jest na hydrolizę przez co najmniej jeden enzym [1]. Wśród tych enzymów hydrolitycznych są amidazy, muramidazy, glikozydazy i endopeptydazy.

Te ostatnie są reprezentowane przez metalopeptydazy z rodziny M23. Pełnią one ważne funkcje podczas wzrostu i podziału komórkowego. Z drugiej strony, są czynnikami zwalczającymi konkurencyjne szczepy. Podczas gdy infekcje bakteryjne są częstymi powodami zgonów z powodu antybiotykooporności szczepów, hydrolazy peptydoglikanów mogą być użyte jako narzędzia do walki z tymi bakteriami.

Badania naszej grupy koncentrują się na hydrolazach peptydoglikanów z rodziny M23. Celem projektu jest dostarczenie informacji strukturalnych i zrozumienie zależności między strukturą a specyficznością substratową w rodzinie M23.

Wykrystalizowaliśmy domenę katalityczną enzymu EnpA wyizolowanego z bakterii *Enterococus faecalis.* Białko to charakteryzuje się szeroką specyficznością substratową [2] w porównaniu do innych wcześniej scharakteryzowanych przedstawicieli rodziny jak na przykład LytM czt lizostafiny.

Rozwiązanie struktury krystalicznej EnpA wymagało przezwyciężenia problemów związanych m.in. z występowanie zaledwie 20% frakcji białka w krysztale i obecnością niekrystalograficznych osi symetrii.

**Literatura**

[1] Vollmer W. et al. (2008) Bacterial peptidoglycan (murein) hydrolases. FEMS Microbiol Rev. **32**(2):259-86

[2] de Roca F.R. et al. (2010) Cleavage specificity of Enterococcus faecalis EnpA (EF1473), a peptidoglycan endopeptidase related to the LytM/lysostaphin family of metallopeptidases. J Mol Biol. **14**;398(4):507-17.

# A-7

## STRUCTURAL AND BIOCHEMICAL STUDIES ON REVERSE TRANCRIPTASES

**Elżbieta Nowak[1], Jennifer T. Miller[2], Marion K. Bona[2], Justyna Studnicka[1], Petr V. Konarev[3], Roman H. Szczepanowski[4], Wojciech Potrzebowski[5], Dmitri I. Svergun[3], Jakub Jurkowski[1],Janusz Bujnicki[5], Stuart F. J. Le Grice[2] and Marcin Nowotny[1]**

*[1]Laboratory of Protein Structure, International Institute of Molecular and Cell Biology, Warsaw, Poland*
*[2]Reverse Transcriptase Biochemistry Section, HIV Drug Resistance Program, Frederick National Laboratory, Frederick, MD, USA*
*[3]European Molecular Biology Laboratory, Hamburg Outstation, Hamburg, Germany*
*[4]Biophysics Core Facility, International Institute of Molecular and Cell Biology, Warsaw, Poland*
*[5]Laboratory of Bioinformatics and Protein Engineering, International Institute of Molecular and Cell Biology, Warsaw, Poland*

Reverse transcription is a complex process in which single stranded RNA is converted into integration competent double-stranded DNA. This process is exclusively performed by the enzyme called reverse transcriptase (RT). The RT-s are multidomain proteins which consist of N-terminal polymerase domain and a C-terminal RNase H domain. The multifunctional RTs possess two active sites, first is placed in the polymerase domain, where all DNA elongation steps occur and the second one is within the RNaseH domain which is responsible for RNA hydrolysis within DNA/RNA hybrids. The first structural information for RT was obtained for HIV-1 RT.
The structures of XMRV RT and Ty3 RT in the presence of RNA/DNA hybrid solved by our group reveal a remarkable diversity of RT architecture and mechanism and provide important information on the evolution of these intriguing enzymes.

# A-8

## STRUCTURAL STUDIES OF β-LACTOGLOBULIN INTERACTIONS WITH FLUORESCENT PROBES

**Paulina Wróbel[1], Piotr Bonarek[2], Joanna Loch[1], Krzysztof Lewiński[1]**

*[1]Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, Department of Crystal Chemistry and Crystal Physics, Gronostajowa 2, 30-387 Krakow, Poland*
*[2]Jagiellonian University, Faculty of Biochemistry, Biophysics and Biotechnology, Department of Physical Biochemistry, Gronostajowa 7, 30-387 Krakow, Poland*

β-lactoglobulin (BLG) is a protein belonging to the lipocalin family [1]. A characteristic feature of lipocalin structure is antiparallel β-barrel [2]. As many proteins in this family, BLG can bind ligands inside β-barrel. The Bis-ANS (4,4'-Dianilino-1,1'-Binaphthyl-5,5'-Disulfonic Acid, Dipotassium Salt) and HDAF (5-(N-hexadecanoyl)aminofluorescein) are fluorescent probes which can be used to detect hydrophobic cavities in the protein structures.

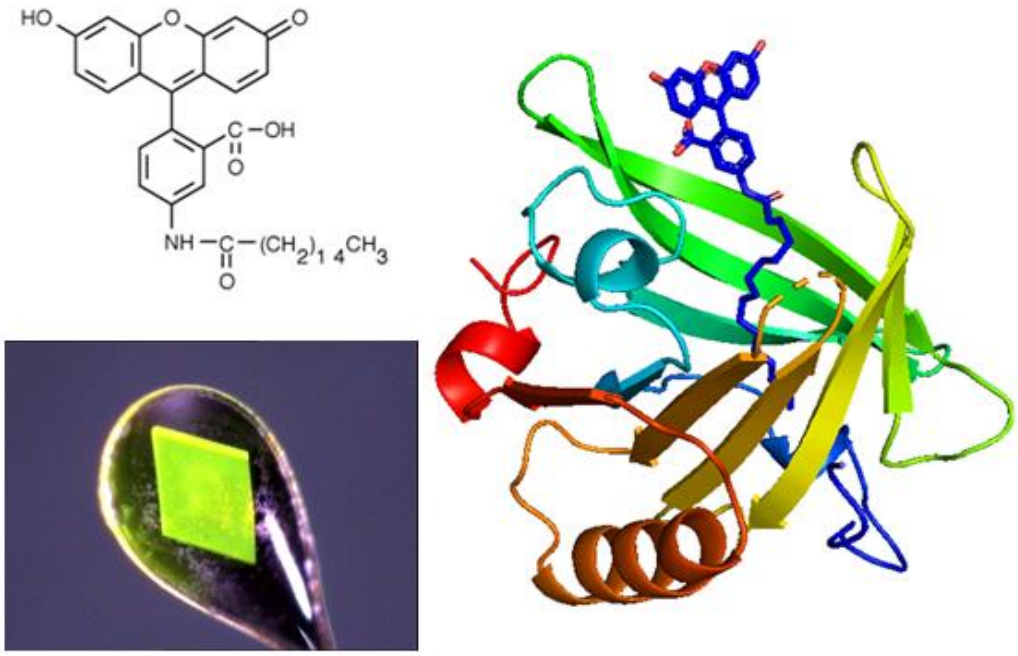



Fig. 1. Fluorescent crystal of BLG-HDAF complex during X-ray data collection. Structure of the fluorescent probe HDAF (fluorescein-conjugated fatty acid derivative). Crystal structure of BLG-HDAF complex.

The aim of this project included crystallization of BLG complexes with the fluorescent probes: HDAF and Bis-ANS (Fig. 1), X-ray data collection, structure solving and refinement. Optimal crystallization conditions, producing crystals suitable for X-ray data collection, were found only for BLG-HDAF complex. Crystals were obtained by the vapor diffusion method in the hanging drop setup. Trigonal crystals ($P3_221$) of BLG-HDAF complex grew in the drops containing 2,4M ammonium sulfate in 1M Tris-HCl pH 8.0. Structure of BLG-HDAF complex was solved by molecular replacement.

# A-8

Analysis of the structure, revealed that HDAF is one of the biggest ligand that can be accommodated inside BLG β-barrel. This demonstrates high flexibility of the β-barrel and presence of strong intermolecular interactions between protein molecules in the crystalline phase. The aliphatic part of HDAF is located at the β-barrel, while the fluorescein is not completely hidden in the binding side.

**References**

[1] J.M.Crowther, Structure, Oligomerisation and Interactions of β-Lactoglobulin (2016)
[2] Li Liang, M. Subirade, β-lactoglobulin. J. Phys. Chem **114** (2010)

# A-9

## BIOCHEMICAL FEATURES AND PRELIMINARY CRYSTAL STRUCTURE STUDIES OF A NEW MEMBER OF TTPA FAMILY

**Anna Pyra[1], Dominika Dańków[1], Elżbieta Nowak[2], Ewa Brzozowska[3]**

*[1]University of Wroclaw, Faculty of Chemistry, 14 F. Joliot-Curie, Wroclaw, 50383, Poland*
*[2]International Institute of Molecular and Cell Biology, 4 Ks. Trojdena, Warsaw, 02109, Poland*
*[3]Hirszfeld Institute of Immunology and Experimental Therapy, Polish Academy of Sciences, 12 R. Weigl, Wroclaw, 53114, Poland*

Tail tubular proteins A (TTPAs) have been considered as structural proteins of environmental bacteriophages but our recent studies revealed that some of TTPAs are dual-function proteins due to their biological activities [1, 2].

A new member of TTPA family is TTPAgp44 of *Klebsiella pneumoniae* bacteriophage KP34. We have characterized this protein in terms of its biochemical features. The biological activity of TTPAgp44 was observed in the antibiofilm test against *Pseudomonas. aeruginosa* PCM 2710 and *Bacillus subtilis* PCM 2021. TTPAgp44 was also able to hydrolyze capsular polysaccharides (cPSs) of *Enterococcus faecium* PCM 1859 and trehalose. So we have identified that TTPAgp44 exhibits trehalase-like activity. The amino acid sequence analysis and bioinformatic tools showed that in the predicted β-stranded region TTPAgp44 contains aspartate and glutamate residues which are essential for catalytic activity of glycoside hydrolases [3].

The purified TTPAgp44 was preliminarily crystallized by the sitting-drop method using robotic screens. After optimization, small crystals of 0.1 x 0.02 x 0.02 mm in size appeared after one week. Prior to X-ray diffraction measurements crystals were soaked in reservoir solution supplemented with 25% glycerol as a cryoprotectant and synchrotron radiation data were collected to 1.46 Å (BESSY II, Berlin). The crystal of TTPAgp44 belongs to triclinic space group P1 and the unit cell parameters are as follows: a =38.859, b = 45.817, c = 51.826 Å, α =89.235, β = 83.580, γ = 85.966 º. We found no potential structural model that could be used to solve the crystal structure of TTPAgp44 by the molecular replacement method. Thus, we plan to obtain the Se-Met derivative crystals of TTPAgp44 and used them to solve the crystal structure of this protein.

This research was supported by National Science Center (Poland), grant no.2017/26/E/NZ1/00249.

**References**

[1] A. Pyra, E. Brzozowska, K. Pawlik, A. Gamian, M. Dauter, Z. Dauter, *Scient. Rep*., 7 (2017) 2223.
[2] E. Brzozowska, A. Pyra, K. Pawlik, M. Janik, S. Górska, N. Urbańska, Z. Drulis-Kawa, A. Gamian, *Scient. Rep.,* 7 (2017) 18048.
[3] G. Davies, B. Henrssat, *Curr. Biol.,* 3 (1995) 853.

# A-10

# PRODUKCJA REKOMBINOWANYCH BIAŁEK *KOMAGATAEIBACTER* , MAJĄCYCH WPŁYW NA SYNTEZĘ NANOCELULOZY BAKTERYJNEJ O OKREŚLONYCH WŁAŚCIWOŚCIACH ORAZ ICH WSTĘPNE BADANIA KRYSTALOGRAFICZNE

**Izabela Szymczak, Agnieszka Pietrzyk-Brzezińska, Małgorzata Ryngajłło, Kajetan Duszyński, Magdalena Sławińska**

*Instytut Biochemii Technicznej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka, ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź*

Najwydajniejszymi producentami celulozy są bakterie z rodzaju *Komagataeibacter*. Celuloza bakteryjna jest bionanomateriałem o wyjątkowych właściwościach fizykochemicznych, które są nadrzędne w stosunku do celulozy roślinnej, gdyż cechuje ją wyższa czystość chemiczna oraz większa wytrzymałość mechaniczna. Jednakże, molekularne podstawy syntezy celulozy nie są do końca poznane. Wciąż poszukiwane są strategie umożliwiające poprawienie dochodowości produkcji celulozy bakteryjnej. Badania na bakteriach z rodzaju *Komagataeibacter* pozwoliły na poznanie białek bezpośrednio zaangażowanych w metaboliczną ścieżkę prowadzącą do syntezy celulozy. Wiedza ta jednak nie wystarcza do zrozumienia sieci zależności oraz regulacji, która wpływa na intensywność tego procesu oraz na właściwości wydzielanego biomateriału. Na podstawie przeprowadzonych w Instytucie Biochemii Technicznej PŁ analiz transkryptomów obok dobrze poznanego operonu *bcsA*/*bcsB/bcsC/bcsD* (*bcsI*) zauważono, że wysokiej ekspresji ulegają geny *bcsX/bcsY/bcsZ* wchodzące w skład drugiego operonu (*bcsII*). Ponieważ sekwencja genu *bcsY* wykazywała uderzające podobieństwa do sekwencji genów szeregu transacylaz związanych z błoną, wysunięto hipotezę, że operon *bcsII* wytwarza acylowaną celulozę. Analiza ekspresji genów wykazała również, że gen *bcsX* jest eksprymowany na prawie trzy razy wyższym poziomie niż kodujący niezbędne do syntezy celulozy bakteryjnej białko gen *bcsAI*, należący do pierwszego operonu. Jednak funkcja białek BcsX oraz BcsZ nie jest znana, ale wykazują one podobieństwo do białek z rodziny SGNH/GDSL. Białka te nie posiadają bliskich homologów sekwencyjnych oraz strukturalnych w bazach danych. Jednakże, aktywność białek z drugiego operonu może mieć wpływ na właściwości bionanocelulozy, tj. acylacja prowadziłaby do powstania acylowanej celulozy. Z powodzeniem udało się przygotować konstrukty pozwalające na ekspresję genów *bcsX, bcsY* i *bcsZ* bakterii *Komagataeibacter xylinus* E25 w bakteryjnym systemie ekspresyjnym. Jedynie białko BcsX uzyskano w formie rozpuszczalnej i oczyszczono na kolumnie niklowej. W wyniku krystalizacji metodą dyfuzji par uzyskano kilka kryształów tego białka. Niestety niska rozdzielczość danych dyfrakcyjnych nie umożliwiła rozwiązania struktury krystalicznej białka BcsX. W przyszłości konieczne będzie dalsze zoptymalizowanie warunków krystalizacji w celu uzyskania większych kryształów dobrze rozpraszających promieniowanie rentgenowskie.

# A-11

## LIGAND-INDUCED CYP1B1 ACTIVE-SITE STRUCTURAL CHANGES: MOLECULAR DYNAMICS STUDIES

**Zbigniew Dutkiewicz[a], Michał Wojtaszak[a], Renata Mikstacka[b]**

[a]*Department of Chemical Technology of Drugs, Poznan University of Medical Sciences, Grunwadzka 6, 60-780 Poznań, Poland*

[b]*Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Ludwik Rydygier Collegium Medicum, Nicolaus Copernicus University in Toruń, Dr A. Jurasza 2, 85-089 Bydgoszcz, Poland*

Human cytochrome P450 (CYP1B1) is an extrahepatic enzyme involved in the oxidative metabolism of endo- and exogenous substrates. CYP1B1 plays an important role in pathogenesis of hormone-induced cancers. Therefore the inhibition of CYP1B1 activity is considered as a potential target for cancer chemoprevention; on the other hand this enzyme may be utilized to activate anticancer prodrugs because of CYP1B1 overexpression in cancer cells. CYP1B1 involvement in cancer therapy require extended knowledge of CYP1B1 interactions with its ligands.

To study interactions with inhibitors and their influence on CYP1B1 structure, series of 3,4-dimethoxy-*trans*-stilbene derivatives [1] were docked to the crystal structure of human CYP1B1 (PDB ID: 3PM0) [2] and subjected to molecular dynamics simulations (Fig. 1).

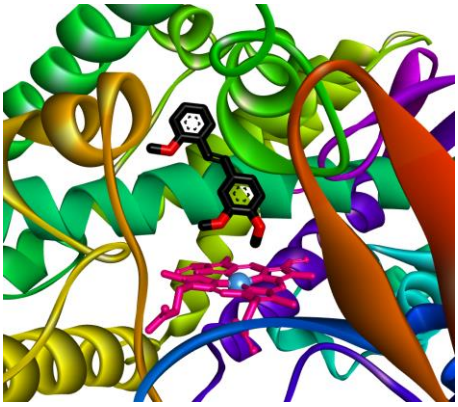


Fig. 1. Averaged structure of 3,4,2'-trimethoxy-*trans*-stilbene–CYP1B1 complex.

This allowed us to determine structural changes that occur in the substrate recognition sites (SRS) of CYP1B1 complexed with inhibitor molecules. The presence of water molecules in the binding site (active site solvation) and their role in the formation of hydrogen bond network was also analyzed.

**Aknowledgements**

This study was supported by the grant from Poznan University of Medical Sciences, Statutory Research no. 502-01-03313427-08870.

**References**

[1] R. Mikstacka, M. Wierzchowski, Z. Dutkiewicz, A. Gielara-Korzańska, A. Korzański, A. Teubert, S. Sobiak, W. Baer-Dubowska, *Med. Chem. Commun*., **5** (2014) 496.

[2] A. Wang, U. Savas, C. D. Stout, E. F. Johnson, *J Biol Chem*, **286** (2011) 5736.

# A-12

## INTERACTIONS OF MODIFIED LYSOPHOSPHATIDIC ACIDS WITH SERUM ALBUMIN

**Weronika Bartnik, Izabela Szymczak, Grzegorz Bujacz**

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

Serum albumin is the most abundant protein in blood of vertebrates. It regulates osmotic pressure and transports many substances, such as fatty acids, metabolites, hormones and drugs as well as metal ions. Structure of human serum albumin (HSA) has been known for more than 20 years and there are a number of its structure complexes with various ligands deposited in PDB. Serum albumin can bind 11 short or 7 medium and long-chain fatty acids [1].

The aim of the study is to investigate a way of binding modified lysophosphatidic acids: 1-O-lauroyl-2-methoxy-glycerol-3-phosphate (Lau-OMe-LPA) and 1-O-myristoyl-sn-glycerol-2,3-cyclic phosphorodithioate (Myr-2S-cPA) to HSA and to compare their location in serum albumin binding sites.

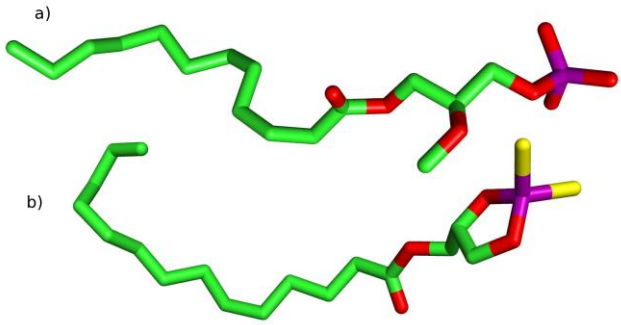



Fig. 1. Modified lysophosphatidic acids: a) Lau-OMe-LPA; b)Myr-2S-cPA.

These fatty acids are signaling molecules involved in many physiological processes, such as reproduction or neurological ones [2]. However, while LPAs are stimulating cell proliferation, cPAs act in on opposite way: as antiproliferative agents, being responsible for suppression of metastasis and invasion of various cancer cells. These modified LPAs and cPAs can exhibit a therapeutic properties. That is why many studies have been conducted in order to get to know their properties together with the way of their transport in blood.

The structure of HSA/Lau-OMe-LPA was determined in P1 space group to 2.2 Å resolution and the ligand binding sites were characterised. Structural analysis of investigated modified lysophosphatidic acids interactions with binding pockets in HSA and ESA enabled interesting conclusions.

The research has been financed by Polish National Center from grant: 2013/11/B/ST5/02271.

**References**

[1] Sekula B, Ciesielska A, Rytczak P, Koziołkiewicz M, Bujacz A. Structural evidence of the species-dependent albumin binding of the modified cyclic phosphatidic acid with cytotoxic properties. *Biosci Rep*. 2016; 36, 1-13; art:e00338

[2] Sheng X, Yung YC, Chen A, Chun J. Lysophosphatidic acid signalling in development. *Development*. 2015;142:1390-5.

# A-13

## THE NATURE OF INTERACTIONS IN CRYSTALLINE DARUNAVIR. X-RAY, DFT STUDY AND HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS

**Wioleta Edyta Śmiszek-Lindert[1], Jan Małecki[2], Marzena Rams-Baron[3,4]**

*[1]School of Pharmacy with the Division of Laboratory Medicine in Sosnowiec, Medical University of Silesia in Katowice, Jagiellonska 4, 41-200 Sosnowiec, Poland*
*[2]Institute of Chemistry, Faculty of Mathematics, Physics and Chemistry, University of Silesia, 9th Szkolna St., 40-007, Katowice, Poland*
*[3]A.Chelkowski Institute of Physics, University of Silesia, 75 Pulku Piechoty 1, 41-500 Chorzow, Poland*
*[4]Silesian Center for Education and Interdisciplinary Research, 75 Pulku Piechoty 1A, 41-500 Chorzow, Poland*

Darunavir (DRV) is an antiretroviral protease inhibitor that is used in the therapy and prevention of human immunodeficiency virus (HIV) infection and the acquired immunodeficiency syndrome (AIDS). Darunavir is a proteinomimetic, azapeptide that blocks the catalytic site of the HIV protease preventing cleavage of viral polyprotein precursors into mature, functional proteins that are necessary for viral replication. When given in combination with other antiretroviral agents, darunavir has been shown to lower HIV RNA levels and delay onset of AIDS related complications. Darunavir has been approved for use in the United States in 2003 and is indicated for the treatment of HIV, typically in combination with low "booster" doses of ritonavir, a potent CYP 3A4 inhibitor [1, 2].

In the crystal of DRV, molecules are linked by N—H···O hydrogen-bonding interactions. The crystal belongs to the *orthorhombic* system with space group $P2_12_12_1$. The cell parameters: a = 9.9862 (4) A˚, b = 16.6217 (7) Å, c = 19.0294 (7) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$, $V$ = 3158.6 (2) Å$^3$, Z = 4, μ = 0.15 mm$^{-1}$, T = 295 K.

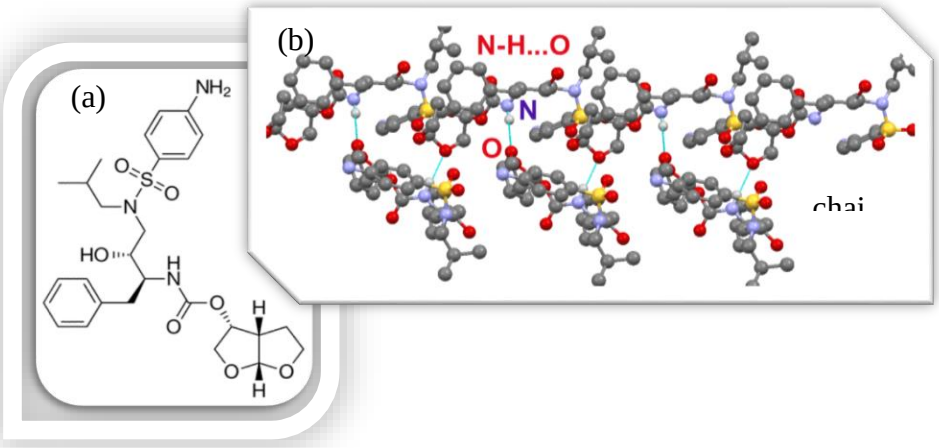



Fig. 1. (a) The chemical structure of darunavir; (b) The fragment of the N-H…O hydrogen bonds chain.

3D Hirshfeld surface (HS) analysis has been performed for visualizing and quantifying intermolecular interactions in the crystal packing of DRV. The dominant interaction between oxygen (O) and hydrogen (H) atoms can be observed in the HS as

the red areas. HS analysis gave fingerprint plots showing enrichment ratios for H···H (61.4%), O···H (26.1%) and C···H (10.3%) contacts indicating a high propensity for H···H interactions to form in the crystal. The HS of a molecule has been mapped using the descriptor $d_{norm}$ which encompasses two factors: $d_e$, representing the distance of any surface point nearest to the internal atoms; $d_i$, representing the distance of the surface point nearest to the exterior atoms and also with the van der Waals radii of the atoms [3, 4]. Colour scale is between -0.566 au (red) and 1.629 au (blue).

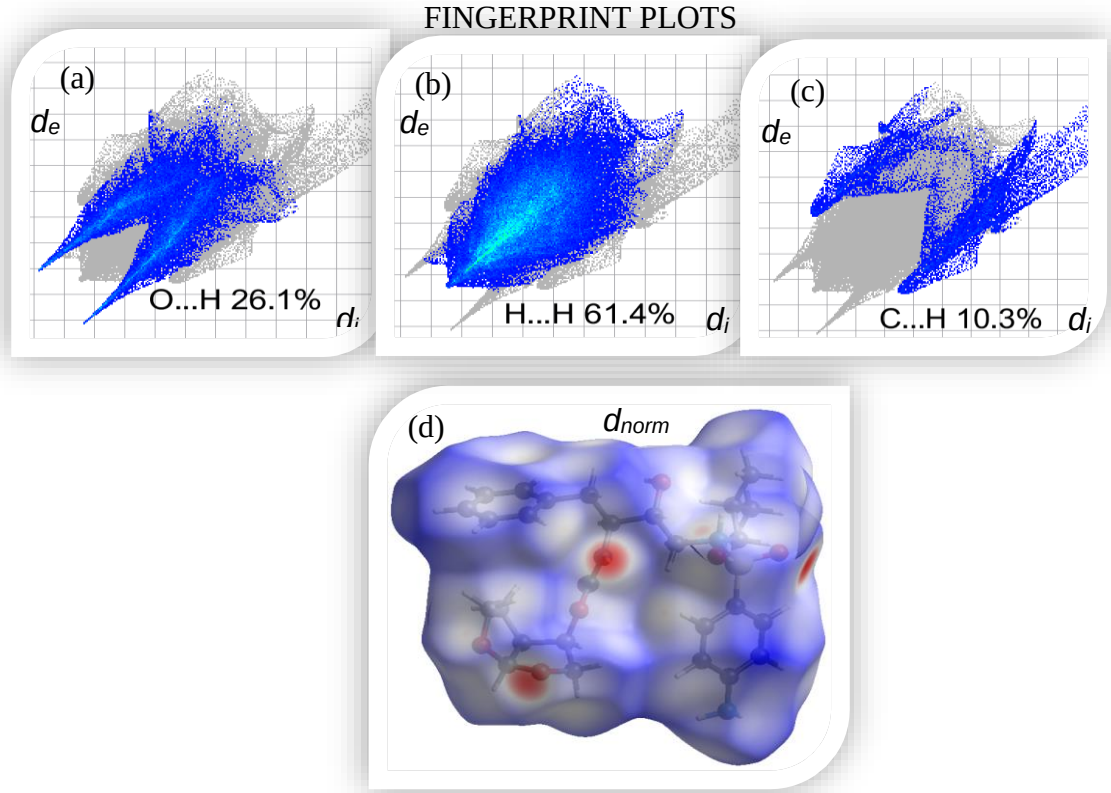



Fig. 2. (a), (b) and (c) Summary of 2D fingerprint plots showing the relative contributions of the main specific intermolecular contacts in the crystal of DRV; (d) The 3D Hirshfeld surface mapped with $d_{norm}$, with red colored regions showing the main shorter contacts with neighboring molecules.

DFT calculations: various theoretical molecular parameters like molecular energy, atomic charges, dipole moment, thermodynamic parameters, donor-acceptor natural bond orbital (NBO) hyperconjugative interaction energies, frontier molecular orbitals energies, HOMO-LUMO gap, electrostatic potential, chemical reactivity descriptors, molecular polarizability and non-linear optical (NLO) properties have been also calculated and presented.

**Acknowledgement** Calculations have been carried out using resources provided by Wrocław Centre for Networking and Supercomputing (http://wcss.pl), grant No. 95.

**References**

[1] https://livertox.nlm.nih.gov/Darunavir.htm
[2] A. Antinori, A. Lazzarin, A. Uglietti, M. Palma, D. Mancusi, R. Termini, *Scientific Reports*, **8**, (2018) 5288.
[3] W.E. Śmiszek-Lindert, E. Chełmecka, S. Góralczyk, M. Kaczmarek, *J. Mol. Struct.* **1128** (2017) 619-628.
[4] W.E. Śmiszek-Lindert, E. Chełmecka, O. Lindert, A. Dudzińska, I. Kaczmarczyk-Sedlak, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **201** (2018) 328-338.

# A-14

# THE IMPORTANCE OF H-BONDS IN CRYSTALLINE 5-(2,5-DIMETHYLPHENOXY)-2,2-DIMETHYLPENTANOIC ACID. X-RAY, HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS, DFT AND FT-IR STUDY

**Wioleta Edyta Śmiszek-Lindert[1], Henryk Flakus[2], Ewa Bębenek[1], Monika Kadela-Tomanek[1]**

*[1]School of Pharmacy with the Division of Laboratory Medicine in Sosnowiec, Medical University of Silesia in Katowice, Jagiellonska 4, 41-200 Sosnowiec, Poland*
*[2]Institute of Chemistry, Faculty of Mathematics, Physics and Chemistry, University of Silesia, 9th Szkolna St., 40-007, Katowice, Poland*

The molecule of 2-dimethyl-5-(2,5-dimethylphenoxy) pentanoic acid is amphipathic, it carries a long hydrophobic backbone of an alkyl-benzene and a negatively charged carboxylic acid group in the other end (Fig. 1 (a)) [1]. In the year of 1976, 2-dimethyl-5-(2,5-dimethylphenoxy) pentanoic acid has been introduced in the market as a hypolipidemic drug with its profound ability to reduce plasma triglyceride level. Moreover, a number of basic, preclinical and clinical studies have proposed that 2-dimethyl-5-(2,5-dimethylphenoxy) pentanoic acid may be used as an immunomodulatory, anti-inflammatory and anti-migratory drug [1].

The structure of 2-dimethyl-5-(2,5-dimethylphenoxy) pentanoic acid crystals is stabilized by the presence of the intermolecular O—H···O hydrogen bridges resulting in the formation of centrosymmetric dimers. Fragment of hydrogen bonded dimer has been illustared in Figure 1 panel (b). The crystal belongs to the *monoclinic,* system with space group $P2_1/n$. The cell parameters: a =14.861 (1) A˚, b = 7.364 (1) Å, c = 27.948 (2) Å, $\beta$ = 93.42° (1), $V$ = 3053.1 (5) Å$^3$, Z = 8, μ = 0.60 mm$^{-1}$, T = 296 K. The full X-ray data for the crystals are available, as given in [2].

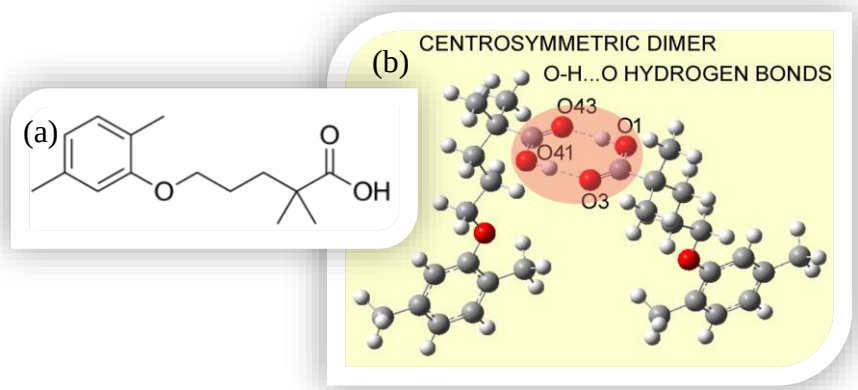



Fig. 1. (a) The chemical structure of 2-dimethyl-5-(2, 5-dimethylphenoxy) pentanoic acid; (b) The fragment of the O-H…O hydrogen bonds dimer.

3D Hirshfeld surface (HS) analysis has been performed for visualizing and quantifying intermolecular interactions in the crystal packing of 2-dimethyl-5-(2, 5-dimethylphenoxy) pentanoic acid. The dominant interaction between oxygen (O) and hydrogen (H) atoms can be observed in the HS as the red areas. HS analysis gave fingerprint plots showing enrichment ratios for H···H (71.9%), O···H (14.7%) and C···H (12.1%) contacts indicating a high propensity for H···H interactions to form in the crystal (see Fig. 2 (a-c)). The HS of a molecule has been mapped using the descriptor $d_{norm}$ which

encompasses two factors: $d_e$, representing the distance of any surface point nearest to the internal atoms; $d_i$, representing the distance of the surface point nearest to the exterior atoms and also with the van der Waals radii of the atoms [3, 4]. Colour scale is between -0.741 au (red) and 1.797 au (blue), Fig. 2 (d) and (e).

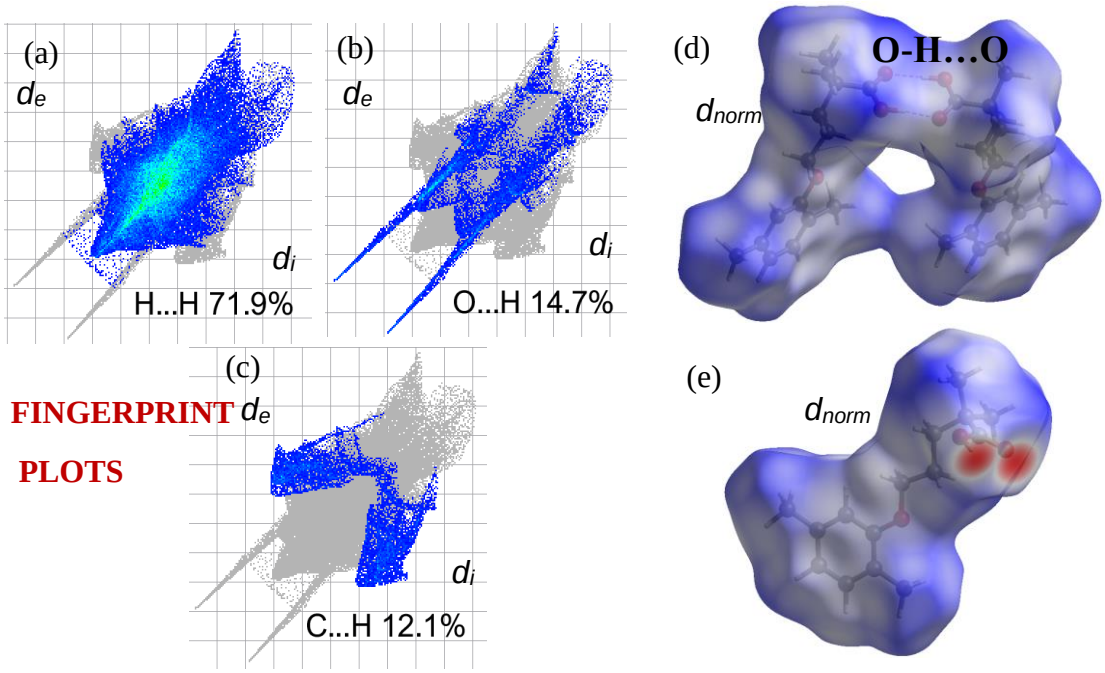



Fig. 2. (a), (b) and (c) summary of 2D fingerprint plots showing the relative contributions of the main specific intermolecular contacts in the crystal; (d) and (e) The 3D Hirshfeld surface mapped with $d_{norm}$, with red colored regions showing the main shorter contacts with neighboring molecules.

DFT calculations: various theoretical molecular parameters like molecular energy, atomic charges, dipole moment, thermodynamic parameters, donor-acceptor natural bond orbital (NBO) hyperconjugative interaction energies, frontier molecular orbitals energies, HOMO-LUMO gap, electrostatic potential, chemical reactivity descriptors, molecular polarizability and non-linear optical (NLO) properties have been also calculated and presented. Herein, it should be pointed that the calculated geometrical parameters demonstrated very good approximation with the experimental data and they became the basis for the calculating of the vibrational frequencies. The comparison of the theoretical FT-IR and Raman spectra for monomer and dimer with the experimental spectra has been also discussed.

**Acknowledgement** Calculations have been carried out using resources provided by Wrocław Centre for Networking and Supercomputing (http://wcss.pl), grant No. 95.

**References**

[1] A. Roy, K. Pahan, *Immunopharmacol Immunotoxicol*, **31** (2009) 339–351. doi:10.1080/08923970902785253.
[2] B. Bruni, S. Coran, M. di Vaira, V. Giannellini CCDC 277714: Experimental Crystal Structure Determination, (2005). doi: 10.5517/cc99zj2.
[3] W.E. Śmiszek-Lindert, E. Chełmecka, S. Góralczyk, M. Kaczmarek, *J. Mol. Struct.* **1128** (2017) 619-628.
[4] W.E. Śmiszek-Lindert, E. Chełmecka, O. Lindert, A. Dudzińska, I. Kaczmarczyk-Sedlak, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **201** (2018) 328-338.

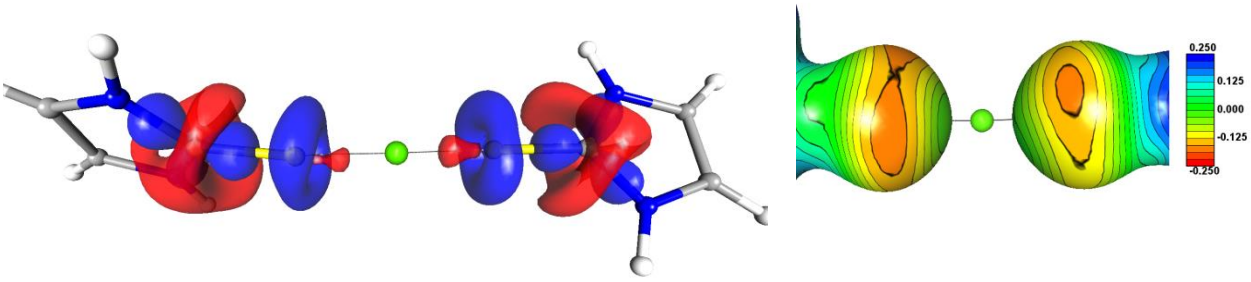
# A-15

## NATURA ODDZIAŁYWANIA S···S

**Anita Grześkiewicz, Agata Owczarzak, Maciej Kubicki**

*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza , Poznań*

Oddziaływanie międzycząsteczkowe pomiędzy atomami siarki często klasyfikowane jest jako wiązanie chalkogenowe, w którym siarka odgrywa zarówno rolę donora jaki i akceptora gęstości elektronowej. Analogicznie jak w przypadku wiązania halogenowego, oddziaływanie chalkogenowe byłoby więc wynikiem oddziaływania obszaru o dodatnim potencjale (σ-hole) z atomem elektroujemnym, stąd też geometria takiego kontaktu powinna umożliwiać spełnienie tych warunków. Jak do tej pory przedmiotem badania oddziaływań pomiędzy atomami siarki były związki, w których atom ten jest związany z dwoma innymi za pomocą wiązania kowalencyjnego (np. R-S-H, R-S-R)[1,2]. My postanowiliśmy sprawdzić jaki charakter moją kontakty pomiędzy tionowymi atomami siarki.




a b

Rys. 1. a) Mapa deformacyjnej gęstości eletronowej b) potencjału elektrochemicznegow obrębie kontaktu S···S p

Wykonaliśmy analizę cząsteczek trzech tioamidów, dla których zaobserwowano krótkie lub bardzo krótkie odległości pomiędzy tionowymi atomami siarki (3.22-3.35 Å). Ze względu na odległą od preferowanej geometrię tych kontaktów postanowiliśmy przyjrzeć im się nieco dokładniej, analizując rozkłady gęstości elektronowej, otrzymany dla nich doświadczalnie, metodą wysokorozdzielczej rentgenowskiej analizy strukturalnej.

Analiza topologiczna wykazała obecność punktów krytycznych charakterystycznych dla wiązania (BCP) pomiędzy tionowymi atomami siarki we wszystkich trzech badanych tioamidach (aminotiouracyl. tion imidazolowy, tion tiazolidynowy). Punkty te charakteryzowały się stosunkowo wysoką gęstością elektronową w porównaniu do przewidywanej „mocy" oddziaływania. Niemniej jednak analiza pozostałych własności BCP nie potwierdza tezy o przyciągających właściwości kontaktów S···S w badanych związkach.

**Literatura**

[1] Ivana S. Antonijević, Goran. V. Janjić, Miloš K. Milčić Snežana D. Zarić Crystal *Growth & Design,* 2016, 16, 2, 632-639

[2] M. Pyziak, J.Pyziak,M. Hoffman, M Kubicki *Crystal Growth & Design,* 2015, 15, 11, 5223-5232

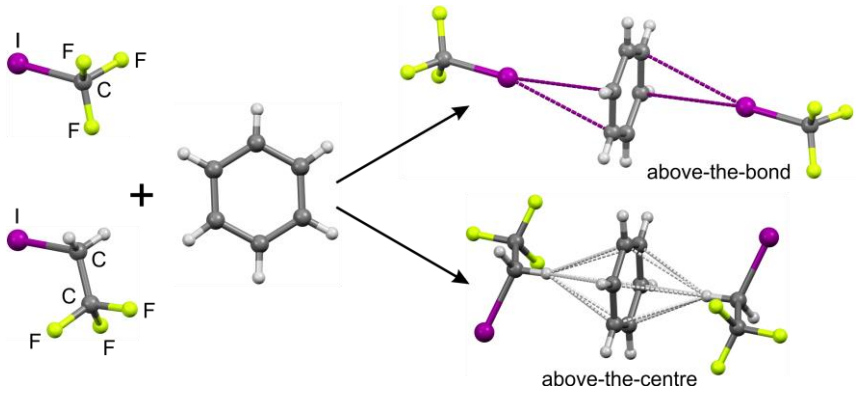
# A-16

## ATTRACTION FORCES IN $CF_3I$, $CF_3CH_2I$ AND THEIR BENZENE CO-CRYSTALS

**Maciej Bujak[1,2], Hans-Georg Stammler[2], Sebastian Blomeyer[2] and Norbert W. Mitzel[2]**

*[1]Faculty of Chemistry, University of Opole, Oleska 48, 45-052 Opole, Poland, e-mail: mbujak@uni.opole.pl;*
*[2]Lehrstuhl für Anorganische Chemie und Strukturchemie and Centrum für Molekulare Materialien CM2, Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld, Germany, e-mail: mitzel@uni-bielefeld.de*

Low-temperature single crystal X-ray diffraction study preceded by *in-situ* crystallization allowed determining the occurrence and hierarchy of interactions that are formed in trifluoroiodomethane, $CF_3I$ and 1,1,1-trifluoro-2-iodoethane, $CF_3CH_2I$ as well as in their benzene $(CF_3I)_2{\cdot}C_6H_6$ and $CF_3CH_2I{\cdot}C_6H_6$ co-crystals [1]. The comparison of molecular arrangements and non-covalent interactions illustrates that both $CF_3I$ and $CF_3CH_2I$ crystals are governed by I···I and F···F homo-halogen bonds. The co-crystallization of $CF_3I$ and $CF_3CH_2I$ with $C_6H_6$ changes the type and pattern of attraction forces. It leads to the formation of above-the-bond C–I···π and above-the-centre C–H···π interactions between halogenoalkane and benzene molecules in $(CF_3I)_2{\cdot}C_6H_6$ and $CF_3CH_2I{\cdot}C_6H_6$, respectively [2,3]. The nature and characteristics of these interactions clearly demonstrate the predominantly electrostatic character of type II halogen bonds between halogenoalkane molecules and weaker, but attractive and mainly dispersion-type interactions between the co-crystal formers.




The financial support from Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD, scholarship programme: Research Stays for University Academics and Scientists, 2017 for M. B.) and Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, grant Mi477/28-2, project no. 271386299) is gratefully acknowledged.

**References**

[1] M. Bujak, H.-G. Stammler, S. Blomeyer, N. W. Mitzel, *Chem. Commun.*, **55** (2019) 175.
[2] A. V. Vasilyev, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *Chem. Commun*., (2001) 909.
[3] Q. J. Shen, X. Pang, X. R. Zhao, H. Y. Gao, H.-L. Sun, W. J. Jin, *CrystEngComm*, **14** (2012) 5027.

# A-17

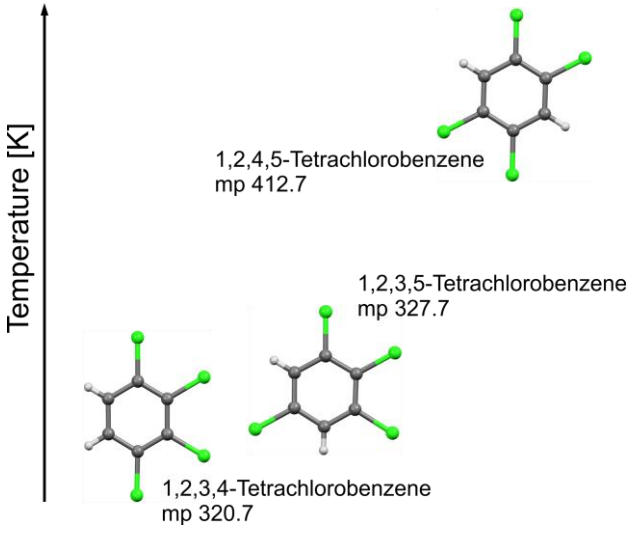
# HALOGEN BONDING DEPENDENT MOLECULAR ASSOCIATION AND MELTING POINT OF TETRACHLOROBENZENES

**Maciej Bujak**

*Faculty of Chemistry, University of Opole, Oleska 48, 45-052 Opole, Poland, e-mail: mbujak@uni.opole.pl*

The aromatic tetrachlorobenzene isomers provide a versatile system for studying molecular symmetry and intermolecular interactions in relation to their thermodynamic characteristics. The low-temperature single crystal X-ray diffraction study demonstrates that molecules in 1,2,3,4-tetrachlorobenzene are mostly joined together by type I Cl···Cl contacts, whereas the crystals of 1,2,3,5-tetrachlorobenzene are mainly controlled by type II Cl···Cl interactions [1]. In the case of the highest melting 1,2,4,5-tetrachlorobenzene isomer both the $\alpha$- and $\beta$-polymorphs are dominated by type II Cl···Cl contacts [2].

The results of this study reveal that the type, number and distribution of halogen Cl···Cl interactions, comprising preferably all chlorine atoms, are the crucial factors responsible for the differences in melting point of tetrachlorobenzenes. The importance of all these factors was further confirmed by the Hirshfeld surface analysis and the quantum mechanical calculations.




Melting point of tetrachlorobenzene isomers [3].

**References**

[1] M. Bujak, *Acta Cryst. B*, **74** (2018) 458.
[2] S. A. Barnett, C. K. Broder, K. Shankland, W. I. F. David, R. M. Ibberson, D. A. Tocher, *Acta Cryst. B*, **62** (2006) 287.
[3] D. R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition*, Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2007.

# A-18

# ANALIZA STRUKTURALNA CZTEROKOORDYNACYJNYCH KOMPLEKSÓW NI (II) TYPU ONNO. WPŁYW LIGANDÓW N-HETEROCYKLICZNYCH NA STRUKTURĘ ORAZ STABILNOŚĆ BADANYCH UKŁADÓW

**Kamila Pruszkowska, Rafał R. Siciński, Michał K. Cyrański, Anna Zep**

*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-089 Warszawa*

Saleny oraz enaminoketony należą do grupy ligandów koordynacyjnych typu ONNO, które w połączeniu z wybranymi metalami (Pt, Pd, Cu, Ru, Co) znajdują szerokie zastosowanie w syntezie organicznej oraz katalizie chemicznej [1]. Intensywny rozwój badań nad tego typu układami rozpoczął się już na początku XX wieku, dzięki odkryciu, iż kompleks salenu z Co(II) jest zdolny do odwracalnego wiązania cząsteczkowego tlenu [2].

Przedstawione badania dotyczą czterokoordynacyjnych, enaminoketonowych kompleksów: 1,3-bis(4-cyjanobenzoilowinyloamino)propano Ni(II), 1,3-bis(4-metylobenzoilowinyloamino)propano Ni(II) oraz 1,3-bis(benzoilowinyloamino)propano Ni(II), a także ich reakcji z wybranymi aminami heterocyklicznymi (tj. pirydyna, 4-dimetyloaminopirydyna, 4-metoksypirydyna, N-metyloimidazol, tiazol). Zastosowanie ligandów o różnej polarności powoduje zarówno znaczące zmiany w geometrii enaminoketonowego rdzenia Ni(II), jak również wpływa na stabilność badanego układu. Analizie poddano także wzajemne położenie osiowo skoordynowanych ligandów.

Dodatkowo zaprezentowane zostanie nietypowe zachowanie kompleksu z 4-dimetyloaminopirydyną. W przypadku tego układu w niezależnej części komórki występują dwa typy kompleksów: pierwszy -klasyczny oktaedryczny kompleks Ni(II), w którym cząsteczki ligandu połączone są osiowo z atomem metalu poprzez azot znajdujący się w pierścieniu aromatycznym, natomiast w drugim kompleksie, jedna z cząsteczek koordynuje nikiel poprzez azot z grupy dimetyloaminowej.

**Literatura**

[1] D.J. Brown, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pyridine Metal Complexes, (1985) Wiley-Interscience.

[2] T. Tsumaki. Bulletin of the Chemical Society of Japan. **13** (1938) 252–260.

# A-19

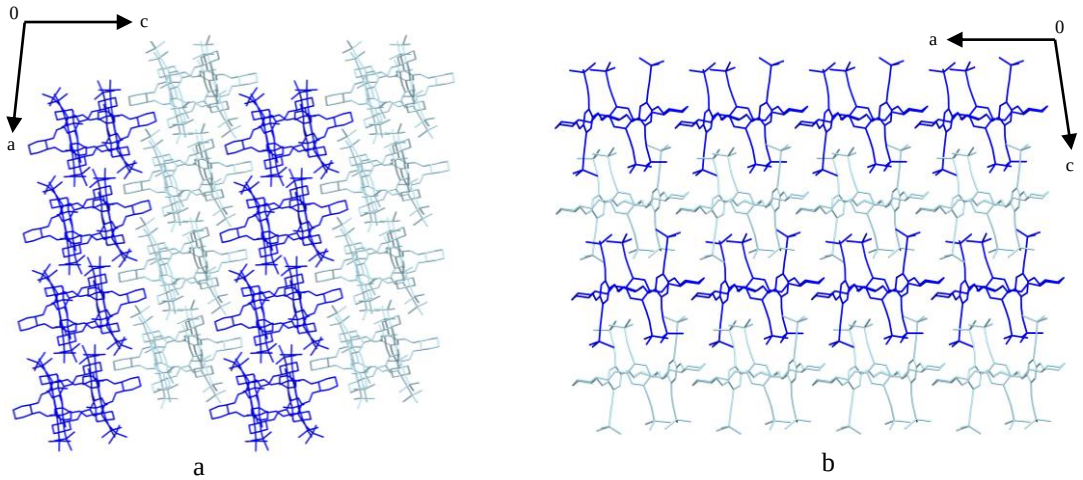
## BADANIE ZJAWISKA INKLUZJI W KRYSZTAŁACH TRIANGLIMINY PODSTAWIONEJ GRUPAMI –C≡C–SiMe$_3$

**Joanna Drwęska, Agnieszka Janiak**

*Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*

Badana trianglimina to makrocykliczna heksaimina o kształcie trójkąta, uzyskana na drodze reakcji cyklokondensacji [3+3] *trans*-1,2-diaminocykloheksanu z aldehydem 1,4-ftalowym, zawierającym dwie grupy –C≡C–SiMe$_3$ w pozycjach 2 i 5 pierścienia aromatycznego. Obecność dużych i usztywnionych podstawników –C≡C–SiMe$_3$ w szkielecie makrocyklu prowadzi do zwiększenia głębokości luki molekularnej z 3,8 Å w niepodstawionej triangliminie do 14,5 Å w badanym makrocyklu i umożliwia zaadoptowanie w jej wnętrzu średniej wielkości cząsteczek gościa.

Zbadano serię związków inkluzyjnych otrzymanych na drodze krystalizacji triangliminy z liniowych, rozgałęzionych i cyklicznych rozpuszczalników. Otrzymane kryształy inkluzyjne charakteryzują się asocjacją warstwową cząsteczek gospodarza. Taka aranżacja sprzyja tworzeniu jednowymiarowych kanałów (symetria $P2_1$) lub izolowanych luk strukturalnych (symetria $C2$) w matrycy gospodarza. Ponadto rodzaj użytego rozpuszczalnika ma wpływ na rodzaj inkluzji. Liniowe cząsteczki gościa wnikają zarówno do luk molekularnych, jak i do przestrzeni międzycząsteczkowych w matrycy gospodarza, natomiast rozgałęzione i cykliczne cząsteczki rozpuszczalnika inkludują wyłącznie do przestrzeni międzycząsteczkowych.




a b

Rys. 1. Warstwowe ułożenie cząsteczek triangliminy w kryształach: a) o symetrii $P2_1$; b) o symetrii $C2$.

Badany makrocykl został zsyntezowany w Pracowni Stereochemii Organicznej na Wydziale Chemii UAM.

**Literatura**

[1] J. Gawroński, H. Kolbon, M. Kwit, A. Katrusiak, *J. Org. Chem.*, **65** (2000), 5768–5773.

# A-20

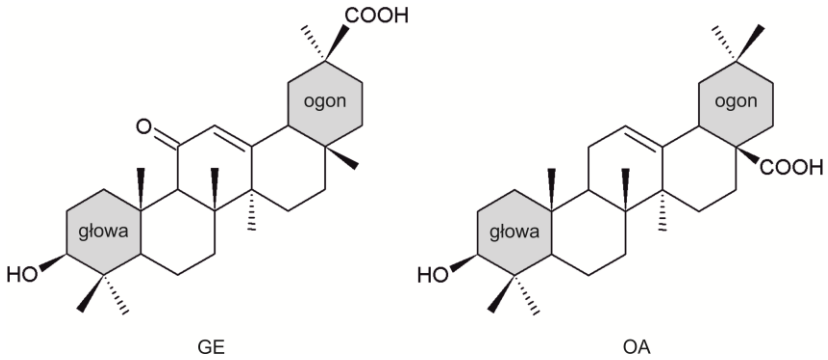
# PORÓWNANIE MOTYWÓW STRUKTURALNYCH W KRYSZTAŁACH POCHODNYCH KWASU GLICYRETYNOWEGO I OLEANOLOWEGO

**Wioletta Bendzińska-Berus[1,2], Barbara Wicher[2], Dominik Langer[2], Barbara Bednarczyk-Cwynar[3], Ewa Tykarska[2]**

*[1]Katedra i Zakład Technologii Chemicznej Środków Leczniczych, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*
*[2]Uczelniane Centrum Aparaturowe, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, Rokietnicka 8, 60-806 Poznań*
*[3]Katedra i Zakład Chemii Organicznej Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*

Związki pochodzenia naturalnego, należące do grupy triterpenoidów pentacyklicznych, takie jak kwas glicyretynowy (GE) i kwas oleanolowy (OA) (schemat 1), jak również ich pochodne, wykazują wiele właściwości biologicznych [1-3]. Co więcej, pochodne GE i OA wykazują efekt synergistyczny z wieloma lekami [4], przez co znajdują się w grupie obiecujących związków do stosowania w leczeniu różnych chorób.

Praca przedstawia wyniki badań struktur krystalicznych estrów GE i OA. Analiza rentgenowska wykazała, że w kryształach agregacja cząsteczek triterpenowych prowadzi do trójwymiarowych struktur warstwowych stabilizowanych poprzez wiązania wodorowe oraz siły van der Waalsa. W strukturach estrów GE i OA można wyróżnić tylko dwa podstawowe typy motywów jednowymiarowych, w których cząsteczki asocjują: (1) głowa do głowy lub (2) głowa do ogona. Motywy te są następnie rozbudowywane w warstwy o schemacie konstrukcji charakterystycznym dla danego jednowymiarowego agregatu. Wielkość podstawników estrowych i/lub różnorodność wiązań wodorowych wewnątrz i międzywarstwowych prowadzi do strukturalnej różnorodności badanych kryształów.




Schemat 1.

**Literatura**

[1] N. Sultana, A. Ata, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, **6** (2008) 739.
[2] J-H. Feng, W. Chen, Y. Zhao, X-L. Ju, *Open Nat. Prod. J.*, **2** (2009) 48.
[3] C. Lin, X. Wen, H. Sun, *Expert. Opin. Ther. Pat.*, **26** (2016) 643.
[4] X. Zhou, L. Zhao, X. Liu, X. Li, F. Jia, Y. Zhang, Y. Wang, *Phytother. Res.*, **26** (2012) 253.

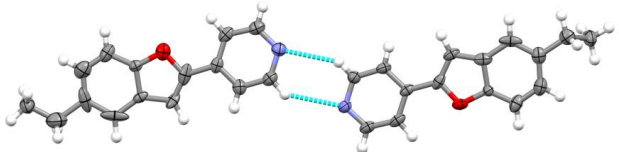
# A-21

## STRUKTURA KRYSTALICZNYCH SOLI 5-ETYLO-2-(4-PIRYDYLO)BENZOFURANU (EBZFP)

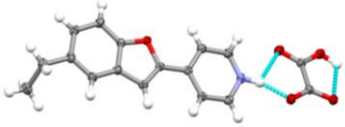
**Ilona Materek, Dmytro Vlasyuk, Liliana Mazur, Anna E. Kozioł**

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

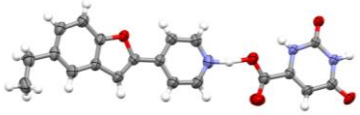
Atom azotu pirydylowej pochodnej benzofuranu jest potencjalnym akceptorem wiązań wodorowych, a cząsteczka EBZFP ma budowę o dość sztywnej konformacji (Rys. 1). Związek został wykorzystany do otrzymania układów dwuskładnikowych z cząsteczkami kwasów organicznych, które były ko-formerami. Syntezy faz przeprowadzono metodami mechanochemicznymi i produkty po mieleniu zostały poddane rekrystalizacji z roztworów. W krysztale homomolekularnym cząsteczki EBZFP oddziałują przez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe C-H…N (Rys. 1). Natomiast protonowany atom azotu pirydyny w solach jest zaangażowany w tworzenie jednego lub dwu wiązań $N^+$-H…$O^-$ z grupami -$COO^-$ lub –$SO_3^-$ anionów (Rys. 2).



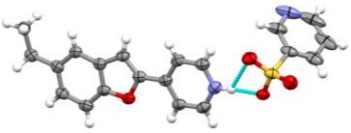
Rys. 1. Dimery cząsteczek EBZFP.



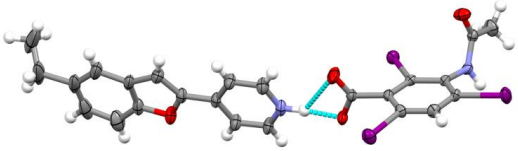
EBZFP:kwas szczawiowy



EBZFP:kwas orotowy



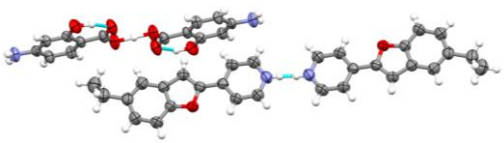
EBZFP:kwas 3-pirydylosulfonowy



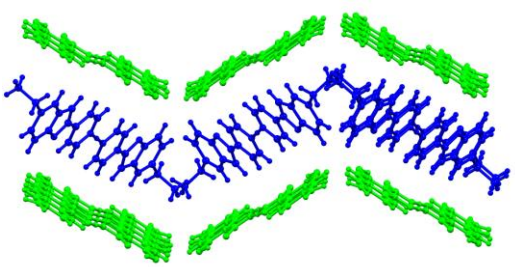
EBZFP:kwas 3-acetamido-2,4,6-trójjodobenzoesowy

Rys. 2. Wiązania wodorowe pomiędzy kationami $EBZFP^+$ i anionami.

Niespotykany sposób kontaktów obserwuje się w strukturze soli EBZFP z kwasem 4-aminosalicylowym (Rys. 3), gdzie atomy wodoru są ulokowane na dwóch środkach symetrii i tworzą osobne dimery kationowe (kolor niebieski) i anionowe (zielone), oddziałujące ze sobą jedynie przez wiązania C-H…O.



Rys. 3. Oddziaływania pomiędzy jonami w krysztale EBZFP:kwas 4-aminosalicylowy



# A-22

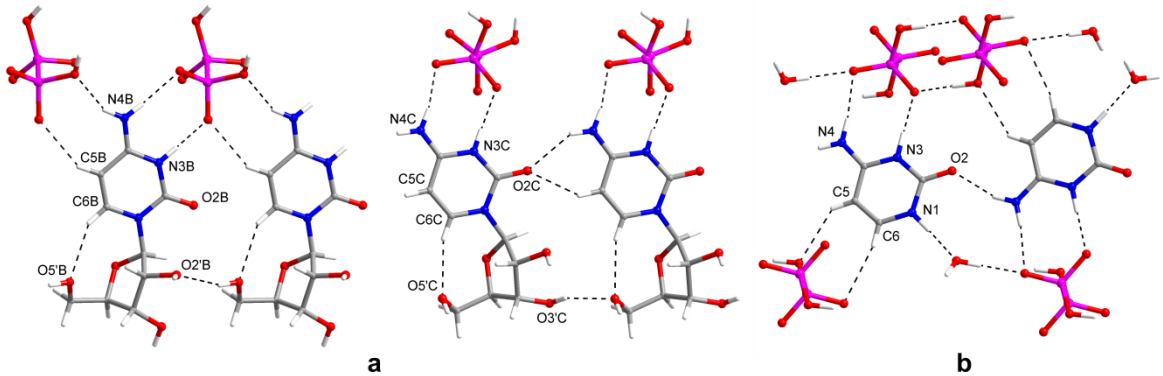
## STRUKTURY KRYSTALICZNE SOLI HIPODIFOSFORANOWYCH CYTOZYNY ORAZ CYTYDYNY

**Daria Budzikur[a], Ewelina Furman[a], Yuriy Horak[b] i Katarzyna Ślepokura[a]**

[a]*Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot - Curie 14, 50-383 Wrocław*
[b]*Lwowski Uniwersytet Narodowy im. Ivana Franki, Wydział Chemii, ul. Kyryła i Mefodija 06, 79-005 Lwów, Ukraina*

Na podstawie badań strukturalnych soli adeniniowych kwasu hipodifosforowego wykazano, że oddziaływania typu zasada azotowa–hipodifosforan odgrywają dużą rolę w stabilizacji struktury krystalicznej estrów hipodifosforanowych nukleozydów [1]. Wydaje się, że w kontekście badań oddziaływań zasada azotowa–hipodifosforan w kryształach analogów hipodifosforanowych nukleotydów, lepszymi układami modelowymi powinny być kryształy soli hipodifosforanowych nukleozydów.

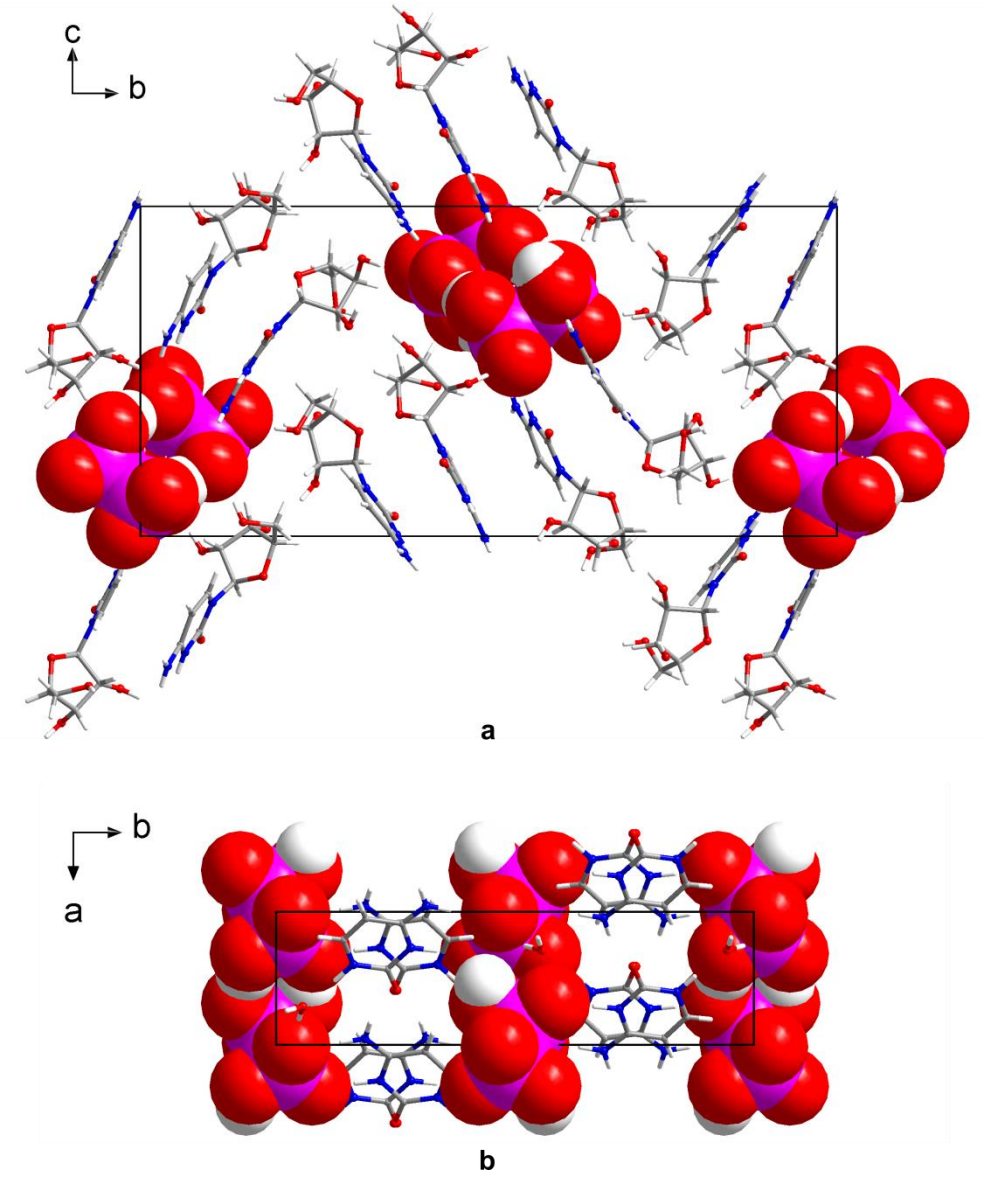
Otrzymano oraz wyznaczono struktury krystaliczne soli hipodifosforanowych cytydyny, $(CydH)_2(H_2P_2O_6)$, oraz budującej ją zasady azotowej – cytozyny, $(CytH)_2(H_2P_2O_6)\cdot 2H_2O$. W części asymetrycznej komórki elementarnej soli cytydyniowej, krystalizującej w typie grup przestrzennych $P2_1$, znajdują się cztery kationy $CydH^+$ (cytydyna z pierścieniem cytozyny uprotonowanym w pozycji 3) oraz dwa dianiony hipodifosforanowe ($H_2P_2O_6^{2-}$). Pomiędzy organicznymi kationami oznaczonymi literami A i C występują bezpośrednie wiązania wodorowe typu *cis* CH/Sugar Edge (N4–H···O2) oraz angażujące część cukrową nukleozydu: O3′–H···O5′, O2′–H···O3′. Pomiędzy kationami B i D występują podobne wiązania O3′–H···O2′ i O5′–H···O2′ (Rys. 1). Aniony hipodifosforanowe łączą się ze sobą wiązaniami wodorowymi tworząc nieorganiczne łańcuchy, pomiędzy którymi ulokowane są wstęgi kationów (Rys. 2a). Kontakty między $CydH^+$ a anionami $H_2P_2O_6^{2-}$ realizowane są głównie przez krawędź Watsona-Cricka nukleozydu [2], tj. atomy N3 i N4 (Rys. 1).




Rys. 1. Wiązania wodorowe (linie przerywane) z udziałem a) wybranych kationów $CydH^+$ w krysztale $(CydH)_2(H_2P_2O_6)$ oraz b) kationów $CytH^+$ w $(CytH)_2(H_2P_2O_6)\cdot 2H_2O$.

Jednostka asymetryczna soli $(CytH)_2(H_2P_2O_6)\cdot 2H_2O$ (krystalizującej w typie grup przestrzennych $P2_1/c$) zawiera połowę anionu hipodifosforanowego (druga połowa generowana jest przez środek symetrii), kation $CytH^+$ (cytozyna uprotonowana na

atomie azotu N3) oraz cząsteczkę wody. Aniony hipodifosforanowe i cząsteczki wody połączone są ze sobą wiązaniami wodorowymi O–H···O tworząc nieorganiczne warstwy, pomiędzy którymi ulokowane są łańcuchy organiczne (Rys. 2b). W krysztale tej soli obserwuje się podobne do wcześniej opisywanych oddziaływania typu zasada azotowa–hipodifosforan (angażujące atomy N3 i N4 krawędzi Watsona-Cricka jonów $CytH^+$) oraz zasada azotowa–zasada azotowa (Rys. 1).




Rys. 2. Upakowanie jonów w kryształach a) $(CydH)_2(H_2P_2O_6)$ oraz b) $(CytH)_2(H_2P_2O_6)\cdot 2H_2O$. Aniony hipodifosforowe przedstawiono za pomocą modelu czaszowego.

**Literatura**

[1] M. Otręba, D. Budzikur, Ł. Górecki, K. Ślepokura, *Acta Cryst. C*, **74** (2018) 571.
[2] N. B. Leontis, E. Westhof, *RNA*, **7** (2001) 499.

# A-23

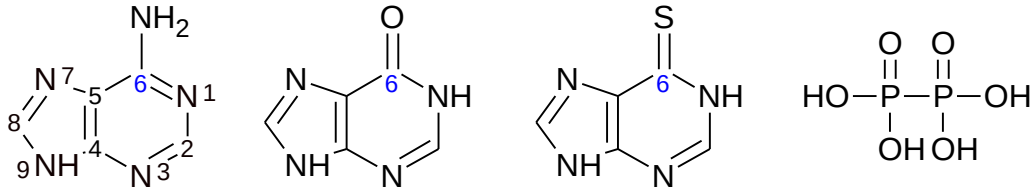
# WPŁYW PODSTAWNIKA W POZYCJI 6 PIERŚCIENIA PURYNOWEGO NA SCHEMAT WIĄZAŃ WODOROWYCH W KRYSZTAŁACH HIPODIFOSFORANÓW ADENINY, HIPOKSANTYNY ORAZ 6-MERKAPTOPURYNY

**Daria Budzikur, Aleksandra Nowak, Marta Otręba i Katarzyna Ślepokura**

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

W ubiegłym roku wykazano, że sole adeniniowe kwasu hipodifosforowego [$(AdeH)_2(H_2P_2O_6)\cdot 2H_2O$ oraz α-$(AdeH)_2(H_2P_2O_6)$] są dobrymi układami modelowymi do badań natury oddziaływań typu zasada azotowa–hipodifosforan, które w kryształach 5′-hipodifosforanu adenozyny (AhDP) – analogu, ważnego w biochemii, 5′-difosforanu adenozyny (ADP) – pełnią ważną rolę w samoorganizacji anionów AhDP [1].

W celu zbadania wpływu podstawników na strukturę krystaliczną hipodifosforanowych soli purynowych zasad azotowych zsyntezowano pięć nowych związków [hipodifosforan hipoksantyniowy – γ-$(HypH)(H_3P_2O_6)$, dihydrat hipodifosforanu hipoksantyniowego – $(HypH)(H_3P_2O_6)\cdot 2H_2O$, dwie nowe formy hipodifosforanu adeniniowego – β-$(AdeH)_2(H_2P_2O_6)$ i $(AdeH_2)(H_2P_2O_6)$ oraz hipodifosforan 6-merkaptopuryny – $(SHypH)_2(H_2P_2O_6)$, Rys. 1] i porównano je ze znanymi strukturami krystalicznymi hipodifosforanów inozyniowych, hipoksantyniowych oraz adeniniowych[1].



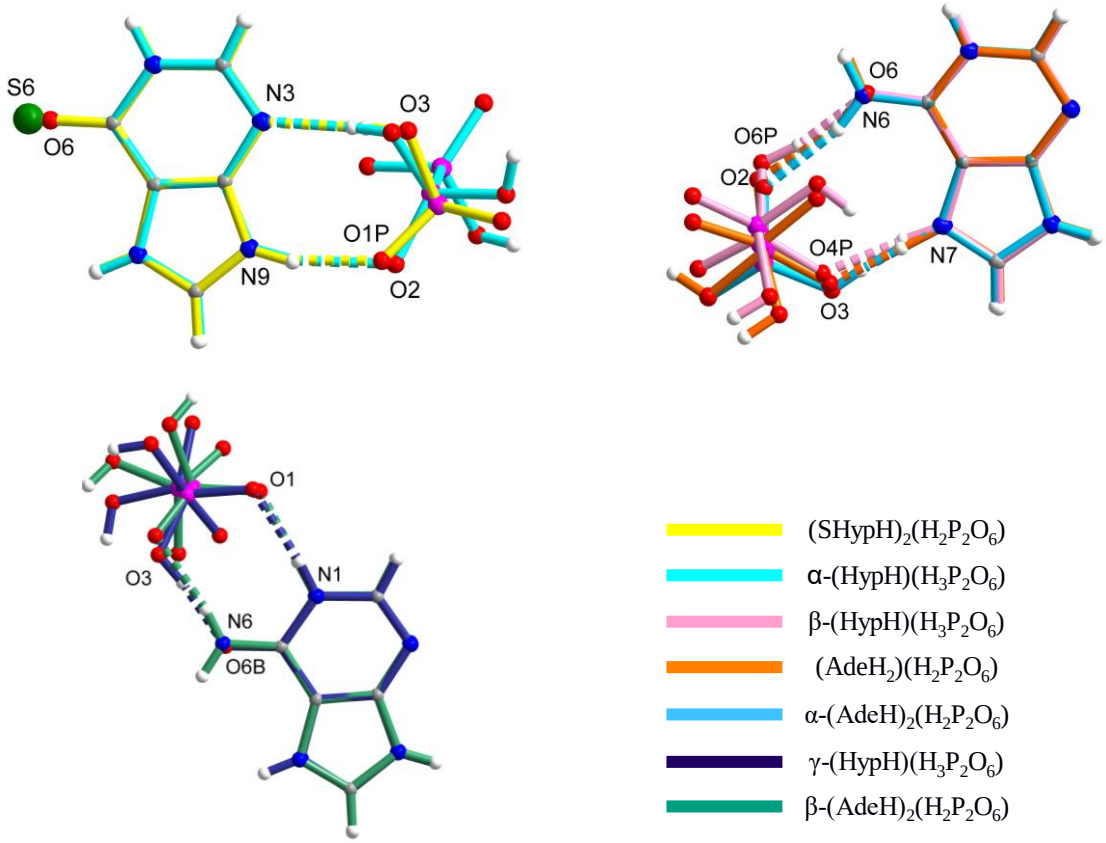

Rys. 1. Wzory strukturalne (od lewej) adeniny (Ade), hipoksantyny (Hyp), 6-merkaptopuryny (SHyp) oraz kwasu hipodifosforowego (PP). Podano numerację atomów w pierścieniu purynowym oraz zaznaczono pozycję 6.

Mimo różnych podstawników w pozycji 6 pierścienia purynowego można zaobserwować, że to właśnie atomy/grupy w tej pozycji są głównie zaangażowane w wyżej wspomniane oddziaływania (występują w siedmiu na dziesięć kryształów). Analizując struktury krystaliczne powyższych związków można wyróżnić trzy motywy wiązań wodorowych angażujących zasadę azotową i hipodifosforan. W analizowanych kryształach, w zależności od występującego motywu, w oddziaływania typu zasada azotowa–PP zaangażowane są krawędzie: cukrowa[2], Hoogsteena oraz Watsona-Cricka pierścienia purynowego [2], tworząc odpowiednio ośmio-, dziewięcio- i ośmioczłonowe pierścienie (Rys. 2).

[1] Wyniki niepublikowane.

[2] Nazwa używana przez analogię do nomenklatury stosowanej dla nukleotydów, w których krawędź cukrowa obejmuje także grupę hydroksylową w pozycji 2′ pierścienia cukrowego (nie obejmuje natomiast atomu N9 zasady purynowej, który w nukleotydach tworzy wiązanie glikozydowe C1′–N9).

# A-23




Rys. 2. Różne motywy wiązań wodorowych angażujących zasadę azotową i hipodifosforan w analizowanych kryształach. Liniami przerywanymi zaznaczono wiązania wodorowe. Modele nałożono atomami C4, C5 i C6. $(SHypH)_2(H_2P_2O_6)$ – przedstawiono jedną z dwóch pozycji nieuporządkowanego pierścienia SHyp; β-$(AdeH)_2(H_2P_2O_6)$ i γ-$(HypH)(H_3P_2O_6)$ – przedstawiono tylko fragmenty części niezależnych komórek elementarnych, w pozostałych przypadkach przedstawiono części niezależne komórek elementarnych.

**Literatura**

[1] M. Otręba, D. Budzikur, Ł. Górecki, K. Ślepokura, *Acta Cryst. C*, **74** (2018) 571.
[2] N. B. Leontis, E. Westhof, *RNA*, **7** (2001) 499.

# A-24

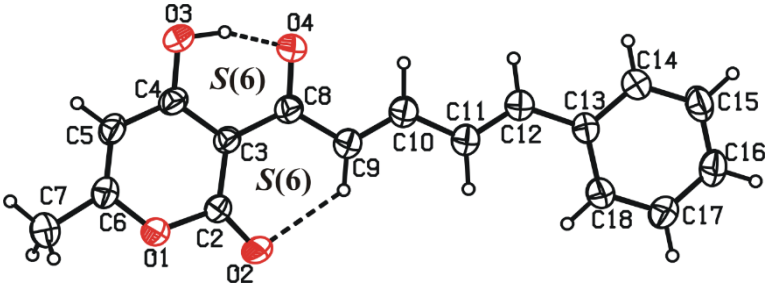
## STRUKTURA KRYSTALICZNA JODKU 4-HYDROKSY-6-METYLO-3-(5-FENYLOPENTA-2,4-DIENYLO)-2*H*-PIRAN-2-ONU

**Olga Środa[1], Ewa Różycka-Sokołowska[1], Bernard Marciniak[1], Victor Y. Chernii[2]**

*[1]Katedra Badań Strukturalnych i Materiałowych, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy im. Jana Długosza, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa*
*[2]Instytut Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Narodowa Akademia Nauk Ukrainy, Wołodymyrska 54, Kijów*

Badany związek należy do grupy 2*H*-piran-2-onów, czyli cyklicznych związków organicznych, które zawierają sześcioczłonowy pierścień heteroaromatyczny oraz ketonową grupę funkcyjną. Związki z tej grupy bardzo licznie występują w komórkach bakterii, drobnoustrojów, owadów, roślin czy zwierząt. Biorą one czynny udział w różnych procesach biologicznych, np. w obronie przed obcymi organizmami, w biosyntezie półproduktów i metabolitów. Wiele z nich znalazło zastosowanie jako prekursory do syntezy związków farmakologicznie czynnych, np. inhibitory proteazy HIV [1]. Stwierdzono, że posiadają one właściwości fitotoksyczne, cytotoksyczne, a także neurotoksyczne. Mogą być stosowane w leczeniu chorób neurodegeneracyjcych, a w tym choroby Alzheimera, choroby Huntingtona, choroby Parkinsona i zespołu Downa, jak również w leczeniu schizofrenii [2]. Stosowane są w feromonach oraz w naturalnych pigmentach, czy też w środkach regulujących wzrost roślin.

W wyniku badań przeprowadzonych w tej pracy otrzymano dobrej jakości kryształ 4-hydroksy-6-metylo-3-(5-fenylopenta-2,4-dienylo)-2*H*-piran-2-on (**HMFDiP-2-on)** z roztworu w chlorku etylenu metodą powolnego odparowania rozpuszczalnika w stałej temperaturze (279 K), oraz po raz pierwszy określono jego strukturę krystaliczną. Związek ten krystalizuje w układzie trójskośnym (grupa przestrzenna $P\bar{1}$, $a$ = 7.0250(5), $b$ = 8.5768(7), $c$ = 11.9272(1) Å, α=87.951(6), β=76.577(7) i γ=84.735(6)°) z dwoma cząsteczkami w komórce elementarnej. Niezależną część tej komórki stanowi jedna, praktycznie płaska jego cząsteczka, w której występują dwa wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe, a w tym jedno silne, wspomagane rezonansem wiązanie wodorowe O-H···O i drugie słabsze C-H···O (Rys. 1).




Rys.1. Cząsteczka **HMFDiP-2-onu** stanowiąca niezależną część komórki elementarnej wraz z przyjętą numeracją atomów i elipsoidami drgań termicznych narysowanymi z 30% prawdopodobieństwem. Liniami przerywanymi oznaczono wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe o deskryptorze S(6).

**Literatura**

[1] A. G. Neurosurgeon, J. Ram. Vishnu, *Tetrahedron*, 65 (2009) 7865.
[2] K. M. Shamsuzzaman, A. Mashrai, H. Khanam, M. Asif , A. Ali , A.Sherwani , M. Owais, *Journal of King Saud University Science*, 27 (2015) 1.

# A-25

## X-ray OPTICS FOR SOLCRYS BEAMLINE AT SOLARIS

**Tomasz Kołodziej[1]*, Damian Paliwoda[1], Maciej Kozak[1]**

*[1]National Synchrotron Radiation Centre SOLARIS, Jagiellonian University, Czerwone Maki 98, 30-392 Kraków, Poland*
*e-mail: t.kolodziej@uj.edu.pl

Keywords: synchrotron radiation, crystallography, beamline design, optical simulations, ray tracing

Significant number of users of synchrotron radiation for crystallographic research and growing interest of this kind of studies in Poland calls for the development of competitive beamline for such purposes at the new Polish synchrotron radiation facility.

SOLCRYS beamline at National Synchrotron Radiation Centre SOLARIS is one of upcoming beamlines, dedicated to crystallographic research. The SOLCRYS beamline will be built thanks to the cooperation of the Jagiellonian University with the Joint Institute for Nuclear Research in Dubna (Russian Federation). Beamline is designed to operate in hard x-ray regime (5 – 25 keV photon energies). Since the machine is the low energy storage ring (1.5 GeV electron beam energy), various insertion devices, including superconducting wiggler are considered as potential sources of hard x-ray photon beams.

Construction of the beamline will have to meet number of technical challenges, e.g. the length of the beamline (~45 m from the source) requires extension of the experimental hall, and since this will be first hard x-ray beamline at SOLARIS, adjustment of the infrastructures (e.g. cryogenic cooling of the optics, etc. ) has to be prepared.

Beamline will consist of two branches. First one ("PX" branch) will be dedicated to macromolecular crystallographic research, protein crystallography, single crystal diffraction (also under extreme conditions), etc. Second one ("SAXS" branch) will be dedicated to small-angle x-ray scattering, especially for biological samples. Two separated endstations are supposed to operate simultaneously. Different scopes are considered for the beam-sharing, including cooled fixed mask (idea similar to beamline BL14.1-3 at Bessy II, HZB [1]), or side-bounce mirror in the front-end section (outcoupling portion of the ID beam to one of the endstations).

Different specifics of the techniques exploited at two endstations call for different parameters of the beam delivered to the users, in the meaning of the flux, spot size, beam divergence and energy resolution. While at the PX branch we aim at the flux and focus, at the SAXS endstation desired shape and smallest achievable divergence of the beam is the goal. This calls for different optical layouts of two branches, regarding collimating the beam onto the monochromator for the best usage of the single crystal's Darwin width of the reflection, and focusing the beam on the sample position. Additionally, to maximize the flux at the SAXS branch, wide bandwidth monochromator based on the multilayer optics interchangeable with standard crystal monochromator is considered. Alternative options for the beam conditioning, like usage of the compound refractive lenses, Kirkpatrick-Baez mirrors, etc. will be discussed.

To evaluate the performance of the whole optical setup the optical simulations (geometrical ray tracing) have to be conducted. It was done with the use of most popular codes: XOP/Shadow [2] and OASYS/ShadowOui [3]. Codes allow to model the performance of the complete beamline, from the generation of the radiation in the insertion device to the propagation of the x-ray beam through the optical system with the assumption of the realistic parameters of the elements (slope errors of the mirrors, reflectivity of the surfaces, etc.)

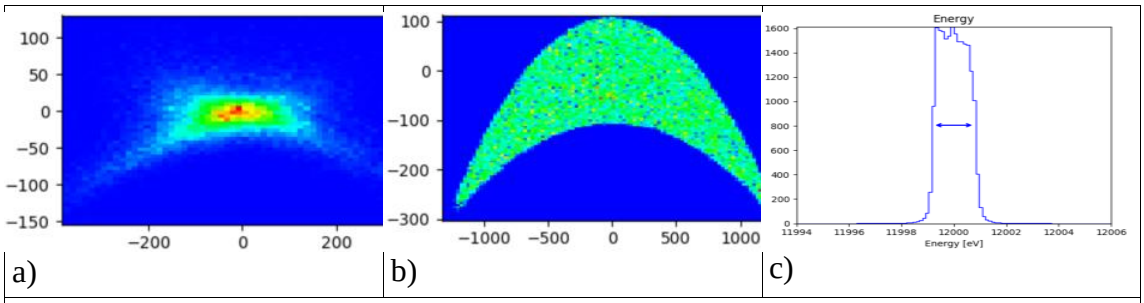



Fig. 1. Results of the simulation of the PX branch. a) Spot size: 235 x 40 μm$^2$ (FWHM) b) Divergence 1.8 x 0.2 mrad$^2$ c) Energy resolution at 12 keV: 1.56 eV. Calculated flux: ~9e12 ph/s.

Possible equipment for the endstations including latest developments in the detectors, goniometers, sample changing robots, high pressure cells, etc. will be also presented.

**References**

[1] M. Gerlach, U. Mueller and M. S. Weiss, “The MX beamlines BL14.1-3 at BESSY II”, *Journal of large-scale research facilities, 2*, A47 (2016)
[2] M. Sánchez del Río and R. J. Dejus. "XOP v2.4: recent developments of the x-ray optics software toolkit" *SPIE proceedings* 8141 (2011)
[3] L. Rebuffi, M. Sanchez del Rio, "ShadowOui: A new visual environment for X-ray optics and synchrotron beamline simulations”, *J. Synchrotron Rad.* 23 (2016)

# A-26

## ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE D-METALI Z BENZOHYDRAZYDEM

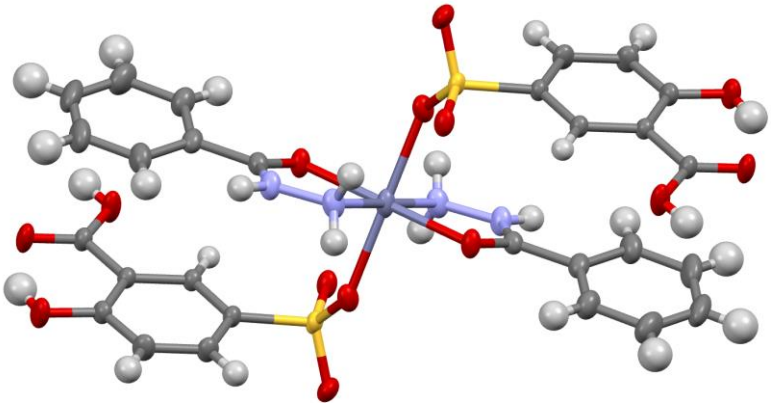
**Oleksandra Savchenko[1], T. V. Mandzii[2], T. V. Koksharova[2], Y. M. Fadieiev[3]**

*[1]Ecotech-Complex, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Głęboka 39, 20-612 Lublin*
*[2]Wydział Chemii, Odesski Państwowy Uniwersytet I. I. Miechnikova, Dvoryanskaya 2, 65-026 Odessa, Ukraina*
*[3]Fizyko-Chemiczny Instytut A. V. Bogatskiego Państwowej Akademii Nauk Ukrainy, Lustdorfskaya doroga 86, 65-000 Odessa, Ukraina*

Hydrazydy kwasów karboksylowych oraz ich kompleksy z d-metalami wykazują szeroki zakres aktywności biologicznej, w tym działanie przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze, przeciwdrgawkowe, przeciwrobacze i przeciwnowotworowe. Stosowane są do stabilizacji polimerów, ekstrakcji metali, w procesach wymiany jonowej, jako środki powierzchniowo czynne i służą jako ligandy do tworzenia szerokiej gammy związków stosowanych w farmacji.

Benzohydrazyd jest chelatującym ligandem, który w zależności od środowiska może tworzyć kationowe lub anionowe kompleksy o różnym stosunku stechiometrycznym.

Metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej określono strukturę kompleksów 5-sulfosalicylatu Cu, Ni i Zn z benzohydrazydem (Rys. 1). Badania aktywności biologicznej przeciw *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Micrococcus luteus* ATCC 4698, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Proteus vulgaris* ATCC 6896 i grzybów *Candida albicans* ATCC 18804 wykazały największą aktywność dla kompleksów z cynkiem. Dla badanych związków również zostały wykonane badania własności spektralno-luminescencyjnych.



Rys. 1. Struktura kompleksu [Zn(Bhz)2(H2SSal)2]

# A-27

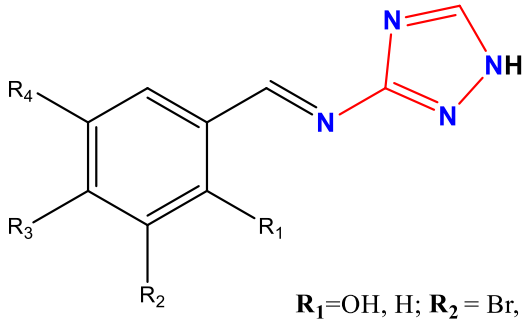
## BADANIA STRUKTURY ZASAD SCHIFFA OTRZYMANYCH Z 3-AMINO-1H-1,2,4-TRIAZOLU

**Beata Kołodziej[1], Maja Morawiak[2], Wojciech Schilf[2], Bohdan Kamieński[2,3]**

*[1]Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie; Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej; Katedra Chemii Nieorgaanicznej i Analitycznej, Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin*
*[2]Instytut Chemii Organicznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa*
*[3]Instytut Chemii Fizycznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa*

Iminy, o strukturze widocznej na schemacie, mają zdolność do tworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego między atomem tlenu grupy hydroksylowej i atomem azotu grupy iminowej [1]. Wpływa to na biologiczne i termo- lub fotochromowe właściwości o-hydroksy aromatycznych zasad Schiffa [2] i czyni je bardzo przydatnymi związkami w chemii, biochemii, medycynie i technologii [3]. Dokładne określenie położenia atomu wodoru można osiągnąć stosując dyfrakcję rentgenowską oraz inne techniki spektroskopowe (tj. ATR-IR, UV-Vis i heteronuklearną spektroskopie NMR) [4].

W komunikacie opisujemy syntezę i analizę spektralną zasad Schiffa pochodzących z 3-amino-1H-1,2,4-triazolu (Amitrole, ATz), który jest heterocykliczną aminą pierwszorzędową mającą w pięcioczłonowym pierścieniu trzy atomy azotu potencjalnie zaangażowane w wymianę tautomeryczną [2].



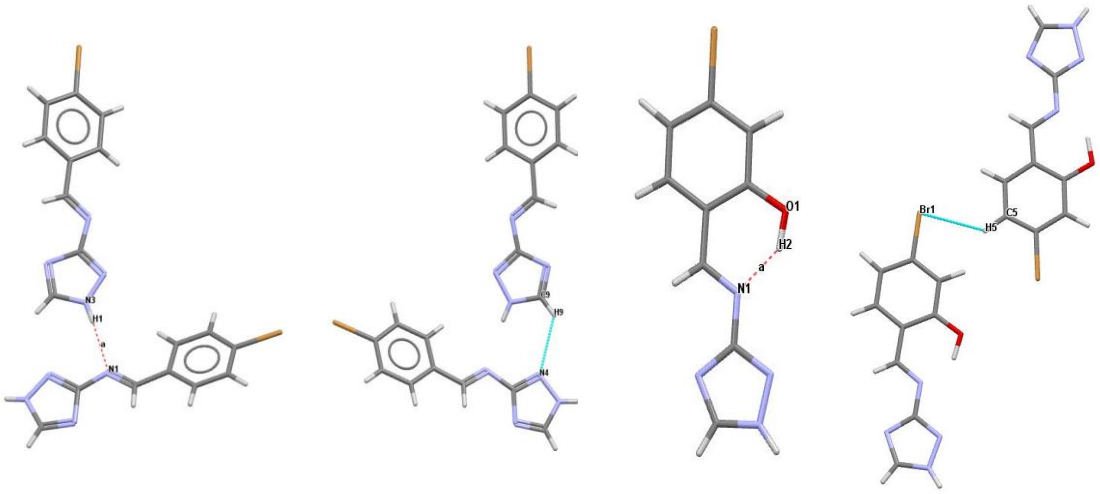

**$R_1$**=OH, H; **$R_2$** = Br, $OCH_3$, H;
**$R_3$** = Br, $OCH_3$, $NO_2$, H; **$R_4$** = $OCH_3$, $NO_2$, H

Schemat 1. Ogólna struktura badanych zasad Schiffa pochodzących z ATz i odpowiednich aldehydów.

Wiadomo, że pierścień 1,2,4-triazolowy (część czerwona na schemacie 1) silnie oddziałuje z żelazem hemowym, a podstawione triazole mają zdolność do hamowania ergosterolu, który jest głównym składnikiem błony komórkowej grzybów [5].

W reakcji 3-amino-1H-1,2,4-triazolu z odpowiednimi aldehydami udało się uzyskać dwanaście zasad Schiffa, których struktura ogólna przedstawiona została na schemacie 1. Tylko dla dwóch związków, bromowej pochodnej aldehydów: salicylowego i benzylowego, udało się uzyskać kryształy na tyle dobre, aby można było określić strukturę krystalograficzną.

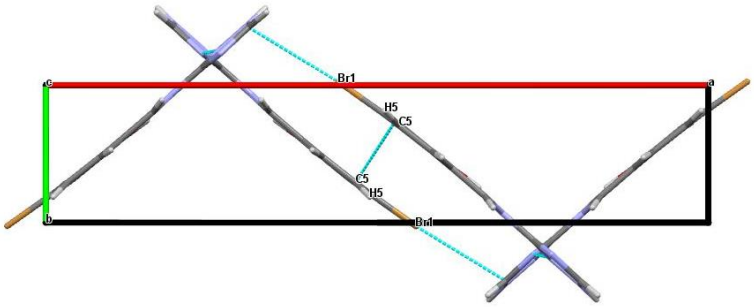
Pochodna 4-bromobenzaldehydu tworzy wiązania wodorowe tylko z sąsiednimi cząsteczkami (Rys. 1), podczas gdy pochodna 4-bromosalicyloaldehydu, jak można przewidzieć, dodatkowo tworzy wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe (Rys. 1).




**4BrbenzATz** **4BrsalATz**

Rys. 1. Przykładowe wiązania wodorowe obserwowane w badanych zasadach Schiffa

Długości i kąty wiązań w 4BrsalATz są zbliżone do związku 4-bromo-2-[(E)-(1H-1,2,4-triazol-3-ylimino)metylo] fenolu [6], umieszczonego w bazie CCDC. W strukturze tego związku, otrzymanego w grupie Chohana, nie powstają wiązania wodorowe z bromem (C5–H5···Br1), które w naszym przypadku determinują upakowanie cząsteczek w komórce elementarnej (rys. 2).




Rys. 2. Upakowanie cząsteczki 4BrsalATz w komórce elementarnej wynikające z powstających wiązań C5 – H5 ··· Br1. Widok wzdłuż osi c.

Badania technikami spektroskopowymi w roztworze oraz w ciele stałym, a także struktury krystaliczne potwierdzają, że proton w pierścieniu triazolowym, otrzymanych zasad Schiffa znajduje się w pozycji N-3′.

**References**

[1] Z. Abbasi, M. Salehi, A. Khaleghian, M. Kubicki, *J. Mol. Struct.* **1173** (2018) 213.
[2] A. Szady-Chełmieniecka, B. Kołodziej, M. Morawiak, B. Kamieński, W. Schilf, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectridcopy* **189** (2018) 330
[3] E. Ermiş, *J. Mol. Struct.* **1156** (2018) 91.
[4] A. Jamshidvand, M. Sahihi, V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, H.A. Rudbari, H. Kargar, R. Keshavarzi, S. Gahraghani, *J. Mol. Liq.* **253** (2018) 61.
[5] V.S. Wakale, S.R. Pattan, T. Vishal, *Int. J. Res. Pharm. Biomed. Sci*. **4** (2013) 985.
[6] Z.H. Chochan, M. Hanif, *Appl. Organomet. Chem*. **25** (2011) 753.

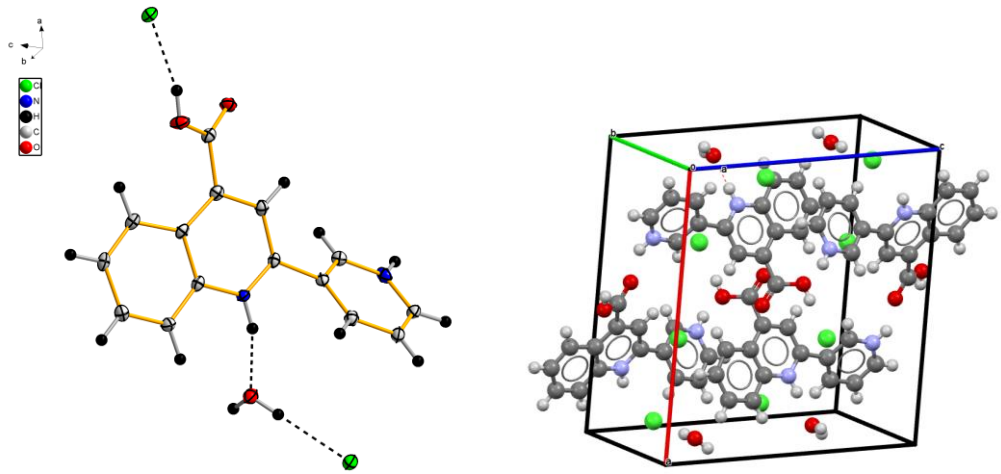
# A-28

## SYNTEZA I CHARAKTERYSTKA NOWEGO AMINOKARBOKSYLANU

**Kinga Szydełko, Andrzej Kochel**

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

Ligandy aminokarboksylowe ze względu na swoją strukturę mogą być wykorzystane do otrzymywania sieci koordynacyjnych z jonami metalu o właściwościach paramagnetycznych ($Gd^{3+}$, $Mn^{2+}$, $Fe^{3+}$). Powstałe konstrukcje metaloorganiczne znajdują zastosowane jako środki kontrastowe do obrazowania w tomografii magnetyczno-rezonansowej (MRI). Na drodze syntezy otrzymany został nowy ligand aminokarboksylowy, który udało się wykrystalizować jako sól typu kation-anion $C_{15}H_{12}N_2O_2{\cdot}2Cl{\cdot}H_2O$. Związek krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupie punktowej $P2_1/c$ o parametrach komórki 14.543(3), 7.101(3), 14.2787(2) Å, $\beta$ 91.115(3)°, V=1474.6(5) $Å^3$, Z=4. Obecność anionów $Cl^-$ oraz cząsteczek wody generuje występowanie wiązań wodorowych, które tworzą sieć trójwymiarową. Otrzymany związek scharakteryzowano za pomocą AE, IR, NMR oraz wykonano pomiary fotoluminescencji.



Rys. 1. Struktura krystaliczna $C_{15}H_{12}N_2O_2 \cdot 2Cl \cdot H_2O$.

**Literatura**

[1] Twaróg K., Hołyńska M., Kochel A., Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2018, 28, 548-557

[2] Hołyńska M., Filarowski A., Kochel A., Twaróg K., Journal of Chemical Crystallography, 2015, 45, 363-368

# A-29

# KRYSTALOGRAFIA NMR JAKO NARZĘDZIE BADANIA TERMICZNEJ STABILNOŚĆ AKTYWNYCH SKŁADNIKÓW LEKÓW NA PRZYKŁADZIE SAFINAMIDU

**Agnieszka Jóźwiak[1,2], Tomasz Pawlak[2], Małgorzata Szczesio[1]**

*[1]Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*
*[2]Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk, ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź*

Dziedzina „Krystalografia NMR" łączy ze sobą trzy główne techniki: NMR w ciele stałym, dyfrakcję proszkową oraz obliczenia kwantowo-mechaniczne. Dyfrakcja proszkowa pozwala ustalić porządek i symetrię w krysztale oraz określić parametry struktury krystalicznej. Spektroskopia NMR w ciele stałym jest uniwersalną metodą umożliwiającą badanie zarówno struktur krystalicznych jak i układów nieuporządkowanych, a także jest w stanie opisać lokalne rozmieszczenia materiałów np. zaburzeń dynamiczne. Ponadto próbka badana za pomocą spektrometru NMR nie wymaga wcześniejszego specjalnego przygotowania. Równolegle stosowane symulacje teoretyczne pozwalają udoskonalić proponowane struktury krystaliczne.

Safinamid jest lekiem wskazanym do leczenia choroby Parkinsona, który prowadzi do złagodzenie objawów. Został zatwierdzony w Europie w lutym 2015 r. pod nazwą Xadago. W rzeczywistości jest stosowany w formie soli mesylanu safinamidu. Po uprzednim zbadaniu związku metodami Krystalografii NMR okazało się, że polimorf krystalizowany z etanolu (tj. rozpuszczalnika wymienionego na liście GRAS) pod wpływem stosunkowo niskiej temperatury (~60˚C) ulega przemianie. W ramach pracy przebadaliśmy wpływ procesu termicznego na wyjściową formę krystalicznej substancji czynnej badanego leku.

**Podziękowanie:**
Prezentowane badania są częścią projektu nr Homing/2017-4/37 realizowanego w ramach programu HOMING Fundacji na rzecz Nauki Polskiej współfinansowanego przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

# A-30

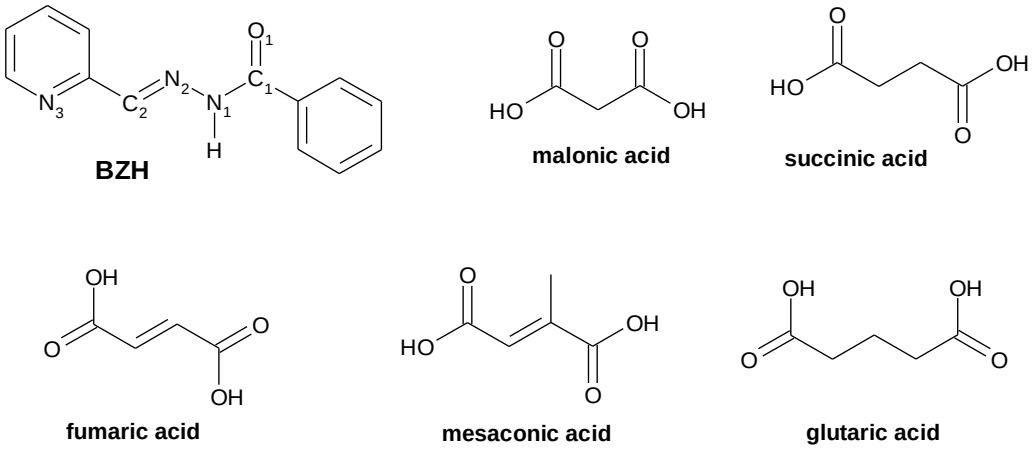
## MOLECULAR COMPLEXES OF 2-PYRIDINECARBOXALDEHYDE BENZOYLHYDRAZONE WITH SOME ALIPHATIC DICARBOXYLIC ACIDS

**Liliana Mazur[1], Ilona Materek[1], Andrew D. Bond[2] and William Jones[2]**

[1]*Faculty of Chemistry, Maria Curie-Sklodowska University, M. Curie-Sklodowska Sq. 2, 20-031 Lublin, Poland*
[2]*Department of Chemistry, University of Cambridge, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, UK*

The investigation of crystal forms is one of the major tasks of solid state chemistry in general and pharmaceutical sciences in particular. Pharmaceutical companies make considerable efforts and spend resources searching for new crystal forms of active pharmaceutical ingredients (APIs) searching for those with the best physical properties for therapeutic use and ability to manufacture at scale. APIs can exist in a variety of distinct solid forms, including salts, polymorphs, solvates or amorphous solids. Currently co-crystals are considered to be an approach to extend the possible solid forms available for a particular API.[1]

The general aim of the study reported here was to identify and characterise all possible multi-component crystal forms of 2-pyridinecarboxaldehyde benzoylhydrazone (BZH)[2] – a potent antibacterial drug – with some pharmaceutically acceptable dicarboxylic acids (Scheme 1). Special attention was paid to the propensity of the resulting adducts for polymorphic modifications/stoichiometric variations and proton-transfer reactions. Another aim was to investigate the relative thermal stability of the resulting solids. This was accomplished by applying a wide spectrum of co-crystal screening techniques (neat grinding, liquid-assisted grinding, solution crystallization). Single crystal X-ray analysis, supported by DFT relative lattice energy calculations, was performed to study the chemical nature (salts vs co-crystals) of the detected forms and synthon preferences in the resulting solids analyzed.




Scheme 1. Molecular structures of BZH and the co-formers.

# A-30

The study revealed that, excluding the BZH – mesaconic acid and BZH – fumaric acid mixtures, the outcomes of solution crystallization and mechanochemical synthesis depended neither on the stoichiometric ratio of the components or polarity of the solvent used. In the case of malonic and succinic acid the 1:1 salts and for glutaric acid the 1:1 co-crystals were the only products obtained under all tested experimental conditions. For the asymmetric mesaconic acid, a 1:1 co-crystal or 2:3 disordered solid form, containing both $O_{(carb)}$–H…$N_{(pyridyl)}$ and $N^{+}_{(pyridyl)}$–H…$O^{-}_{(carb)}$ were obtained from solution. Interestingly, the LAG and NG techniques led to pure 1:1 and 2:3 adducts, respectively (Fig. 1a). Even greater chemical and structural diversity was observed when fumaric acid was used as the co-former. An extensive solid form screening exercise using solvent evaporation from solution led to three BZH – fumaric acid crystal forms, including 2:1 co-crystal and 2:3 salt, the latter in an unsolvated form and as a monohydrate (Fig. 1b).

Single crystal X-ray analysis revealed that all the crystal forms are based on neutral or ionic carboxyl-pyridyl and carboxyl-amide heterosynthons. The correlation between the protonation state of the components, molecular geometry, intermolecular interaction patterns and crystal packing features will be presented.

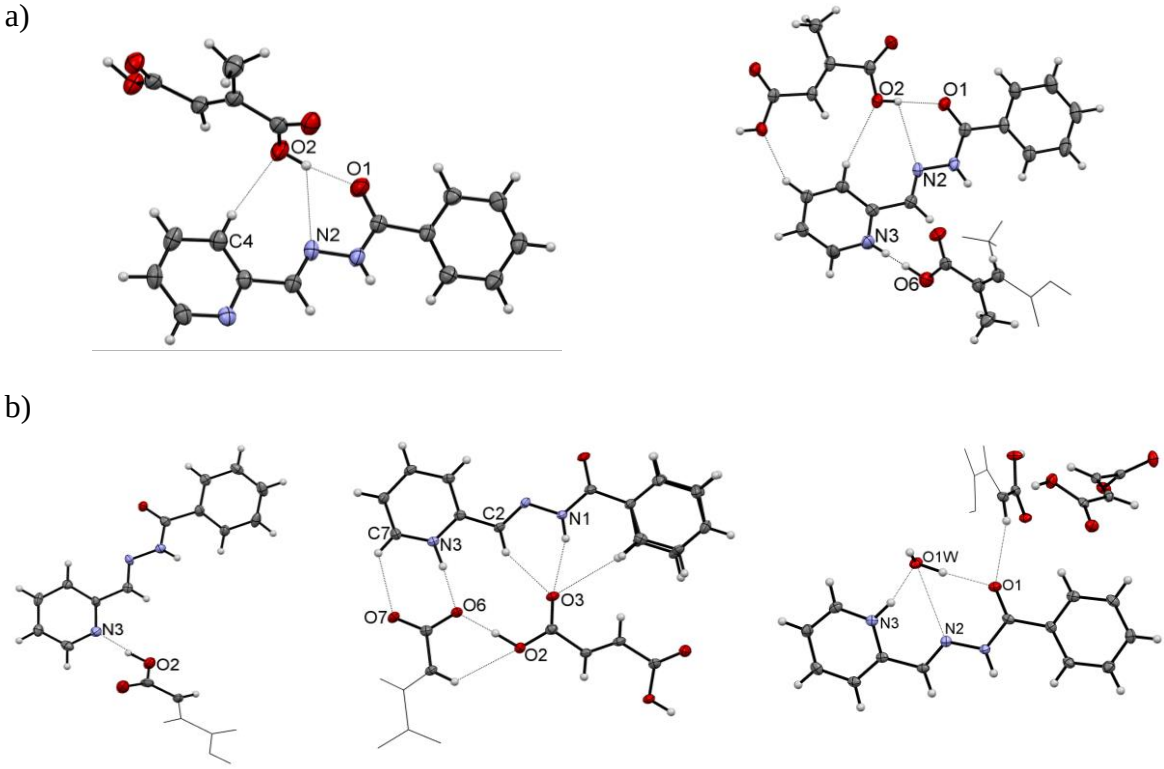



Fig. 1. Molecular structures of a) BZH – mesaconic acid and b) BZH – fumaric acid adducts.

L.M. thanks to National Science Centre for financial support (Miniatura 2, grant No. 2018/02/X/ST5/01417).

**References**

[1] (a) Ö. Almarson, M. L. Peterson, M. J. Zaworotko, *Pharm. Pat. Anal*. 1 (2012) 313-327; (b) S. Karki, T. Friščić, L. Fabian, P. L. Laity, G. M. Day, W. Jones, *Adv. Mater*. 21 (2009) 3905-3909.

[2] (a) D. G. Paschalidis, I. A. Tossidis, M. Gdaniec, *Polyhedron*, 19 (2000) 2629-2637; (b) L. Mazur, K. N. Jarzembska, R. Kamiński, K. Woźniak, E. Pindelska, M. Zielińska-Pisklak, *Cryst. Growth Des*. 14 (2014) 2263-2281.

# A-31

# INFLUENCE OF ALKYL SPACER LENGTH IN BENZYLPIPERAZINE DERIVATIVES OF 3-METHYL-5-SPIRO(FLUORENE)HYDANTOIN ON THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE

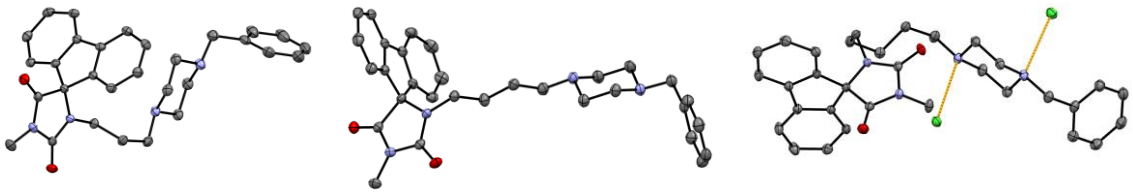
**Ewa Żesławska[1], Wojciech Nitek[2] & Jadwiga Handzlik[3]**

*[1]Department of Chemistry, Institute of Biology, Pedagogical University of Krakow, Podchorążych 2, 30-084 Kraków*
*[2]Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*
*[3]Jagiellonian University Medical College, Department of Technology and Biotechnology of Drugs, Medyczna 9, 30-688 Kraków*

The piperazine derivatives of hydantoin (imidazolidin-2,4-dione) display a variety of biological actions, especially, promising for the treatment of circulation [1] and CNS diseases [2]. It was also reported their anticancer- and the potent overcoming multidrug resistance (MDR) activities. Our previous studies [3-5] allowed to identify a series of hydantoin derivatives which caused a potent inhibition of main cancer MDR efflux pump, P-glycoprotein (P-gp, ABCB1), in both lymphoma and colon adenocarcinoma. As the next step in our research, we decided to modifiy the previously investigated active piperazine derivatives of 5-spiro(fluorene)hydantoin [5] by introduction of methyl group at position N3 and alter the length of the linker at N1 atom.

Considering that, we performed crystal structure analysis for the newly synthesized 3-methyl-5-spirofluorene-hydantoin derivatives containing an alkyl spacer consisting of three, four or five methylene groups. We report crystal and molecular structure of 1'-(4-(4-benzylpiperazin-1-yl)propyl)-3'-methyl-spiro(fluorene-9,5'-imidazolidine)-2',4'-dione (**I**), 1'-(4-(4-benzylpiperazin-1-yl)butyl)-3'-methyl-spiro(fluorene-9,5'-imidazolidine)-2',4'-dione (**II**) and dihydrochloride of 1'-(4-(4-benzylpiperazin-1-yl)pentyl)-3'-methyl-spiro(fluorene-9,5'-imidazolidine)-2',4'-dione (**III**).

**I** **II** **III**



The linker in **I** and **III** adopts a bent conformation, while in **II** an extended conformation. The spirofluorene substituent is almost perpendicular to hydantoin ring in all investigated structures. The molecule **III** is double protonated (at N2 and N4 atoms) by the proton transfer from HCl.

**References**

[1] J. Handzlik, M. Bajda, M. Zygmunt et al. *Bioorg. Med. Chem*. **20** (2012) 2290.
[2] J. Handzlik, A.J. Bojarski, G. Satała et al. *Eur J Med Chem.* **78** (2014) 324.
[3] G. Spengler, M. Evaristo, J. Handzlik et al. *Anticancer Res*. **30** (2010) 4867.
[4] G. Spengler, J. Handzlik et al. *Anticancer Res.* **31** (2011) 3285.
[5] E. Żesławska, A. Kincses et al. *Bioorg. Med. Chem.* **24** (2016) 2815.

# A-32

# THE INFLUENCE OF METHYL SUBSTITUENT POSITION AND FORMATION OF N-OXIDE ON GEOMETRY AND INTERMOLECULAR INTERACTIONS OF 1-(PHENOXYETHYL)PIPERIDIN-4-OL DERIVATIVES

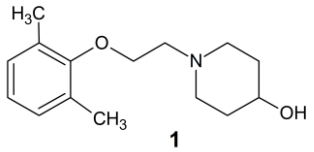
**Ewa Żesławska[a], Justyna Kalinowska-Tłuścik[b], Wojciech Nitek[b], Henryk Marona[c] & Anna M. Waszkielewicz[c]**

*[a]Department of Chemistry, Institute of Biology, Pedagogical University, ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków*
*[b]Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków,*
*[c]Department of Bioorganic Chemistry, Chair of Organic Chemistry, Faculty of Pharmacy, Jagiellonian University Medical College, Medyczna 9, 30-688 Krakow*

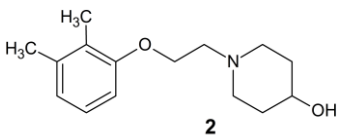
Epilepsy and seizures are common neurological disorder, concerning ca. 1% of human world population with 30% of seizures being pharmacoresistant and giving premises for further search of new medicines [1]. The most common strategy to find new compounds with anticonvulsant activity is the *in vivo* pharmacological screening in rodent models of seizures [2]. Another strategy is the design and synthesis of new compounds with the use of a leading structure with anticonvulsant activity, so called a ligand-base pharmacophore model [3]. This strategy has been also applied by our team.

Aminoalkanol derivatives as potential anticonvulsants have been the subject of our interest since anticonvulsant activity of propranolol was published in 2002 [4]. Based on propranolol and another cardiovascular drug with anticonvulsant activity, namely mexiletine [5], many interesting compounds have been obtained in our team [6, 7].

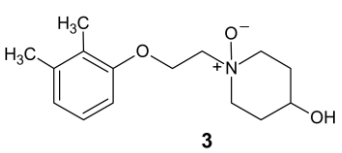
In order to study the influence of methyl substituent position and the creation of N-oxide on the conformational changes and intermolecular interactions, we have analyzed three new crystal structures of aminoalkanols derivatives, namely 1-[(2,6-dimethylphenoxy)ethyl]piperidin-4-ol (**1**), its isomer 1-[(2,3-dimethyl-phenoxy)-ethyl]piperidin-4-ol (**2**) and N-oxide of 1-[(2,3-dimethylphenoxy)ethyl]piperidin-4-ol (**3**). Furthermore, to investigate the nature of intermolecular contacts in the crystal, Hirsfeld surfaces and corresponding fingerprints analyses were performed for investigated compounds.



**1**



**2**



**3**

**References**

[1] R. Sridharan, *Curr. Sci.* **82** (2002) 664.
[2] H. Kupferberg, *Epilepsia*, **42** (2001) 7.
[3] H. N. Khan, S. Kulsoom, H. Rashid*Epilepsy Res.* **98** (2012) 62.
[4] W. Fischer, *Seizure*. **11** (2002) 285.
[5] C. Chew, J. Collet, B. Singh, *Drugs*, **17** (1979*)* 161.
[6] A.M. Waszkielewicz, M. Cegła, E. Żesławska et al., *Bioorg. & Med. Chem*. **23** (2015) 4197.
[7] A.M. Waszkielewicz, A. Gunia-Krzyżak, B. Powoźnik et al., *Bioorg. & Med. Chem*. **24** (2016) 1793.

# A-33

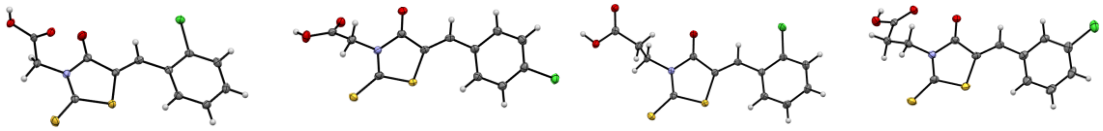
# HALOGEN INTERACTIONS IN THE CRYSTAL STRUCTURES OF 5-(CHLOROBENZYLIDENE)RHODANINE-3-CARBOXYALKYL DERIVATIVES

**Ewa Żesławska[a], Wojciech Nitek[b] & Waldemar Tejchman[a]**

*[a]Department of Chemistry, Institute of Biology, Pedagogical University of Krakow, Podchorążych 2, 30-084 Kraków*
*[b]Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*

Rhodanine derivatives possess a broad spectrum of biological activity demonstrating antibacterial, antifungal, antiviral, antiparasitic, antidiabetic, antineoplastic and antiinflammatory activity [1]. In our previous research [2], we synthesized a series of 3-carboxyalkylrhodanine acids derivatives having an acetic, propionic, butyric or hexanoic acid moiety at the N3 position. Among the examined group, derivatives having a shorter carbon linker (1 or 2 carbon atoms) at the N3 atom showed better antibacterial activity. At present, our interest is focused on derivatives of 5-(chlorobenzylidene)rhodanine containing carboxyalkyl substituent at position 3 with the methylene or ethylene linker, which have been synthesized in our group and investigated against antimicrobial activity.

In order to investigate structural properties of selected synthesized compounds, we determined the crystal structures of two 5-benzylidenerhodanine-3-acetic acid derivatives, namely 5-(2'-chlorobenzylidene)rhodanine-3-acetic acid (**R1**) and 5-(4'-chlorobenzylidene)rhodanine-3-acetic acid (**R2**), as well as the crystal structures of 5-(2'-chlorobenzylidene)rhodanine-3-propionic acid (**R3**) and 5-(3'-chlorobenzylidene)-rhodanine-3-propionic acid (**R4**).



**R1** **R2** **R3** **R4**

We analyzed the impact of chlorine substituent positions (*ortho* - **R1, R3**, *para* - **R2** and *meta* - **R4**) on the crystal and molecular structures, as well as the length of the linker between the rhodanine ring and carboxy group (**R1** and **R3**) on the intermolecular interactions. The 5-benzylidenerhodanine fragment is almost planar in all investigated compounds. The Cl atom is engaged in hydrogen bonds in all investigated compounds and furthermore, in 5-benzylidenerhodanine-3-acetic acid derivatives also in halogen bonds. Crystal packing is dominated by O-H···O intermolecular hydrogen bonds. Moreover, the C-H···O, C-H···S and C-H···Cl intermolecular interactions are observed.

**References**

[1] D. Kaminskyy, A. Kryshchyshyn, R. Lesyk, *Eur. J. Med. Chem*. **140** (2017) 542.
[2] W. Tejchman, I. Korona-Głowniak, A. Malm, et al., *Med. Chem. Res*. **26** (2017) 1316.

# A-34

# OPTICAL PROPERTIES AND NONCENTROSYMMETRIC CRYSTAL STRUCTURES OF 2-METHYL-5-NITROANILINIUM DIHYDROGEN PHOSPHATE SHOWING PHASE TRANSITION

**V.V. Medviediev, M. Daszkiewicz**

*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 50-950 Wrocław 2, P.O.Box 937, Poland*

Many of nitroaniline derivatives possess nonlinear optical (NLO) properties [1]. The molecules contain amino group which can be protonated and their salts can be obtained in acidic conditions. Therefore, a search of compounds with NLO properties can be expanded for a large group of organic ionic compounds. Previously, some complexes of 2-methyl-4-nitroaniline with inorganic acids were studied [2]. As a continuation of those studies, here we present crystal structures of new compound, 2-methyl-5-nitroanilinium dihydrogen phosphate (H2Me5NA)$H_2PO_4$.

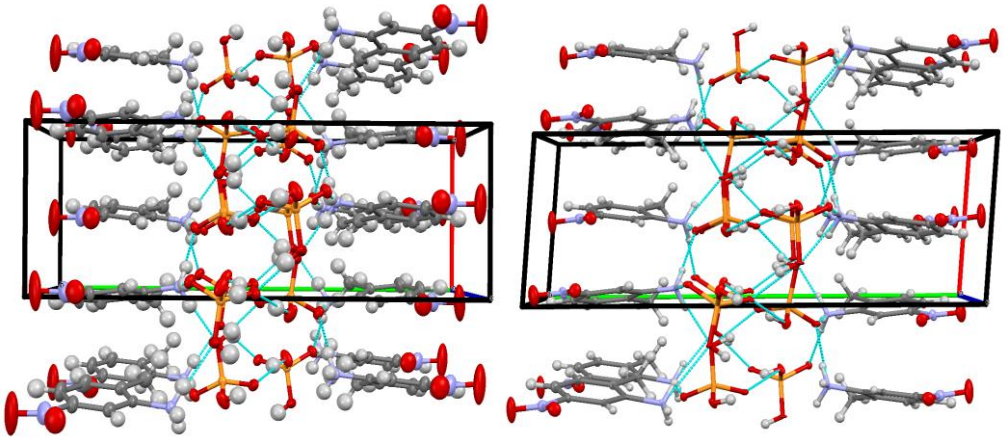


Fig. 1. Hydrogen bonding layers in crystal structure of (H2Me5NA)$H_2PO_4$ at 295 K (left) and 100 K (right).

The obtained compound shows phase transition from one non-centrosymmetric space group to another one at about 196 K. Asymmetric part of the unit cell contains one pair of $H2Me5NA^+$ cation and dihydrogen phosphate anion for high temperature phase, and two pairs for low temperature phase. In both structures, $H_2PO_4^-$ anions form 2D network of O-H···O hydrogen bonds, which is expanded N-H···O interactions occurred between ammonio groups and anions. IR spectra were measured in the rage 295-15 K and corroborate the phase transition upon cooling the sample. Room temperature SHG test shows NLO activity of the compound, I = 0.8 $I_{KDP}$. Torsional relaxed potential energy surfaces were calculated for $H2Me5NA^+$ cation using quantum-chemical methods. For analysis of hydrogen bonding patterns elementary graph-set descriptors approach was used.

**References**

[1] B.F. Levine, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **50** (1979) 2523-2527.
[2] M. Daszkiewicz, *Cryst. Growth Des.*, **13** (2013) 2277–2285.

# A-35

## CRYSTAL STRUCTURE OF $Ce_{2-x}R_xPbSi_2S_8$ (R = Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er)

**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*

Multicomponent chalcogenides with rare earth (RE) metals have been systematically studied over the past decades due to their promising physical characteristics [1].Their unique properties make them perspective for using in the modern materials studying and industry.

Samples with the nominal compositions $Ce_{2-x}R_xPbSi_2S_8$ (R - Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho and Er), (x = 1.5, 1.0, 0.5)were prepared by solid state syntheses carried out in resistance furnaces. The calculated amounts of the elemental constituents (the purity was better than 99.9 wt. %) were sealed in evacuated quartz tubes. The ampoules were 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 samples were cooled slowly (10 ºC per hour) down to 500 ºC, and annealed at this temperature for 720 hours. Subsequently, the ampoules were quenched in cold water. The obtained materials were checked by X-ray powder diffraction (XRD) using a DRON 4-13 powder diffractometer ($CuK_\alpha$ 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. Small single crystals suitable for crystal structure investigations were selected from the samples $CeRPbSi_2S_8$ (R = Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho and Er).The X-ray intensities data were collectedon a Oxford Diffraction X'calibur four-circle single-crystal X-ray diffractometer with CCD Atlas detector (graphite-monochromatized $MoK_\alpha$ radiation, $\lambda$ = 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-2014 [2].

We found that the six new chalcogenide phases $CeRPbSi_2S_8$ belong to structural type $La_2PbSi_2S_8$ (space group - $R\bar{3}c$). Value of the cell parameters *a, c* and *V* of $CeRPbSi_2S_8$ ( R= Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er) are listed below: *a* = 8.9946(3)Å, *c* = 26.7531(11)Å, *V* = 1874.42(15) $Å^3$ ($CePrPbSi_2S_8$); *a* = 8.9374(3)Å, *c* = 26.5094(12)Å, *V* = 1833.80(15) $Å^3$ ($CeSmPbSi_2S_8$); *a* = 8.9170(2)Å, *c* = 26.3847(10)Å, *V* = 1816.84(12) $Å^3$ ($CeTbPbSi_2S_8$); *a* = 8.9219(3)Å, *c* = 26.3722(10)Å, *V* = 1817.99(14) $Å^3$ ($CeDyPbSi_2S_8$); *a* = 8.9235(2)Å, *c* = 26.3740(8)Å, *V* = 1818.78(11) $Å^3$ ($CeYPbSi_2S_8$); *a* = 8.9465(3)Å, *c* = 26.3560(13)Å, *V* = 1814.62(16) $Å^3$ ($CeHoPbSi_2S_8$); *a* = 8.9168(3)Å, *c* = 26.3121(9)Å, *V* = 1811.76(12) $Å^3$ ($CeErPbSi_2S_8$).

**References**

[1] L. D. Gulay, M. Daszkiewicz, O. V. Marchuk, *Quaternary $R_2X_3$ – PbX – $ZX_2$ (X – S, Se; Z – Si, Ge, Sn) chalcogenides*, Vol. 48, Ch. 275 (2015), [in] Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Editedby: J.-C. G. Bünzli, and V. K. Pecharsky.
[2] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst., Sec. C*, **71** (2015) 3.

# A-36

# ODDZIAŁYWANIA CZĄSTECZKOWE W KRYSTALICZNYCH SOLACH 10–METYLO–9–(TIOFENOKSYKARBONYLO)AKRYDYNIOWYCH

**Milena Pieńkos[a], Piotr Storoniak[b] , Beata Zadykowicz[a]**

*[a] Pracownia Badań Luminescencyjnych, [b] Pracownia Krystalochemii*
*Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański*
*ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*

Inżynieria krystaliczna jest dynamicznie rozwijająca się dziedziną nauki zajmującą się projektowaniem i otrzymywaniem kryształów wieloskładnikowych o pożądanej strukturze i właściwościach. Podstawowym narzędziem wykorzystywanym w inżynierii krystalicznej jest opis oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w strukturach krystalicznych jako suma odziaływań: elektrostatycznych, polaryzacyjnych, dyspersyjnych i odpychających. Zdaniem inżynierii krystalicznej jest także rozwój metod, zarówno doświadczalnych jak i teoretycznych pozwalających znacząco skrócić czas oraz koszt ich badań [1,2].

Interesującym poznawczo problemem są oddziaływania molekularne głównie międzycząsteczkowe, które pojawiają się w solach 10–metylo–9-(tiofenoksykarbonylo)akrydyniowych. Tego typu układy znalazły zastosowanie jako fragmenty chemiluminogenne w znacznikach chemiluminescencyjnych, stosowanych w analityce medycznej, chemicznej i środowiskowej [3].

W komunikacie przedstawione zostaną badania dotyczące oddziaływań cząsteczkowych w krystalicznych pochodnych 10-metylo-9-(tiofenoksykarbonylo)akrydyniowych oraz wkłady poszczególnych typów oddziaływań w energii sieci krystalicznej przy użyciu metod kwantowo-chemicznych.

**Podziękowania**
Praca została sfinansowana ze środków projektu Badań Służących Rozwojowi Młodych Naukowców (BMN 538-8220-B302-18). Obliczenia kwantowo-chemiczne zostały wykonane w Wrocławskim Centrum Sieciowo-Superkomputerowym (grant nr. 215).

**Literatura**

[1] A. Ibragimov, J. Ashurov, B. Ibragimov, A. Wang, H. Mouhib, U. Englert, *Act. Cryst. C* 72 (2016) 566.
[2] A. Lemmerer, D. A. Adsmond, C. Esterhuysen, J. Bernstein, *Cryst. Growth Des*.13 (2013) 3935.
[3] B. Zadykowicz, J. Czechowska, A. Ożóg, A. Renkevich, K. Krzymiński, *Org. Biomol. Chem*., 14 (2016) 652.

# A-37

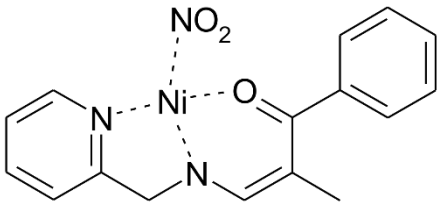
# WŁAŚCIWOŚCI FOTO-PRZEŁĄCZALNE SERII KOMPLEKSÓW KOORDYNACYJNYCH NIKLU NA PRZYKŁADZIE KOMPLEKSU Z 3-AMINOMETYLOPIRYDYNĄ

**Patryk Borowski, Sylwia E. Kutniewska, Radosław Kamiński, Adam Krówczyński, Katarzyna N. Jarzembska**

*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Polska*

Celem prezentowanego projektu jest zbadanie możliwości i warunków selektywnego przełączania grupy nitrowej nowych kompleksów chelatowych niklu. Kluczowymi czynnikami indukującymi reakcję izomeryzacji są temperatura oraz światło. Zadanie to wymaga przeprowadzenia wielotemperaturowych pomiarów strukturalnych i fotokrystalograficznych, ale także dokładnej analizy oddziaływań angażujących grupę nitrową w strukturze krystalicznej, obliczenia energii różnych jej połączeń z centrum niklowym, itp.

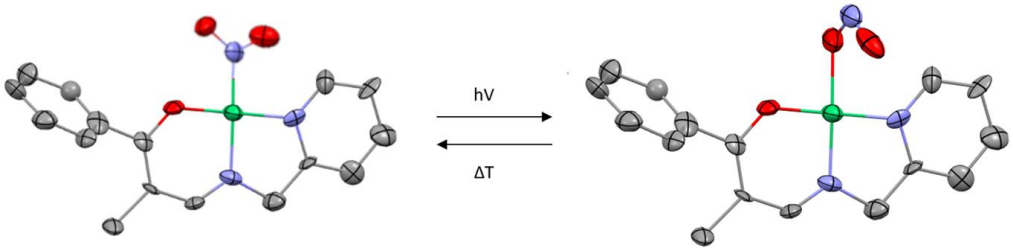
Modelowy kompleks 3-aminometylopirydyny z grupą nitrową przyłączoną do




Rysunek 1. Badany układ niklowy.

centralnego atomu niklu przedstawia Rys. 1. Badany związek wyróżnia się wysoką trwałością w warunkach standardowych i prostotą syntezy. Krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej $P\bar{1}$. W stanie podstawowym układ jest stabilizowany głównie przez oddziaływania π···π oraz słabe oddziaływania typu wiązania wodorowego (C−H···O−N) grupy $–NO_2$ z sąsiednimi cząsteczkami. Na podstawie badań eksperymentalnych ustalono, że w stanie podstawowym grupa nitrowa wiąże się z centrum metalicznym tworząc połączenie nitro-($\eta^1$-$NO_2$), natomiast podczas wzbudzania część cząsteczek izomeryzuje do formy *endo*-nitrito-($\eta^1$-ONO) (Rys. 2). Dla badanego układu przeprowadziliśmy analizę oddziaływań międzycząsteczkowych w oparciu o powierzchnie Hirshfelda oraz oszacowaliśmy objętość luk reakcyjnych (44.12$Å^3$ na grupę nitrową). Dodatkowo wykonaliśmy obliczenia teoretyczne na poziomie DFT(B3LYP)/6-311+G(d,p), w celu określenia energii oddziaływań w krysztale oraz względnej trwałości różnych połączeń grupy nitrowej. Symulacje zostały wykonane dla dwóch przedstawionych powyżej konformacji oraz dla konformacji *exo*-nitrito-($\eta^1$-ONO), ponieważ na takie połączenia centralnego atomu niklu z grupą nitrową wskazują doniesienia literaturowe.

# A-37




Rysunek 2. Schemat reakcji izomeryzacji badanego kompleksu niklu.

P.B., S.E.K. i K.N.J. dziękują grantowi PRELUDIUM (2017/25/N/ST4/02440) Narodowego Centrum Nauki za wsparcie finansowe. Pomiary dyfrakcji wykonane zostały na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego na dyfraktometrze SuperNova firmy Rigaku Oxford Diffraction, którego zakup był sfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego (POIG.02.01.00-14-122/09). Obliczenia wykonano we Wrocławskim Centrum Superkomputerowo-Sieciowym (grant nr. 285).

**Literatura**

[1] R. Kamiński, K. N. Jarzembska, S. E. Kutyła, M. Kamiński, *J. Appl. Cryst.* **49**, 1383 (2016).
[2] L. E. Hatcher, J. M. Skelton, M. R. Warren, P. R. Raithby, *Acc. Chem. Res.* **52**, 4, 1079 (2019).

# A-38

## BADANIA NAD STRUKTURĄ KRYSTALICZNĄ POCHODNYCH 10-METYLO-9-(TIOFENOKSYKARBONYLO)AKRYDYNIOWYCH

**Anna Romanowska, Michał Wera, Beata Zadykowicz**

*Pracownia Badań Luminescencyjnych, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*

Chemiluminescencja jest bardzo rzadko występującym zjawiskiem. Warunkiem jej wystąpienia jest wzbudzenie elektronowe molekuły w wyniku reakcji chemicznej. Chemiluminescencja znalazła zastosowanie w analityce chemicznej, medycznej czy środowiskowej.[1-3] Szczególnie interesującymi w tym obszarze są azanalogi antracenu – akrydyny. [4] Znanych jest wiele połączeń akrydyny, które w zależności od rodzaju i miejsca położenia podstawników wykazują różne właściwości. Powszechnie stosowaną w medycynie pochodną akrydyny jest rivanol. Natomiast pochodne zawierające wiązanie estrowe stosowane są w analityce jako chemiluminogeny w znacznikach chemiluminescencyjnych.

Pionierem badań nad estrowymi pochodnymi akrydyny był Frank McCapra, a przez prawie 50 lat badania kontynuowane są przez inne grupy badawcze. [5] Interesującymi pochodnymi akrydyny są pochodne zawierające grupę tioestrową ze względu na różnice elektroujemności atomu siarki zmieniają się właściwości analogów. Wiązanie tioestrowe jest dłuższe w porównaniu do wiązania estrowego, dlatego łatwiej ulega rozerwaniu, a w efekcie indywiduum łatwiej ulega reakcji chemiluminescencji.
W niniejszym komunikacie zostanie zaprezentowana synteza, struktura oraz analiza oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w kryształach pochodnych 10-metylo-9-tiofenoksykarbonyloakrydyniowych różniących się podstawnikami w grupie tiofenolanowej.

Praca została sfinansowana ze środków projektu Badań Służących Rozwojowi Młodych Naukowców (BMN 538-8220-B311-18*).*

**Literatura**

[1] Roda A., Guardigli M., *Anal. Bioanal. Chem.*, **402**, (2012), 69–76
[2] Ren L., Cui H., *Luminescence*, **29**, 2014, 929–932
[3] J. Czechowska, A. Kawecka, A. Romanowska, M. Marczak, P. Wityk, K. Krzymiński, B. Zadykowicz, *J. Luminescence*, **187**, 2017, 102–112.
[4] Acheson R. M., *Chemistry of Heterocyclic Comopound*, Volume 9, John Wiley & Sons, 1973
[5] F. McCapra, *PureAppl.Chem*., **24**, 1970, 611–629.

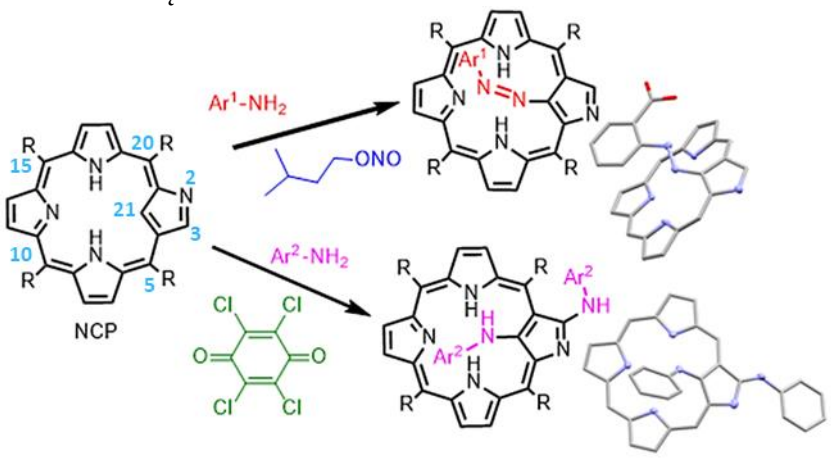
# A-39

## REAKCJE 2-AZA-21-KARBAPORFIRYNY Z POCHODNYMI ANILINY

**Sebastian Koniarz, Piotr J. Chmielewski**

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

2-aza-21-karba-5,10,15,20-tetrafenyloporfiryna (*N*-odwrócona porfiryna, NCTPP) i jej podstawione analogi od ponad dwudziestu lat stanowią obiekt zainteresowania jako tetradentny ligand umożliwiający tworzenie wiązań metal-węgiel [1,2]. Modyfikacje wnętrza lub peryferii *N*-odwróconej porfiryny pozwala na istotną zmianę lub dopasowanie właściwości układu takich jak: wiązanie jonów, potencjał redoks, absorpcja, emisja, chiralność i wiele innych [3]. Jedną z takich modyfikacji są produkty powstałe w reakcjach azotowania lub bis(aminowania) tego porfirynoidu [4]. W zależności od warunków reakcji i użytych substratów uzyskiwano produkty podstawione w pozycji C21, C21 i C3 oraz wyłącznie w C3 (Rys 1). Zmiany właściwości spektroskopowych i redoks otrzymanych pochodnych względem związku wyjściowego są połączone z nieplanarną strukturą pierścieni tetrapirolowych, co skutkuje ich chiralnością.




Rys. 1. Reakcje 2-aza-21-karbaporfiryny z pochodnymi aniliny.

Dwie z otrzymanych pochodnych uzyskano w postaci monokrystalicznej. W jednej z nich zaobserwowano tworzenie się homochiralnych staków dzięki niewiążącym oddziaływaniom międzycząsteczkowym pomiędzy atomami pierścienia makrocyklicznego, a dołączonym ugrupowaniem azoarylowym. Druga pochodna mimo iż, cząsteczka jest chiralna krystalizuje w centrosymetrycznej grupie przestrzennej $P2_1/c$, a komórka elementarna zawiera dwie pary enancjomerów.

**Literatura**

[1] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Glowiak, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, (1994), **33**, 779
[2] H. Furuta, T. Asano and T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, (1994), **116**, 767
[3] P. J. Chmielewski, B. Durlej, M. Siczek, L. Szterenberg *Angew. Chem. Int. Ed.* (2009), **48**, 8736;
[4] D. Ren, B. Liu, X. Li, S. Koniarz, M. Pawlicki, P. J. Chmielewski *Org. Chem. Front*., (2019), **6**, 908

# A-40

# ANALIZA ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH W KRYSZTAŁACH WYBRANYCH LAKTONÓW

**Sylwia E. Kutniewska[a], Angela Kamizela[b], Patryk Borowski[a],Radosław Kamiński[a], Katarzyna N. Jarzembska[a]**

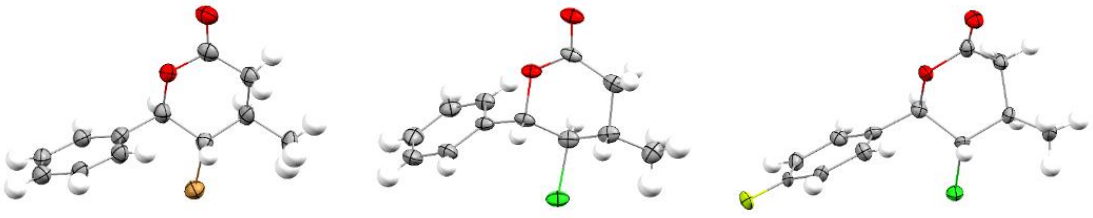
*[a]Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Polska*
*[b]Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego, Świętokrzyska 15G, 25-406 Kielce, Polska*

Laktony to związki pochodzenia naturalnego o ciekawych właściwości biologicznych. W literaturze pojawiają się wciąż nowe doniesienia na temat metod otrzymywania laktonów i ich pochodnych oraz wyników badań dotyczących ich aktywności biologicznej (m.in. antynowotworowej, cytotoskycznej) czy też możliwości aplikacyjnych.

Niniejszy projekt poświęcony jest właśnie rentgenowskiej analizie strukturalnej nowych pochodnych halogenowych laktonów (Rys. 1). Wybrane układy różnią się między sobą podstawnikiem w pierścieniu laktonowym oraz obecnością lub brakiem atomu fluoru w pierścieniu aromatycznym. Kluczowym aspektem podjętych badań było ocenienie wpływu zmian w budowie cząsteczki laktonu na strukturę tworzonego kryształu, tj. na sposób upakowania molekuł w krysztale, tworzone przez nie motywy strukturalne, wiązania międzycząsteczkowe, energetykę sieci i kontaktów międzycząsteczkowych.

Przeprowadzona analiza wykazała, że wszystkie badane pochodne tworzą w krysztale motywy łańcuchów stabilizowanych za pomocą słabych wiązań wodorowych typu C–H···O, które dalej oddziałują między sobą m.in. poprzez kontakty C–H···π. Zaobserwowaliśmy także, że zamiana atomu bromu na chlor w pierścieniu laktonowym sprzyja tworzeniu się wiązań wodorowych typu C–H···X. Podobny efekt towarzyszy obecności atomu fluoru w pierścieniu aromatycznym, co ma również swoje odbicie w korzystniejszych energiach kohezji odpowiednich kryształów. Optymalizacja wybranych układów w programie *CRYSTAL* oraz obliczenia energii stabilizacji motywów strukturalnych w programie *GAUSSIAN* pozwoliły szczegółowo opisać i zanalizować parametry energetyczne i geometryczne badanych układów oraz potwierdziły nasze przypuszczenia wyciągnięte na podstawie pomiarów eksperymentalnych.

Realizacja przedstawionego projektu była możliwa dzięki funduszom grantu statutowego dla młodych naukowców przyznanego przez Wydział Chemii UW i wykorzystaniu zasobów klastra obliczeniowego Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego (grant nr 285). Pomiary dyfrakcji wykonane zostały na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego na dyfraktometrze SuperNova firmy Rigaku Oxford Diffraction, którego zakup był sfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego (POIG.02.01.00-14-122/09).



**1** **2** **3**

# A-41

## NEGATIVE LINEAR COMPRESSIBILITY OF A CHIRAL METAL-ORGANIC FRAMEWORK

**Aleksandra Półrolniczak, Szymon Sobczak and Andrzej Katrusiak**

*Department of Materials Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań; aleksandra.polrolniczak@amu.edu.pl.*

Properties of porous metal-organic frameworks (MOFs) can be tailored specifically for their application, such as gases storage and separation, nanosensors, catalysis of chemical reactions, medical drug delivery biomedical imaging and others. Moreover, owing to the soft organic ligands connecting stiff inorganic nodes, MOFs combine the structural flexibility with high stability. When externally stimulated MOFs can go through strong conformational changes resulting in phase transitions or even in chemical reactions. A thorough understanding of the mechanisms behind these phenomena is essential for designing new classes of materials.[1,2]

We have investigated the high-pressure effects on $(BTCPs)_2$(4,4'-biphenyldicarboxylic acid)$_2$Zn(II) (DMOF) compressed in different hydrostatic media in order to compare the pressure and irradiation effects on 3D-dimensional MOF. The high-pressure is a strong and efficient stimuli capable of inducing phase transitions, enforcing the transport of molecules in porous material and even triggering a chemical reactions. Owing to their framework structure, MOFs can exhibits unique mechanical properties, like negative linear (NLC) and area (NAC) compressibility.[3]

In the crystal structure of $(BTCPs)_2$(4,4'-biphenyldicarboxylic acid)$_2$Zn (abbreviated as a DMOF), of orthorhombic space group $P2_12_12_1$, the central zinc atom is tetrahedrally coordinated by two 4,4'-biphenyl-dicarboxylate dianions ($bpdc^{2-}$) and two 4,4'-biphenyl dicarboxylic acid (m-btcp) molecules. Such connectivity generates a honey-combe topology built of four-connected diamond-like (dia) net with fivefold interpenetration (Figure 1a,b). The structure contains of two types of channels: (i) not penetrable, in which the halogen interactions are closed and (ii) open for guests, hexagonal in the cross-section (Figure 1c). In the as-synthesized structure, all their volume is filled by DMF and water molecules.

When crystal of DMOF is isothermally compressed in penetrating mixture of methanol:ethanol:water (MEW) in 16:3:1 ratio result in volume expansion and NLC effect for parameter c. This phenomena can be interpreted that to the crystal bulk one ethanol molecule or one methanol together with one water molecule were transported. The quite different effect can be observed, when DMOF is isothermally compressed in non-penetrating liquids. The compression up to 1.70 GPa in Daphne 7474 and glycerol results in the negative linear compressibility (NLC) along the crystal direction *b*. This is a result of strong compression of free volume within the pores occupies mostly by the F···F interactions.

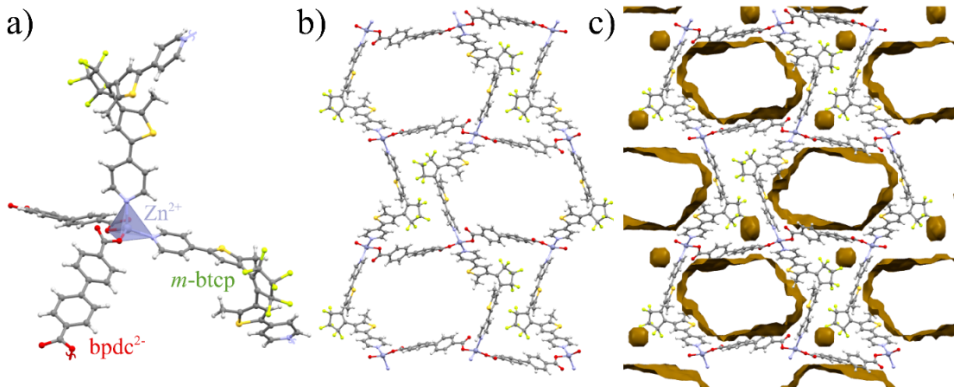



Fig. 1. (a) Coordination sphere, (b) packing along [100] direction in ambient pressure and (c) solvent accessible voids in crystal structure of DMOF.

**Acknowledgments**: This work was supported by funding from the Polish National Science Centre (OPUS 10 No. UMO-2015/19/B/ST5/00262) and by grant POWR.03.02.00-00-I026/16 co-financed by the EU European Social Fund under the Operational Program Knowledge Education Development.

**References**

[1] Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework. *Nature* **1999**, *402* (November), 276–279. https://doi.org/10.1038/46248.

]2] Nikolayenko, V. I.; Herbert, S. A.; Barbour, L. J. Reversible Structural Switching of a Metal – Organic Framework by Photoirradiation †. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11142–11145. https://doi.org/10.1039/C7CC06074B.

[3] Mckellar, S. C.; Moggach, S. A. Feature Articles Structural Studies of Metal – Organic Frameworks under High Pressure. **2015**, 587–607. https://doi.org/10.1107/S2052520615018168.

# A-42

# UNDERSTANDING THE INTERACTIONS AND CRYSTAL PACKING IN A SERIES OF 1-BENZOYL-3-PHENYLTHIOUREA DERIVATIVES

**Andrzej Okuniewski, Damian Rosiak and Jarosław Chojnacki**

*Department of Inorganic Chemistry, Chemical Faculty,*
*Gdańsk University of Technology, G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*

1-Benzoyl-3-phenylthioureas are readily prepared by one-pot two-step reaction of benzoyl chloride, thiocyanate, and aniline derivatives (Fig. 1).

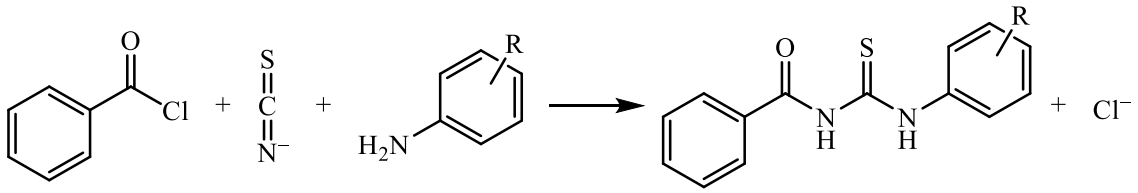



Fig. 1. The summary reaction of synthesis of 1-benzoyl-3-phenylthiourea derivatives according to [1].

During presented study, we have synthesized 19 such compounds where R = H, Me, Cl, Br, I, OH, OMe in *ortho*, *meta* and *para* positions. Some of them were previously structurally characterized (Tab. 1).

Tab. 1. Symbols of compounds under consideration. Below the symbol, there is a reference to the original article or symbol [−] that indicates that the structure is not present in CSD yet [2] (structures for these compounds were determined within this work).

| R = | H | Me | Cl | Br | I | OH | OMe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *ortho* | | *o*-Me [4] | *o*-Cl [6] | ***o*-Br** [−] | ***o*-I** [−] | ***o*-OH** [−] | *o*-OMe [12] |
| *meta* | H [3] | ***m*-Me** [−] | *m*-Cl [7] | ***m*-Br** [−] | ***m*-I** [−] | *m*-OH [10] | ***m*-OMe** [−] |
| *para* | | *p*-Me [5] | *p*-Cl [8] | *p*-Br [9] | ***p*-I** [−] | *p*-OH [11] | *p*-OMe [13] |

In all structures, the thiourea molecules adopt S-type conformation [14] with intramolecular N−H···O hydrogen bond, what can be described as **S**(6) motif [15] (Fig. 2). This is common among all 3-monosubstituted 1-acylthioureas [16]. **S**(6) pseudo-rings are quasi-aromatic and often form attractive interactions with phenyl rings or with each other [17].

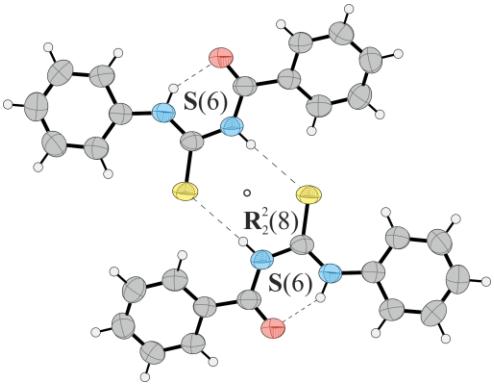



Fig. 2. Hydrogen bond motifs present in most of the analyzed structures. ○ denotes the point of inversion.

In most of the examined structures, the centrosymmetric dimers stabilized by N–H···S hydrogen bonds forming $\mathbf{R}^2_2(8)$ motif can be found (Fig. 2). Of course when R = OH, then more stable O–H···S or O–H···O hydrogen bonds are formed and the structures differ significantly.

Compounds under consideration generally crystalize in monoclinic or triclinic space groups (only *p*-OH derivative crystalizes in orthorhombic $P2_12_12_1$ space group). Moreover, *m*-Br and *m*-I derivatives are isostructural. Overlay of molecules extracted from each structure is present in Fig. 3.

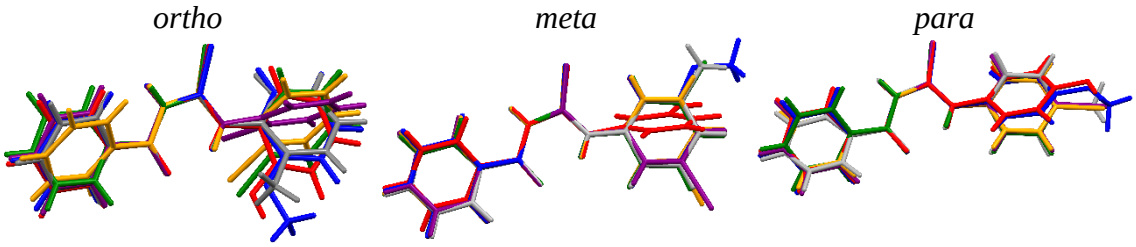



Fig. 3. Overlays of molecules of 1-benzoyl-3-phenylthiourea derivatives extracted from discussed structures (own study or CSD structure – see Tab. 1). Color codes: Me – grey, Cl – green, Br – orange, I – purple, OH – red, OMe – blue. Fitting was based on central **S**(6) pseudo-ring (see Fig. 2).

Most important interactions and their influence on crystal packing, as well as structural similarities and differences, will be discussed on the poster.

**References**

[1] I. B. Douglass, F. B. Dains, *J. Am. Chem. Soc.* **56** (1934) 719.
[2] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward: *Acta Cryst. B* **72** (2016) 171.
[3] B. M. Yamin, M. S. M. Yusof: *Acta Cryst. E* **59** (2003) o151.
[4] B. Zhang, B.-Q. Su, L. Xian: *Acta Cryst. E* **62** (2006) o4024.
[5] S. Cunha, F. Macedo, G. Costa, *et al.*: *Monatsh. Chem.* **138** (2007) 511; W.-Q. Zhou, L.-D. Lu, X.-J. Yang, Y. Cao: *Chem. Res. Appln.* **16** (2004) 369.
[6] M. S. M. Yusof, B. M. Yamin: *Acta Cryst. E* **60** (2004) o1403.
[7] M. K. Rauf, A. Badshah, U. Florke, A. Saeed: *Acta Cryst. E* **62** (2006) o1060.
[8] M. K. Rauf, A. Badshah, U. Florke, A. Saeed: *Acta Cryst. E* **62** (2006) o1419; N. Selvakumaran, M. M. Sheeba, R. Karvembu, S. W. Ng, E. R. T. Tiekink: *Acta Cryst. E* **68** (2012) o3313.
[9] B. M. Yamin, M. S. M. Yusof: *Acta Cryst. E* **59** (2003) o340; S. Saeed, N. Rashid, M. H. Bhatti, P. G. Jones: *Turk. J. Chem.* **34** (2010) 761.
[10] H. M. Abosadiya, B. M. Yamin, N. Ngah: *Acta Cryst. E* **63** (2007) o2403.
[11] A. A. Al-abbasi, S. S. Tan, M. B. Kassim: *Acta Cryst. E* **66** (2010) o3181.
[12] N. Selvakumaran, M. M. Sheeba, R. Karvembu, S. W. Ng, E. R. T. Tiekink: *Acta Cryst. E* **68** (2012) o3259.
[13] Y. Cao, B. Zhao, Y.-Q. Zhang, D.-C. Zhang: *Acta Cryst. C* **52** (1996) 1772.
[14] M. G. Woldu, J. Dillen: *Theor. Chem. Acc.* **121** (2008) 71.
[15] M. C. Etter: *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 120.
[16] A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: *Acta Cryst. E* **68** (2012) o619.
[17] A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker: *Acta Cryst. C* **73** (2017) 52.

# A-43

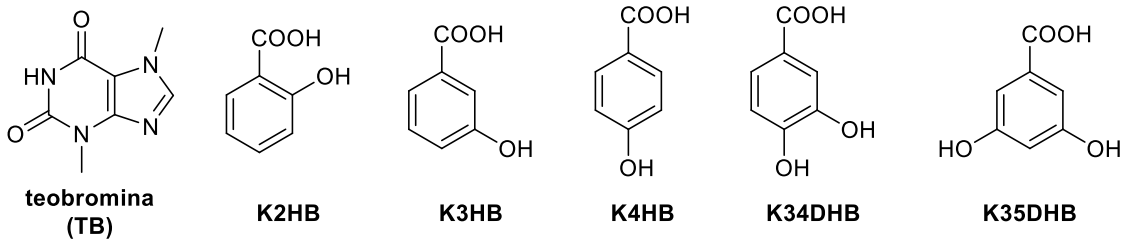
# ARCHITEKTURA WIĄZAŃ WODOROWYCH W KOKRYSZTAŁACH TEOBROMINY Z POCHODNYMI HYDROKSYLOWYMI KWASU BENZOESOWEGO

**Weronika Nowak, Mateusz Gołdyn, Elżbieta Bartoszak-Adamska**

*Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*

W ciągu ostatnich dekad zanotowano znaczny wzrost zainteresowania tematyką kokryształów. Według definicji są to układy wieloskładnikowe, utworzone z minimum dwóch związków chemicznych, które pozostają w stosunku stechiometrycznym i są ciałami stałymi w warunkach otoczenia. Szczególną popularnością cieszą się kokryształy farmaceutyczne, w których przynajmniej jeden ze składników to substancja farmaceutycznie czynna (API)[1]. Kokrystalizacja API ma na celu poprawę jego właściwości fizykochemicznych, takich jak rozpuszczalność, temperatura topnienia, stabilność termiczna, czy biodostępność, przy jednoczesnym zachowaniu jego właściwości farmakologicznych.

Teobromina to alkaloid purynowy występujący obok kofeiny i teofiliny, który można zaliczyć do grupy API. Jej głównymi źródłami są m. in. kakao, jagody acai, guarana, yerba mate i herbata. Cechuje się ona słabą rozpuszczalnością w wodzie (0,33 g/L). Dla porównania, rozpuszczalność kofeiny w wodzie wynosi 21,6 g/L, a teofiliny 7,4 g/L. Teobromina była stosowana jako lek pobudzający czynność serca oraz rozszerzający naczynia krwionośne. Posiada również właściwości diuretyczne. Słaba rozpuszczalność tego alkaloidu w wodzie, a co za tym idzie, w płynach ustrojowych, spowodowała jej wycofywanie z przemysłu farmaceutycznego[2].




Rys. 1. Wzory strukturalne teobrominy i pochodnych hydroksylowych kwasu benzoesowego, wykorzystanych do kokrystalizacji

Poprawa rozpuszczalności danego związku organicznego jest możliwa dzięki zastosowaniu kokrystalizacji z odpowiednimi koformerami. Część naszych badań polegała na otrzymaniu kokryształów teobrominy z hydroksylowymi pochodnymi kwasu benzoesowego (Rys. 1) na drodze kokrystalizacji z roztworu. Strukturę kokryształów TB·K2HB, TB·K3HB, TB·K34DHB, TB·K35DHB i hydratu kokryształu TB·2(K4HB)·$H_2O$ wyznaczono na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej. Kluczową rolę w aranżacji cząsteczek teobrominy i danego kwasu w sieci krystalicznej odgrywają silne wiązania wodorowe, tj. O-H···N, N-H···O oraz O-H···O. Dodatkowo

słabe interakcje C-H···O i oddziaływania π-π stabilizują strukturę warstwową badanych kokryształów.

**Literatura**

[1] Karagianni A., Malamatri M., Kachrimanis K., *Pharmaceutical Cocrystals: New Solid Phase Modification Approaches for the Formulation of APIs*, Pharmaceutics, **2018**, 10
[2] Sanphui P., Nangia A., *Salts and Co-crystals of Theobromine and their phase transformation in water*, J. Chem. Sci, **2014**, 126, 1249-1264.

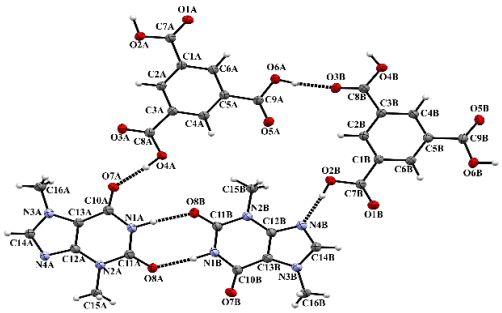
# A-44

# RENTGENOWSKA ANALIZA STRUKTURALNA KOKRYSZTAŁÓW WYBRANYCH ALKALOIDÓW PURYNOWYCH Z KWASEM 1,3,5-BENZENOTRIKARBOKSYLOWYM

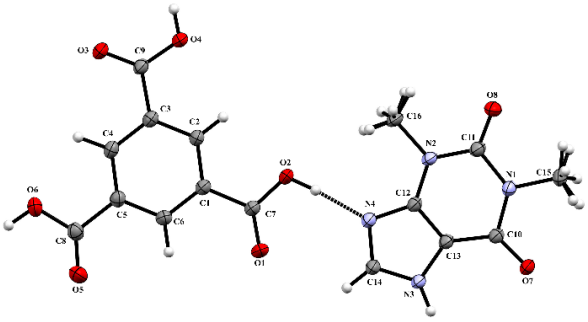
**Aneta Niedźwiedzka, Mateusz Gołdyn, Elżbieta Bartoszak-Adamska**

*Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,*
*ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*

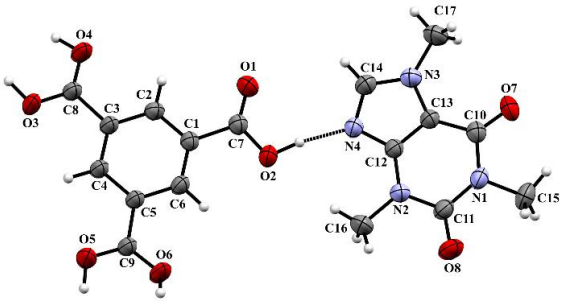
Kokrystalizacja cieszy się coraz większym zainteresowaniem w przemyśle farmaceutycznym. Jest to jedna z metod, umożliwiająca otrzymywanie nowych form leków (API, ang. *active pharmaceutical ingredient*). W ten sposób można modyfikować ich właściwości fizykochemiczne (np. rozpuszczalność, biodostępność, przepuszczalność przez błony biologiczne, stabilność) bez wpływu na ich farmakologiczne właściwości [1]. Kokryształ to homogeniczne ciało stałe, w którym komponenty w formie obojętnej lub jonowej występują w określonym stosunku stechiometrycznym oraz są ciałami stałymi w warunkach otoczenia. Takie połączenia API z odpowiednimi koformerami (farmaceutycznie dopuszczalne) to kokryształy farmaceutyczne [2].



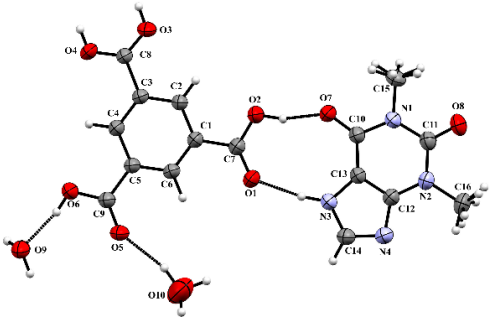
**TEOBROMINA-KWAS TRIMEZYNOWY**



**TEOFILINA-KWAS TRIMEZYNOWY**



**KOFEINA-KWAS TRIMEZYNOWY**



**TEOFILINA-KWAS TRIMEZYNOWY DIHYDRAT**

Rys. 1. Rysunki ORTEP otrzymanych pochodnych alkaloidów purynowych. Elipsoidy drgań termicznych wykreślono z prawdopodobieństwem 50%.

# A-44

Teobromina, kofeina i teofilina należą do grupy alkaloidów purynowych. Zostały one wykorzystane do kokrystalizacji z kwasem 1,3,5-benzenotrikarboksylowym (kwas trimezynowy), pełniącym rolę koformera.

**Literatura**


[1] Kumar S., Nanda A., *Pharmaceutical Cocrystals: An Overview*, Indian J. Pharm. Sci. **2017**, 79(6), 858-871

[2] Duggirala N. K., Perry M. L., Almarsson Ö., Zaworotko M. J., *Pharmaceutical cocrystals: along the path to improve medicines*, Chem. Commun., **2016**, 52, 640-655

# A-45

## TEMPERATUROWA PRZEMIANA FAZOWA MONOKRYSZTAŁ – MONOKRYSZTAŁ HYDRAZYNOWEJ POCHODNEJ 4*H*-CHROMEN-4-ONU

**Magdalena Pikuła[1], Yevgeniy Komerist[1], Joachim Kusz[2] i Lilianna Chęcińska[1]**

[1]*Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź*
[2]*Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. 75-Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów*

Przemiana fazowa jest to termin określający przejście (transformację) pomiędzy dwiema fazami substancji pod wpływem różnych czynników zewnętrznych takich jak temperatura, ciśnienie, itd. W wyniku przejścia fazowego zmieniają się właściwości substancji. Najbardziej znane przejścia fazowe w przyrodzie prowadzą do zmiany stanu skupienia. Należą do nich skraplanie, parowanie, krystalizacja, topnienie, itp. Przemiana fazowa obejmuje również procesy zachodzące w przypadku tego samego stanu skupienia np. przemiany polimorficzne czy alotropowe. Przemiana fazowa jest pojęciem na tyle szerokim, że uwzględnia także odwracalne zmiany strukturalne zachodzące w kryształach np. pod wpływem obniżania temperatury dochodzi do spontanicznego złamania symetrii.

W badanym krysztale hydrazynowej pochodnej 4*H*-chromen-4-onu pod wpływem zmiany temperatury dochodzi do przemiany fazowej monokryształ - monokryształ. W temperaturze pokojowej związek krystalizuje w grupie $P2_1/c$ z jedną cząsteczką w części symetrycznie niezależnej (forma **I**-290K). W wyniku obniżenia temperatury zmienia się nieznacznie konformacja molekularna połowy cząsteczek poprzez skręcenie pierścienia fenylowego. W efekcie dla formy niskotemperaturowej (**I**-100K) pojawiają się dwie cząsteczki w części symetrycznie niezależnej, przy czym stała sieciowa *a* zwiększa się blisko dwukrotnie. W wyniku temperaturowej przemiany fazowej monokryształ – monokryształ zachowany zostaje zarówno motyw dimeru powstałego w wyniku oddziaływań wodorowych, jak również upakowanie cząsteczek w sieci krystalicznej pozostaje niezmienione w obu formach.

Podziękowanie:
Udział Y. Komerista w 61 Konwersatorium Krystalograficznym finansowany w ramach Studenckiego Grantu Badawczego Uniwersytetu Łódzkiego (III edycja SGB 2019)

# A-46

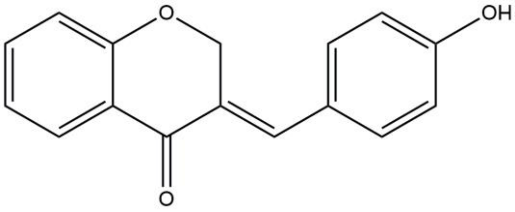
## STRUKTURY KRYSTALICZNE POCHODNYCH CHROMANU

**Kamil Suchojad[1], Anna Dołęga[2], Magdalena Małecka[1]**

*[1]Katedra Chemii Fizycznej, Uniwersytet Łódzki, Pomorska 163/165, 90-236 Łódź*
*[2]Katedra Chemii Nieorganicznej, Politechnika Gdańska, G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk*

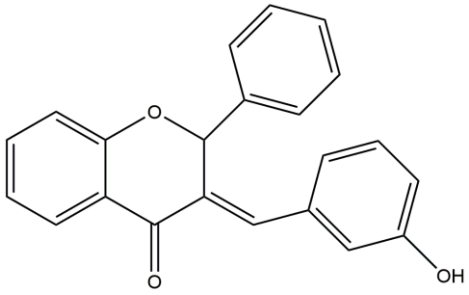
Prezentowana praca obejmuje fragment badań zależności pomiędzy strukturą krystaliczną a działaniem farmakologicznym [1] dwóch związków należących do pochodnych chromanu otrzymanego zgodnie z syntezą opisaną przez Levai i Schag [2]. Związki te są produktami pośrednimi/wyjściowymi syntezy spirochromanonu. Kryształy zostały zbadane przy użyciu dyfrakcji promieni rentgenowskich.

Zbadano i udokładniono następujące związki:



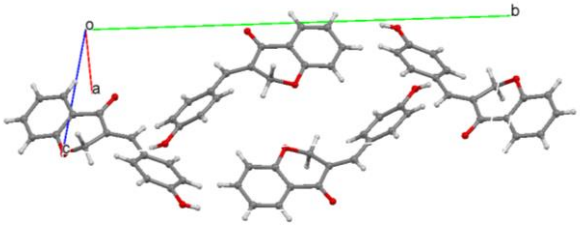

związek **1**

a)

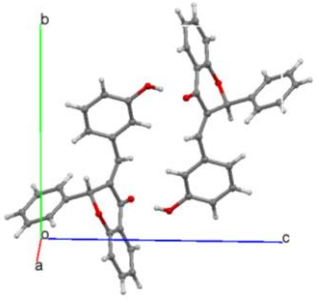



związek **2**

b)




c)




d)

Rys.1. Badane struktury: a) (E)-3-(4-hydroksybenzylideno)chroman-4-on, b) (E)-3-(3-hydroksybenzylideno)-2-fenylochroman-4-on, c) upakowanie struktury krystalicznej związku **1**, d) upakowanie struktury krystalicznej związku **2**

Praca naukowa finansowana ze środków Studenckich Grantów Badawczych na Uniwersytecie Łódzkim

**Literatura**

[1] M. Subocz, B. Popławska, A. Bielawska , K. Bielawski, , Ann. Acad. Med. Siles. 2011, s. 70-76.
[2] A. Levai, J. B. Schag, Pharmazie 1979, s. 748–749

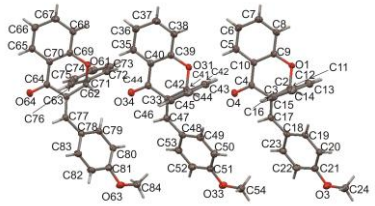
# A-47

## BADANIA STRUKTURALNE POCHODNYCH CHROMANONU

**Kamil Suchojad[1], Joachim Kusz[2], Justyna Korzeniewska[1], Ewelina Kozłowska[1], Angelika Adamus-Grabicka[3], Magdalena Małecka[1]**

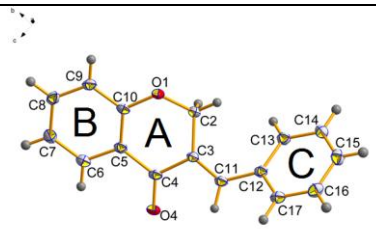
*[1]Katedra Chemii Fizycznej, Uniwersytet Łódzki, Pomorska 163/165, 90-236 Łódź*
*[2]Zakład Fizyki Kryształów, Uniwersytet Śląski, 75 Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów*
*[3]Wydział Farmacji, Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź*

Prezentowana praca obejmuje badania strukturalne związków zaliczanych do grupy chromanu i spirochromanonu o potencjalnych właściwościach cytotoksycznych. Analiza rentgenowska badanych związków miała na celu potwierdzenie struktury molekularnej oraz wyznaczenie parametrów geometrycznych i konformacyjnych w celu wykorzystania ich w badaniach struktura-aktywność farmakologiczna w grupie tych związków.



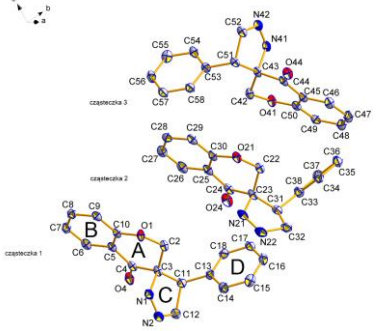
związek **1**

a)




związek **2**

b)




związek **3**

c)

Rys. 1. Schemat cząsteczek z części symetrycznie niezależnej: a) związku **1**, b) związku **2**, c) związku **3** wraz z anizotropowymi czynnikami przesunięć atomowych (prawdopodobieństwo 50%). Atomy wodoru zostały usunięte dla większej przejrzystości rysunku.

Praca naukowa częściowo (krystalizacja) finansowana ze środków Studenckich Grantów Badawczych 2019 na Uniwersytecie Łódzkim (K.S.).

**Literatura**

[1] M. Subocz, B. Popławska, A. Bielawska , K. Bielawski, , Ann. Acad. Med. Siles. 2011, s. 70-76.
[2] A. Levai, J. B. Schag, Pharmazie 1979, s. 748–749.

# A-48

# WIĄZANIE WODOROWE I SŁABE ODDZIAŁYWANIA W KRYSZTAŁACH KWASÓW FENAMOWYCH Z ETAKRYDYNĄ

**Marta S. Krawczyk, Irena Majerz**

*Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Analityki Medycznej, Katedra i Zakład Chemii Analitycznej, Uniwersytet Medyczny we Wrocławiu, ul. Borowska 211A, 50-556 Wrocław*

W poszukiwaniu nowych leków dąży się do otrzymania związków o odpowiednich właściwościach fizycznych i farmakologicznych, takich jak np. dobra rozpuszczalność i niska toksyczność. Dla uzyskania leków o szerokim spektrum działania otrzymywane są kryształy i sole związków biologicznie czynnych oczekując, iż będą one miały działanie synergiczne w stosunku do substancji leczniczych stanowiących składowe kryształu [1,2].

Kompleksy i sole tworzone przez kwasy fenamowe – typowe leki z grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych [3] z etakrydyną – lekiem antyseptycznym [4] oprócz podstawowych składników zawierają również cząsteczkę rozpuszczalnika. Dla kryształu kwasu fenamowego jest to metanol, dla kwasu mefenamowego i flufenamowego woda a dla kwasu tolfenamowego DMSO. Obecność rozpuszczalnika skutkuje występowaniem w krysztale licznych wiązań wodorowych i słabych oddziaływań międzycząsteczkowych, takich jak np. oddziaływania dyspersyjne. Oprócz silnych wiązań wodorowych O–H···O i N–H···O występują również wiązania wodorowe C–H···O.

Dla kryształów kwasów fenamowych została przeprowadzona szczegółowa analiza teoretyczna oddziaływań międzycząsteczkowych. Zostały wykonane obliczenia gęstości elektronowej przy użyciu metody Badera [5], a parametry gęstości elektronowej w punktach krytycznych pozwoliły na scharakteryzowanie siły występujących oddziaływań. Natomiast słabe oddziaływania zostały scharakteryzowane przy użyciu metody NCI (Noncovalent Interactions) [6]. Otrzymane wyniki będą w przyszłości powiązane z właściwościami fizykochemicznymi otrzymanych substancji leczniczych.

**Literatura**

[1] A.V. Yadav,A. S. Shete, A. P. Dabke, P. V. Kulkarni, and S. S. Sakhare, *Indian J Pharm Sci.* **71** (2009) 359–370.
[2] Steed J. W. Trends in Pharmacological Sciences. **34(3)** (2013) 185–193.
[3] Meek I. L., van de Laar M. A. F. J. & Vonkeman H. E. Pharmaceuticals (Basel). **3(7)** (2010) 2146–2162.
[4] A. Zejc, M. Gorczyca: Chemia Leków, Wydanie III uaktualnione i rozszerzone, PZWL, Warszawa (2008), 616; Farmakopea Polska XI - Tom 2. Warszawa (2017) 2790-2791.
[5] R. F. W. Bader, (1990) *Atoms in Molecules: A quantum Theory*, Oxford University Press, New York.
[6] J. Contreras-García, E. R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J.-P. Piquemal, D. N. Beratan, W. Yang, W. *J. Chem. Theory Comput*. **7** (2011) 625–632; E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sanchez, J. Contreras-Garcia, A.J. Cohen, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc*.**132** (2010) 6498–6506.

# A-49

# THE INFLUENCE OF 5,7-DICHLORO-8-HYDROXYQUINOLINIUM CATION ON THE GEOMETRY OF HEXAHALOGENTINNATE(IV) ANIONS AND REVERSE INFLUENCE OF ANION ON LUMINESCENT PROPERTIES OF CATION

**Marta Bogdan, Marcin Świątkowski, Rafał Kruszyński**

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

The coordination chemistry of organic-inorganic hybrid materials has been arousing great interest since the 19th century, and nowadays it acquires a dominant position among chemical sciences [1,2,3,4]. These materials can be produced in a single-crystalline form, thus the structure-properties relationship can be studied in details. The structure of halogenmetallates hybrid materials can be built up from different $MX_n^{m-/+}$ units (where "M" is a metal, "X" is a halogen, n and m vary in wide range) to three-dimensional, two-dimensional, one-dimensional coordination polymers or zero dimensional molecules/clusters separated by the organic cations [5]. The presence of organic cations as spacers between the inorganic anions ensures structural diversity as well as variable luminescence, mechanical and conducting properties. On the other hand, inorganic parts provide relatively large thermal stability, mechanical hardness, as well as useful electrical, optical and dielectric properties [6].

The 8-hydroxyquinoline (8hq) and 5,7-dichloro-8-hydroxyquinoline (5,7-$Cl_2$-8hq) are Brønsted bases with one nitrogen atom, which can be protonated. Such protonated cations of 8-hq as well as 5,7-$Cl_2$-8hq are effective donors of hydrogen bonds [7]. Additionally, these compounds contain aromatic rings thus they are able to form π•••π stacking interactions. Non-bonding interactions (like above-mentioned hydrogen bonds and π•••π interactions) play an important role in assembling of structural units in both natural and artificial systems [8]. In the present work the novel zero-dimensional organic-inorganic hybrid compounds based on tin(IV) chloride and bromide frameworks were designed, synthesized and investigated. Reactions between 5,7-$Cl_2$-8hq and tin(IV) salts were carried out in acidic pH to allow fine tuning of the proton donor properties of the cations, and subsequent influence of the geometries of the anions. The properly designed supramolecular systems allowed requested distortion of coordination sphere around the central atom *via* non-covalent interactions and subsequently permitted correct change of the physicochemical characteristics, as it was previously proved for luminescent, magnetic, electrical and optical properties[9].

The emission properties of coordination compounds can be improved by intentional modification of the coordination environment of the luminescent entities[10] Appropriate selection of co-ligands or sequences of the loading ligands can lead to strengthen of luminescent intensity[11]. Compounds containing 5,7-$Cl_2$-8hq cation with the same metal but different halides as anions are model systems for detailed investigations of the influence of these anions on luminescent properties of the aromatic cations. The intended change of the halide ligands resulted in the shift of the emission maximum and leads to five-fold improvement of emission intensity.

# A-49

**References**
[1] G. Willey, D. Aris, W. Aemaeg, W. Errington; *Inorganica Chimica Acta*, **317** (2001) 304-313
[2] S. BelhajSalah, M. Abdelbaky, S. García-Granda, K. Essalah, C. Nasr, M. Mrad; *Journal of Molecular*
*Structure*, **1152** (2018) 276-286
[3] A. Kessentini, T. Dammak , M. Belhouchet; *Journal of Molecular Structure*, **1149** (2017) 818-827
[4] M. Saber Lassoued, M. Abdelbaky, A. Lassoued, R. Mendoza Meroño, S. Ammar, A. Gadri, A. Salahb, S. García-Granda; *Journal of Molecular Structure*, **1141** (2017) 660-667
[5] F. Benetollo, G. Bombieri, A. Pra, G. Alonzo, N. Bertazzi; *Inorganica Chimica Acta*, **319** (2001) 49-56
[6] H. Jin, D. Wang; *Journal of Coordination Chemistry*; **65** (2012) 1937-1952
[7] Effendya, P. Junka, C. Keperta, L. Louisc, T. Moriena , B. Skeltona , A. Whitea; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **632** (2006) 1312-1325
[8] L. Brammer, J. Swearingen, E. Bruton, Paul Sherwood; *PNAS*; **99** (2002) 4956-4961
[9] O. Alexander, M. Duvenhage, A. Brink, H. Swart, P. Müller, R. Kroon, H. Visser; *Journal of Coordination Chemistry*; **70** (2017) 1316-1326
[10] A. Kłonkowski,, S. Lis, M. Pietraszkiewicz, Z. Hnatejko, K. Czarnobaj, M. Elbanowski, *Chem Mater.* **15** (2003) 656-663
[11] P. Pimchan , N. Khaorapapong, M. Sohmiya , M. Ogawa; *Applied Clay Science* **95** (2014) 310–316

# A-50

## MODES OF ENTANGLEMENT IN SERIES OF SQUARE-LATTICE (SQL) COORDINATION NETWORKS

**Rana Sanii[b], Carol Hua[c], Ewa Patyk-Kaźmierczak[a] i Michael Zaworotko[b]**

*[a]Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614, Poznań, Poland, ewapatyk@amu.edu.pl;*
*[b]Department of Chemical Sciences and Bernal Institute, University of Limerick, Castletroy Co, Limerick, Y94T9PX;*
*[c]School of Chemistry, University of Melbourne, Victoria, 3010, Australia*

The search for new coordination networks with specific properties triggered development of linker ligands of various shape, length and functional groups present. However, nature of the linker ligand can affect the structure of the final coordination network in seemingly unwanted manner. It was shown that when long ligands are used, entanglement of networks is often present in resultant structures. In such structures two or more independent networks are interlocked *via* voids so that they cannot be separated without braking of covalent bonds.[1] As a result structural voids are reduced, which may seem to limit their application. However, it was shown that interpenetrated coordination networks can still possess interesting properties making them useful for example for hydrogen storage or gas separation.[2]

Depending on how networks are positioned in respect to each other different topology of entanglement can be distinguished. Entanglement can be divided into two major types: interpenetration (the dimensionality of the starting building blocks and entangled networks remain unchanged) and polycatenation (dimensionality of entangled networks increases in respect to starting blocks).[3]

Herein we present crystal structures of square-lattice (**sql**) coordination networks, synthesised with the same liker ligands, showing different modes of entanglement: 2D - 3D mixed parallel/inclined polycatenation and 2D - 2D 3-fold parallel interpenetration.[4]

**References**

[1] (a) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem., Int. Ed*., **37 (**1998) 1460; (b) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.*, **246** (2003) 247; (c) M. A. Little, T. K. Ronson, M. J. Hardie, *Dalton Trans.*, **40** (2011) 12217.
[2] (a) S. Ma, D. Sun, M. Ambrogio, J. A. Fillinger, S. Parkin , H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 1858; (b) M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D. W. Lim, *Chem. Rev.*, **112** (2012) 728; (c) X. Cui, K. Chen, H. Xing, Q. Yang, R. Krishna, Z. Bao, H. Wu, W. Zhou, X. Dong, Y. Han, B. Li, Q. Ren, M. J. Zaworotko, B. Chen, *Science*, **353** (2016) 141.
[3] (a) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, T. G. Mitina, V. A. Blatov, *Chem. Rev.*, **114** (2014) 7557; (b) D. M. Proserpio, *Nat. Chem.*, **2** (2010) 435.
[4] R. Sanii, C. Hua, E. Patyk-Kaźmierczak, Michael J. Zaworotko *Chem. Commun.*, **55** (2019) 1454.

# A-51

# CRYSTALLOGRAPHIC STUDIES OF TWO NEW THF SOLVATES OF HALO-SUBSTITUTED SYMMETRICAL BENZODIAZOCINE DERIVATIVES

**Aleksandra Szczęsny[1,2,3], Sylwia Pawlędzio[1,2], Bartosz Bieszczad[4], Damian Trzybiński[1,2], Adam Mieczkowski[4] and Krzysztof Woźniak[1,2]**

*[1]Faculty of Chemistry, Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland*
*[2]Biological and Chemical Research Centre, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warsaw, Poland*
*[3]Faculty of Chemistry, Warsaw University of Technology, Plac Politechniki 1, 00-661 Warsaw, Poland*
*[4]Institute of Biochemistry and Biophysics, Polish Academy of Sciences, Pawińskiego 5a, 02-106 Warsaw, Poland*

Two substituted phenyl rings separated by fused heterocyclic moiety is one of the most common motive present in the various groups of pharmaceutically relevant scaffolds such as thioxanthenes (*Metixene*, anticholinergic, antiparkinsonian [1]), phenothiazines (*Chlorpromazine*, antipsychotic [2]), dibenzothiepines (*Monatepil*, hypertensive [3]) or dibenzoazepines (*Imipramine*, antidepressant [4]) to name a few.

The understanding of structural features is a key information necessary for prediction of biological properties and design of new bioactive molecules. Crystallographic studies can provide information about both the internal geometry of the molecule itself and gain insight into the molecular interactions between neighboring molecules in the crystal.

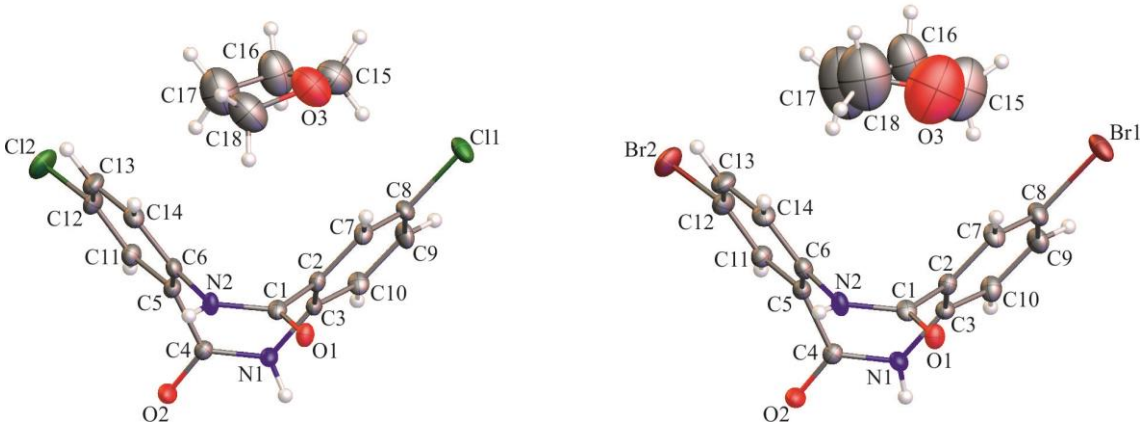



Fig. 1. The asymmetric unit of the crystal lattice of investigated solvates with the crystallographic atom labelling. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Hydrogen atoms are shown as small spheres of arbitrary radius

In this poster, we present the results of crystallographic studies of two new THF solvates of the halo-substituted symmetrical benzodiazocine derivatives, which can be considered as privileged structures, useful in the design of new biologically active compounds (Fig. 1).

Above-mentioned results concern description of the internal geometry of investigated molecules and the analysis of intermolecular interactions occurring in their crystals, which comprise hydrogen and halogen bonds. The possibility of formation of above types of interactions is one of the main factors responsible for binding the ligand to the protein and should be considered in predictions of interactions of designed molecules with expected molecular targets.

**Acknowledgments**
This research was carried out at the Biological and Chemical Research Centre, University of Warsaw, established within the project co-financed by European Union from the European Regional Development Fund under the Operational Programme Innovative Economy, 2007 – 2013. The data collection was accomplished at the Core Facility for Crystallographic and Biophysical research to support the development of medicinal products sponsored by the Foundation for Polish Science (FNP). The research was conducted in cooperation with interdisciplinary studies TRI-BIO-CHEM, from chemistry to innovation for a better life, Project no. POWR.03.02.00-00-I007/16-00 implemented as part of the Knowledge Education Development Programme, 2014-2020, co-financed by the European Social Fund.

**References**

[1] Y.A. Ivanenkov, M.S. Veselov, N.V. Chufarova, A.G. Majouga, A.A. Kudryavceva, A.V. Ivachtchenko, *Mol Divers,* **20** (2016) 345–365.
[2] T.A. Ban, *Neuropsychiatr Dis Treat,* **3(4)** (2007) 495–500.
[3] A. Matsunaga, T. Inoue, T. Koga, K. Mori, M. Kugi, J. Sasaki, K. Arakawa, *Cardiovasc Drugs Ther*, **11** (1997) 747–750.
[4] F.R. Sallee, B.G. Pollock, *Clin Pharmacokinet,* **18** (1990) 346–364.

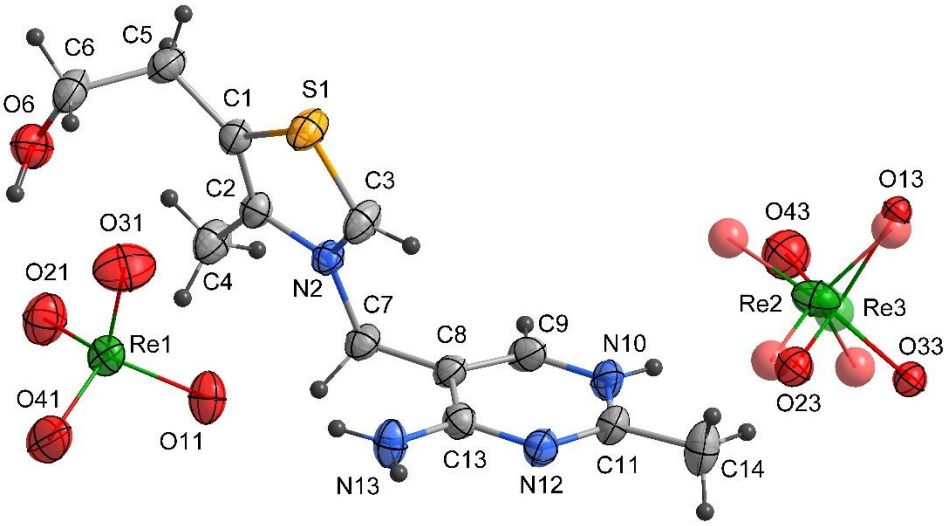
# A-52

## PRZEJŚCIE FAZOWE W KRYSZTALE SOLI RENIANU(VII) Z WITAMINĄ B1

**Monika K. Krawczyk**[a], **Tadeusz Lis**[b]

[a]*Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Wrocławski Pl. M. Borna 9, 50-204 Wrocław*
[b]*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

Poszukując nowych materiałów o potencjalnych właściwościach ferroicznych podjęto badania nad solami renianów(VII) z aminami. Otrzymano w postaci krystalicznej sól renianu(VII) z witaminą B1. Metodą DSC zbadano, że nadrenian tiaminy wykazuje odwracalne przejście fazowe w temperaturze około 350/330 K (cykl grzania/chłodzenia). Badania rentgenowskie dowodzą, że analizowane przejście fazowe związane jest z nieuporządkowaniem anionów $ReO_4^-$ oraz zmianą konformacji kationu tiaminy – przestrzennego ułożenia grupy $(CH_2)_2OH$. Przejście fazowe zachodzi bez zmiany grupy przestrzennej. Sól krystalizuje w typie grup przestrzennych $P\bar{1}$, w temperaturze 297(2) K stałe sieciowe są następujące: $a$ = 7.950(3), $b$ = 10.005(4), $c$ = 12.368(5) Å, $\alpha$ = 86.19(3), $\beta$ = 89.98(3), $\gamma$ = 89.62(3)°, $V$ = 981.6(7) Å$^3$. W temperaturze 380(2) K parametry komórki elementarnej wynoszą: $a$ = 7.793(3), $b$ = 10.917(4), $c$ = 12.228(5) Å, $\alpha$ = 96.25(3), $\beta$ = 91.19(3), $\gamma$ = 90.16(3)°, $V$ = 1033.9(7) Å$^3$,




Rysunek. Struktura nadrenianu tiaminy w temperaturze 297 K.

# A-53

# SYNTHESIS, STRUCTURES, AND MAGNETISM OF COBALT($^{2+}$) COMPLEX WITH N,O-DONOR LIGAND BASED ON TETRAZOLE DERIVATIVE

**Monika Czarnecka, Marek Weselski, Lucjan Jerzykiewicz**

*Faculty of Chemistry, University of Wroclaw, F. Joliot-Curie 14, 50-383, Wroclaw, Poland, monika.czarnecka@chem.uni.wroc.pl*

Obtaining functionalized coordination compounds of different structure and with specific physicochemical properties belongs to one of the fastest growing domains of modern coordination chemistry. One of those functional fields is magnetochemistry. The overriding goal of which is to obtain new molecular magnets. In addition to the typical features of the classic magnets, exhibit properties unattainable for traditional magnetic materials, they are low density, plasticity, biocompatibility, optical transparency, photomagnetism, electrical properties, This is a field of chemistry whose aim is to search for new ones magnetic materials allowing effective recording, collection and storage of information. Single-molecule magnets (SMMs) have attracted continuous interest in the field of molecular magnetism since the discovery of magnetic bistability in $Mn_{12}$ acetate clusters [1,2]. These macroscopic compounds have opened a new window to the microscopic world of the quantum and have great potential in high-density information storage and quantum computing.

The attractiveness of cobalt (II) ion in the design of coordination compounds is mainly due to the experimental and theoretical calculations suggests that a high-spin $Co^{2+}$, may exhibit large magnetic anisotropy. Those properties depending on its coordination geometry and distortion degree of its surroundings.

The goal of our research is to obtain new coordination compounds of d-electron metals. Also more importantly to determine the relationship between structure and magnetic properties with bidentate N- and O-donor ligands as a starting point to obtain a new class of compounds. Of particular interest our ligands with 1-subsitited-*1H*-tetrazole functional group that have various coordination modes and a phenol group as hydrogen donors.

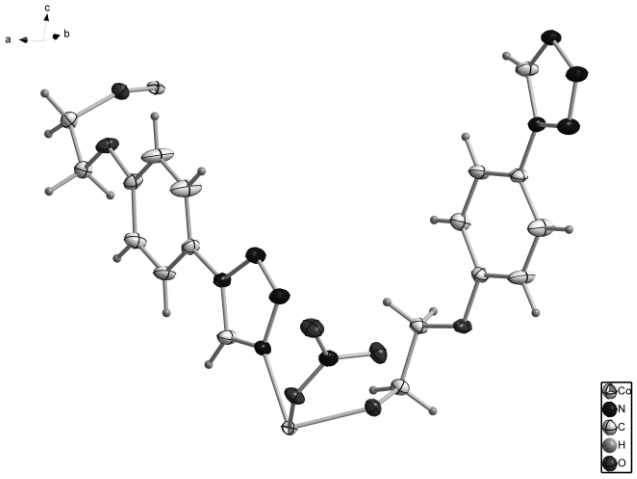



Fig. 1. Crystal structure and hydrogen arrangment of **[Co(tzphEtOH)($NO_3$)$_2$]**

**References**

[1] D. Gatteschi, R. Sessoli and J. Villain, Molecular Nanomagnets, Oxford University Press, Oxford, UK, 2006;

[2] J. Ferrando-Soria, J. Vallejo, M. Castellano, J. Martı´nezLillo, E. Pardo, J. Cano, I. Castro, F. Lloret, R. Ruiz-Garcı´a and M. Julve, Coord. Chem. Rev., 2017, 339, 17–103

# A-54

## NOVEL BENZIMIDAZOLE DERIVATIVE-CO(III) METAL-ORGANIC FRAMEWORKS

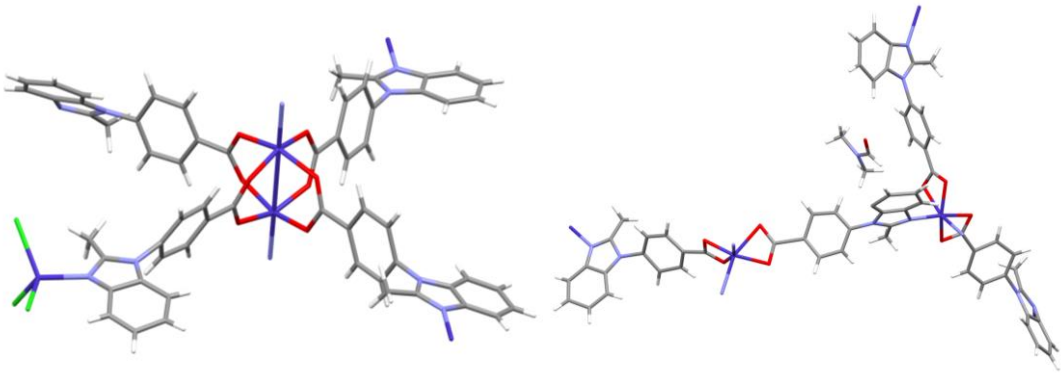
**Akmal Kosimov[1], Aizhamal Subanbekova[1], Vincent J. Smith[2], Agnieszka Janiak[1]**

*[1]Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Uniwersytet Poznanski Street, Poznan, Poland,*
*[2]Department of Chemistry, Rhodes University, Grahamstown 6140, South Africa*

Metal-organic frameworks (MOFs) are coordination polymers formed by strong coordination bonds between metal ions, or metal clusters, and organic linkers. MOFs were first defined by Yaghi and co-workers in 1995 and since then they have been studied extensively, mainly in the context of their porosity, thermal stability, structural diversity, catalytic and gas sorption properties.[1].

Our research focuses on synthesis of novel MOFs based on 2-methyl-3-(4-carboxyphenyl)-1,3-benzoimidazole, using both ambient and solvothermal conditions of reaction, optimization of the synthetic procedure and solid state characterisation of MOFs. Although our research has just begun, it has already produced some interesting preliminary results.

Here we report on two Co-based MOFs that we have obtained as a result of the application of different salts and different reaction conditions. Single-crystal X-ray diffraction analysis revealed that using $CoSO_4$ with our ligand under solvothermal conditions results in the formation of a three-dimensional (3D) coordination polymer. However, when using $CoCl_2$ under ambient conditions the reaction yielded a two-dimensional (2D) coordination polymer. It is noteworthy that the 2D MOF has a terminal $CoCl_3$ moiety coordinated to nitrogen atom of a benzimidazole ring. The group performs a 'blocking' function and thus prevents the extension of the MOF in the third direction. The structural features of the MOFs obtained are presented below in Figure 1.



a) b)

Fig. 1 a) 2D Co-based MOF crystal structure; b) 3D Co-based MOF crystal structure.

**Reference**

[1] O.M. Yaghi, H. Li, Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels, *J. Am. Chem. Soc*. 117, (1995), 10401–10402.

# A-55

## WPŁYW ROZPUSZCZALNIKA NA WYMIAROWOŚĆ POLIMERÓW KOORDYNACYJNYCH

**Ewelina Karasińska, Ewelina I. Śliwa, Piotr Smoleński**

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

Materiały MOF (ang. *metal-organic framework*) oraz CP (ang. *coordination polymers*) cieszą się dużym zainteresowaniem. W ostatnich latach obserwuje się gwałtowny rozwój chemii tych połączeń, znajdujących zastosowanie w wielu dziedzinach. MOF-y są obiecującymi nośnikami substancji leczniczych. Stosowane są do magazynowania gazów jak również oczyszczania gazów [1]. Mogą być wykorzystane również w tzw. terapii celowanej, dzięki dołączonym do powierzchni nośnika ligandom lub przeciwciałom. Poprzez wbudowanie w strukturę kationów o właściwościach paramagnetycznych będzie możliwe użycie ich jako kontrastu w tomografii magnetyczno-rezonansowej [2]. Zalety MOF-ów wiążą się z próbami wykorzystania ich dobrze rozwiniętej powierzchni i wyjątkowo dużych wolnych przestrzeni wewnętrznych. Ich kolejnymi atutami mogą być biodegradowalność oraz możliwość dopasowywania struktury do adsorbowanych cząsteczek [3,4].

Związki koordynacyjne miedzi(II) przyjmują często liczbę koordynacyjną atomów centralnych 4, 5 i 6. Spośród nich, LK 6 stanowi najliczniejszą grupę związków koordynacyjnych, posiadających strukturę regularnego ośmiościanu – oktaedru [5]. Jon miedzi(II) może być interesującym atomem centralnym, ponieważ umożliwia otrzymanie polimerów koordynacyjnych o zróżnicowanej topologii. Do projektowania materiałów MOF bądź CP wykorzystywane mogą być łączniki organiczne z atomami donorowymi azotu czy tlenu i nieorganiczne [6].

Na plakacie zostaną zaprezentowane struktury krystaliczne dwuwymiarowego polimeru koordynacyjnego $[Cu(NO_3)_2(pbipy)_2][toluen]$ oraz jednowymiarowego polimeru $Cu(NO_3)_2(pbipy)_2][aceton]$ i wpływ rozpuszczalnika krystalizacyjnego na wymiarowość tworzonych związków koordynacyjnych.

**Literatura**

[1] S. Ma, D. Sun, X.-S. Wang, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 2458.
[2] Polim. Med., 45, 2 (2015), 81–93.
[3] Della Rocca J., Liu D., Lin W.: Nanoscale metal-organic frameworks for biomedical imaging and drug delivery. Acc. Chem. Res. 44(10), (2011) 957–968.
[4] Huxford R.C., Della Rocca J., Lin W.: Metal-organic frameworks as potential drug carriers. Curr. Opin Chem. Biol. 14(2), (2010), 262–268.
[5] M. Cieślak-Golonka, J. Starosta, M. Wasilewski, „*Wstęp do chemii koordynacyjnej*", Wyd Nauk. PWN, Warszawa 2010.
[6] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 2334.

# A-56

# STRUKTURY KRYSTALICZNE MATERIAŁÓW MOF MIEDZI(II) Z 4,4'-BIPYRYDYLEM I ŁĄCZNIKACH/PRZECIWJONACH NIEORGANICZNYCH

**Ewelina I. Śliwa[1], Kamila Rogowska[1], Dmytro S. Nesterov[2], Piotr Smoleński[1]**

*[1]Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*
*[2]Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisbon, Portugal*

Obecnie materiały MOF/PC/PCP nie są wykorzystywane na dużą skalę. Jednakże potencjał, który tkwi w takich materiałach funkcjonalnych, a także ogromne zainteresowanie wielu badaczy [1], może spowodować, że w niedługim czasie znajdą one zastosowanie w technologii przemysłowej. W 2011 roku na targach motoryzacyjnych *Frankfurt Motor Show* firma *Mercedes-Benz* zaprezentowała pojazd badawczy *F125* z pionierskim systemem, zasilany wodorem magazynowanym w materiałach MOF. Według szefa grupy badawczo-rozwojowej *Mercedes-Benz,* do 2025 roku będą gotowi rozwinąć tę technologię tak, aby wprowadzić ją do rutynowej produkcji [2].

Jon miedzi(II), ze względu na dominujące liczby koordynacji 4, 5 oraz 6, wydaje się być atrakcyjnym atomem centralnym, gdyż pozwala na otrzymanie polimerów koordynacyjnych o różnorodnej topologii. Ponadto obecność jednego niesparowanego elektronu stwarza możliwość intersujących oddziaływań magnetycznych.

Do budowy materiałów MOF bądź CP mogą być wykorzystywane neutralne łączniki organiczne i nieorganiczne oraz występujące jako przeciwjon [3].

Chociaż charakter wybranego jonu metalu jest ważny, to prawdziwe zmiany w budowie i właściwościach min. magnetycznych spowodowane są przez różnorodność liganda. Właściwości magnetyczne wielofunkcyjnych magnetyków molekularnych zależą od natury oddziałujących jonów metali, które można modyfikować poprzez rodzaj liganda mostkującego. Strategia otrzymania CP zakłada wykorzystanie różnych ligandów mostkujących, mianowicie anionów siarczanowych(VI) lub azotanowych(V).

Na plakacie zostaną zaprezentowane struktury krystaliczne dwóch 2D polimerów koordynacyjnych $[Cu(NO_3)_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})]_n\cdot(DMSO)_n$ **(1)**, $[Cu_2(SO_4)_2(4,4'\text{-bipy})_2(MeOH)_2]_n(H_2O)_{n/2}$ **(2)** oraz dwóch 3D polimerów koordynacyjnych $[Cu(\mu\text{-}NO_3)_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})]_n$ **(3)**, $[Cu(SO_4)(4,4'\text{-bipy})(H_2O)_2]_n(H_2O)_{2n}$ **(4)**.

W najbliższej przyszłości planowane są badania magnetyczne w zmiennym polu magnetycznym oraz pomiary absorpcji i desorpcji małych cząsteczek gazów, takich jak $N_2$, $H_2$ czy $CO_2$.

**Literatura**

[1] a). ScienceDirect: hasło: coordination polymer, 10.06.2019, b). S. Ma, D. Sun, X.-S. Wang, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 2458; c). S. R. Miller, D. Heurtaux, T. Baati, P. Horcajada, J.-M. Grene`che, Ch. Serre, *Chem. Commun.*, **46** (2010) 4526; d). B. Chen, L. Wang, F. Zapata, G. Qian, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 6718

[2] http://www.greencarcongress.com/2011/09/mercedes-benz-f125-fuel-cell-plug-in-hybrid-with-li-sulfur-battery-and-structure-integrated-hydrogen-storage-with-mofs.html.

[3] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43** (2004) 2334

# A-57

## INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN SYSTEMS CONTAINING AROMATIC N-HETEROCYCLIC RINGS

**Tomasz Sierański**

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

N-heterocyclic aromatic rings, because of their distinctive electronic properties, may be involved in different interaction patterns including π-stacking and hydrogen bonds.[1-2] Therefore, they are considered as useful recognition elements in many natural occurring systems and are a key component in many known molecules used as drugs.

Commonly conducted studies related to energy analysis of molecular systems usually refer to their geometries which correspond to their stationary points. Such points are often associated with global energy minima of given systems. What is more, the energies of such systems are often analyzed only on the basis of one selected parameter, e.g. the distance between the geometric centroids of the studied systems. Using such data one cannot deduce how the energies of systems change as function of many geometrical parameter. It is extremely difficult to relate the obtained in such a way results to real systems in which the resulted geometry of a given system is determined by its surrounding. Applying multidimensional analysis which describes changes in the system energy as a function of many geometrical parameters solves this issue. Such analysis also allows to determine geometrical boundaries for which energies of systems change to a small extent as well as take into account the position of their heteroatoms and bonds (e.g. C-H, N-H).

In order to see how the stability of a particular system changes along with various geometrical parameters the extremely extensive analysis of potential energy surfaces of model N-heterocyclic homodimers has been performed. As the studied N-heterocycles the following ones have been selected: pyrrole, purine, pyridine, imidazole, pyrazole, 1,2,3-triazole, 1,2,4-triazole, quinoline and isoquinoline. All the calculations have been carried out using a dispersion-corrected density functional. As an appropriate density functional B3LYP-D3BJ [3] was selected. Other calculations, such as natural bond orbital and energy decomposition, have also been applied. The obtained results were then associated with the statistical analysis made on the data gathered from Cambridge Structural Database. [4]

The performed studies give a relatively "full image" of intermolecular interactions in the studied systems and translate to a deeper understanding of the processes that govern the formation of complex systems. They also give insight into the physics of intermolecular interactions between N-heterocyclic rings.

**References**

[1] M. Guin, G. N. Patwari, S. Karthikeyan, *Phys Chem Chem Phys* **13** (2011) 5514.
[2] E. E. Weinert, C. M. Phillips-Piro, M. A. Marletta, *J Inorg Biochem* **127** (2013) 7.
[3] B. Brauer, M. K. Kesharwani, S. Kozuch, J. M. L. *Phys Chem Chem Phys* **18** (2018) 20905.
[4] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Cryst* **B72** (2016) 171.

# A-58

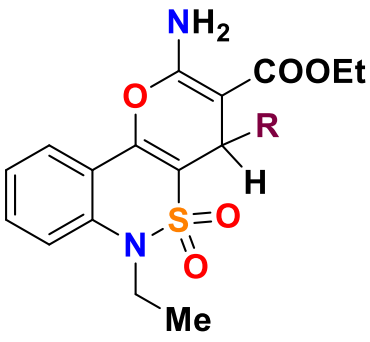
## WPŁYW ZMIANY PODSTAWNIKÓW W GRUPIE POCHODNYCH 5,5-DIOKSYDU 2-AMINO-6-ETYLO-4,6-DIHYDROPIRANO [3,2-C][2,1]BENZOTIAZYNY NA ICH STRUKTURY KRYSTALICZNE

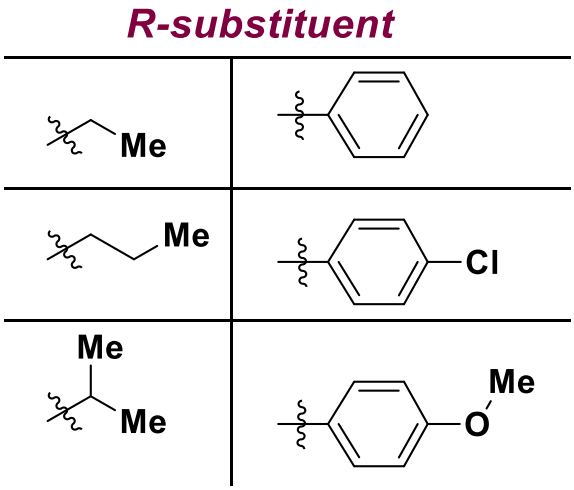
**Ewa Wieczorek-Dziurla[1], Leonid A. Shemchuk[2], Dmitry A. Lega[2], Andrzej K. Gzella[1]**

*[1]Katedra i Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu Medycznego im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Polska*
*[2]Narodowy Uniwersytet Farmaceutyczny, ul. Puszkina 53, Charków 61002, Ukraina*

Duże zainteresowanie grupą pochodnych 2,2-dioksydu 2,1-benzotiazyny wynika z faktu, iż obecny w tych cząsteczkach układ heterocykliczny należy do jednego z ważniejszych elementów strukturalnych we współczesnej chemii leku. Pochodne tych związków wykazują szerokie spektrum działania farmakologicznego, takie jak działanie przeciwbakteryjne, przeciwzapalne, przeciwbólowe, przeciwnowotworowe, przeciwwirusowe i wiele innych. Dodatkowa obecność układu piranu w cząsteczce poszerza aktywność biologiczną tych związków.

Dla nowo otrzymanych sześciu pochodnych 5,5-dioksydu 2-amino-4-alkilo/arylo-6-etylo-4,6-dihydropirano-[3,2-*c*][2,1]benzotiazyn-3-karboksylanu etylu przeprowadzono badania rentgenograficzne w celu wyjaśnienia ich struktur przestrzennych. Z uwagi na niewielkie różnice strukturalne analizowanych związków, można było je wykorzystać do analizy wpływu rodzaju i wielkości zmieniających się podstawników w pozycji C4 na strukturę kryształu. Oceny stopnia podobieństwa porównywanych kryształów dokonano na podstawie wartości wskaźników izostrukturalności $I_a^{max}$, $I_a$, $I_c$ oraz Π, ze szczególnym uwzględnieniem indeksu $I_c$.



# A-59

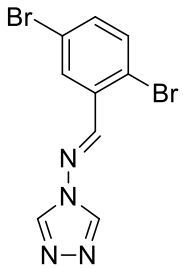
## ZWIĄZEK KOORDYNACYJNY CU(II) Z POCHODNĄ 4*H*-1,2,4-TRIAZOLO-4-AMINY

**Emilia Ganczar, Agata Białońska**

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

W naszych badaniach poszukujemy układów dynamicznych związków Cu(I) oraz Cu(II), które będą wykazywały właściwości sorpcyjne. Związki te otrzymujemy na bazie triazolowych zasad Schiffa, które odpowiednio modyfikujemy poprzez wprowadzanie atomów halogenowych do pierścienia aromatycznego lub wydłużaniu łańcucha alifatycznego. Wykorzystanie pochodnych 4*H*-1,2,4-triazolo-4-aminy związane jest z możliwością tego liganda do mostkowania jonów metali – atomami *N1* i *N2* [1] co niesie za sobą możliwości otrzymywania różnorodnych form krystalicznych od dwurdzeniowych kompleksów po jedno-,dwu,-trójwymiarowe polimery koordynacyjne. Właściwości takich układów są silnie zależne od rodzaju podstawnika, użytego anionu, rozpuszczalnika a także użytego jonu metalu i jego stopnia utlenienia [2]. Ostatnie badania pokazują, że układy zbudowane z zasady Schiffa otrzymanej na bazie 4*H*-1,2,4-triazolo-4-aminy oraz aromatycznych aldehydów lub ketonów są zdolne absorbować małe cząsteczki organiczne takie jak toluen, heksan czy benzen [3]

Na posterze zaprezentowane zostaną badania strukturalne związku kompleksowego miedzi(II) z 2,5-dibromo-benzylideno-4*H*-1,2,4-triazolo-4-aminą o budowie jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego charakteryzującego się strukturą kanałową. Kryształy w których cząsteczki rozpuszczalnika upakowują się w jednowymiarowych kanałach oraz dodatkowo są związane z cząsteczkami gospodarza poprzez słabe oddziaływania międzycząsteczkowe są dobrymi kandydatami do badań pod kątem właściwości sorpcyjnych.




Rys. 1**.** Budowa strukturalna liganda

**Literatura**

[1] G. Aromi, L. A. Barrios, P. Gamez, *Coord. Chem. Rev*., **255** (2011) 485.
[2] J. M. Lehn, *Struct. Bonding* (Berlin), **16** (1973) 1.
[3] A. Białońska, K. Drabent, B. Filipowicz, M. Siczek, *CrystEngComm.,* **15** *(*2013) 9859.

# A-60

# CONFORMATIONS OF THE HOMOPIPERIDINIUM CATION IN ORGANIC-INORGANIC HYBRIDS AND THEIR SEMICONDUCTING PROPERTIES

**Marcin Moskwa[a], Grażyna Bator[a], Magdalena Rok[a], Wojciech Medycki[b], Andrzej Miniewicz[c] and Ryszard Jakubas[a]**

*[a]Faculty of Chemistry, University of Wroclaw, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland.*
*[b]Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań, Poland.*
*[c]Faculty of Chemistry of the Wroclaw University of Science and Technology, C. K. Norwida 4/6, 50-373 Wrocław, Poland.*

Well-planned synthesis and design of the organic-inorganic hybrid materials based on the divalent or trivalent metal halides have attracted a scientific attention due to not only the interesting structural topologies of these compounds but also their unique chemical and physical properties as well as possible novel applications in optoelectronics, data communication, switchable dielectric devices and rewritable optical data storage [1-3].

The family of organic-haloantimonate(III)/halobismuthate(III) hybrids, defined by the general formula $R_aM_bX_{(3b+a)}$ (where: X = Cl, Br or I; M = Sb(III) or Bi(III) and R is an organic cation), has a tendency to constitute bi- or polyoctahedral anions in the crystalline state, where the basic $MX_6$ octahedra are joined by either corners, edges or faces. In spite of the fact that haloantimonates(III)/bismuthates(III) are characterized by a rich diversity of the anionic networks in the crystal lattices, the ferroelectric properties are limited only to several chemical ratios namely: $R_5M_2X_{11}$, $R_3M_2X_9$, $R_2MX_5$ and $RMX_4$, where the aliphatic, aromatic and acyclic amines are cations [4]. The majority of the para-ferroelectric phase transitions, found in these compounds, are characterized by an "order−disorder" mechanism connected with a change in dynamics of the organic cations. It is interesting that sometimes the changes in the dynamical state of the organic cations are accompanied by the semiconducting properties of the crystal. We hope that these materials could be applied in the photovoltaic cells.

This poster presents a description of the thermal, structural, $^1$H NMR, electric and optical properties of four organic-inorganic hybrids, haloantimonates(III) and halobismuthates(III): HSC, HSB, HBC and HBB (H – homopiperidinium cation, B – bismuthate, S – antimonate, C – chloro-, B – bromo-) [5]. The crystals contain a homopiperidinium cation, which exhibits the conformational equilibria in the solid state.

**References**

[1] Scott J. F., *Science*, **315** (2007) 954.
[2] Han S. T., Zhou Y., Roy V. A., *Adv. Mater.*, **25** (2013) 5425.
[3] Li J., Claude J., Norena-Franco L. E., *Chem. Mater.*, **20** (2008) 6304.
[4] Sobczyk L., Jakubas R., Zaleski J., *Pol. J. Chem.*, **71** (1997) 265
[5] Moskwa M., Bator G., Rok M., Medycki W., Miniewicz A., Jakubas R., *Dalton Trans.*, **47** (2018) 13507.

# A-61

## NOWE ORGANICZNE OGNIWA SŁONECZNE NA BAZIE KRYSTALICZNEJ IMINY

**Agnieszka Dylong[1], Karolina Dysz[1], Krzysztof A. Bogdanowicz[1], Krzysztof A. Konieczny[2], Ilona Turowska-Tyrk[2], Agnieszka Iwan[1*]**

*[1]Wojskowy Instytut Techniki Inżynieryjnej, ul. Obornicka 136, 50-961 Wrocław, *e-mail: iwan@witi.wroc.pl*
*[2]Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

Organiczne ogniwa słoneczne jako ogniwa trzeciej generacji można podzielić na ogniwa na bazie polimerów czy związków małocząsteczkowych w warstwie aktywnej, ogniwa barwnikowe oraz ostatnio najbardziej popularne ogniwa perowskitowe. Rodzaj materiału organicznego zastosowany w ogniwie słonecznym odgrywa kluczową rolę w otrzymaniu wydajnych i stabilnych w atmosferze powietrza organicznych ogniw słonecznych. W pracy zaproponowano w myśl Zasad Zielonej Chemii Anastaza i Warnera jednoetapowy, bezrozpuszczalnikowy proces syntezy iminy niesymetrycznej dla zastosowań w fotowoltaice organicznej w tym perowskitowej (zgłoszenie patentowe). Otrzymany związek został szczegółowo scharakteryzowany w oparciu o metody $^{1}$H NMR, FT-IR, UV-Vis oraz badania krystalograficzne. W celu oceny defektów strukturalnych wykonano badania przy pomocy kamery termowizyjnej dla skonstruowanych ogniw z warstwą na bazie nowej iminy stosując jako podłoże szkło lub PET.

Podziękowania dla Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBR) za wsparcie finansowe projektu „Bezołowiowe ogniwa słoneczne perowskitowe o długoterminowej żywotności” otrzymane w ramach V4-Korea Joint Research Program (Nr V4-Korea/1/2018).

# A-62

# NANO I MIKROWŁÓKNA CELULOZY JAKO MATRYCA POLIMEROWA W SYNTEZIE NOWYCH PROTONOWO PRZEWODZĄCYCH KOMPOZYTÓW

**Iga Jankowska[(a)*], Katarzyna Pogorzelec-Glaser[(a)], Radosław Pankiewicz[(b)], Jadwiga Tritt-Goc[(a)]**

*[(a)]Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań, Poland*
*[(b)]Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Umultowska 89b, 61-614 Poznań, Poland*

Interesującym wyzwaniem w badaniach protonowych przewodników jest zastosowanie polimerów naturalnych, takich jak włókna celulozy, jako matrycy w syntezie nowych polimerowych protonowo przewodzących kompozytów. Materiały celulozowe mogą być funkcjonalizowane związkami heterocyklicznymi, takimi jak na przykład imidazol, w celu uzyskania nowych kompozytów wykazujących protonowe przewodnictwo w temperaturach powyżej wrzenia wody [1-3].

Celem prowadzonych badań było porównanie strukturalnych i termicznych właściwości różnych rodzajów włókien celulozowych. Stopień krystaliczności nano i mikrowłókien został sprawdzony przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Materiały zostały zbadane za pomocą analizy termograwimetrycznej (TGA + DTG) oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) w celu określenia ich właściwości termicznych, ze szczególnym uwzględnieniem stabilności termicznej.

Właściwości matrycy polimerowej użytej do syntezy nowych kompozytów wydają się być kluczowe i determinują ich użyteczność oraz właściwości otrzymanych materiałów. Otrzymane wyniki potwierdzają różnice pomiędzy nano i mikrowłóknami celulozy, których powodem są różne wielkości ziaren celulozowych oraz stopień krystaliczności.

Praca finansowana z grantu Narodowego Centrum Nauki **2017/24/C/ST5/00156**

**Literatura**

[1] S. Ü. Celik, A. Bozkurt, S.S. Hosseini, Alternatives toward proton conductive anhydrous membranes for fuel cells: Heterocyclic protogenic solvents comprising polymer electrolytes, Progress in Polymer Science 37 (2012) 1265–1291.
[2] I. Jankowska, R. Pankiewicz, K. Pogorzelec-Glaser, P. Ławniczak, A. Łapiński, J. Tritt-Goc. Comparison of structural, thermal and proton conductivity properties of micro- and nanocelluloses. Carbohydrate Polymers, 200 (2018) 536–542.
[3] I. Smolarkiewicz, A. Rachocki, K. Pogorzelec-Glaser, R. Pankiewicz, P. Ławniczak, A. Łapiński, M. Jarek, J. Tritt-Goc. Proton-conducting microcrystalline cellulose doped with imidazole. Thermal and electrical properties. Electrochimica Acta, 155 (2015) 38-44.

# A-63

## GIANT 2-DIMENSIONAL DIELECTRIC RESPONSE IN A COMPRESSED HYDROGEN-BONDED HYBRID ORGANIC-INORGANIC SALT

**Damian Paliwoda,[1] Marek Szafrański,[2] Michael Hanfland,[3] Andrzej Katrusiak[4]**

*[1]National Synchrotron Radiation Centre SOLARIS, Jagiellonian University, Czerwone Maki 98, 30-392, Kraków, Poland*
*[2]Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 2, 61-614, Poznań, Poland*
*[3]European Synchrotron Radiation Facility, BP 220, F-38047 Grenoble, France*
*[4]Facult of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614, Poznań, Poland*

Materials with exceptional dielectric properties are required for developing new technologies in recording information, environmental protection, super-precise sensors, and energy storage and conversion. Ferroelectrics and relaxor ferroelectrics are most desired for innovative electronic applications [1,2]. Ideally, the ferroelectrics should be efficient, cheap and environment-friendly in production and disposal.

It has been established that $NH^+\cdots N$ hydrogen bonded organic–inorganic hybrid materials may display a strong dielectric response. A strongly anisotropic 2-dimensional relaxor-like dielectric response has been found recently in the hybrid organic–inorganic crystal of pyrazinium tetrachloroaurate $[C_4H_5N_2]^+AuCl_4^-$, composed of pyrazinium aggregates separated by $AuCl_4^-$ polyanionic sheets [3]. The crystal is stoichiometric and it is the first known structure to exhibit 2D relaxor-like properties. This anisotropic response stems from the highly polarizable hydrogen bonds $NH^+\cdots N$ linking the pyrazinium cations into chains extending in diagonal directions perpendicular to the tetragonal axis. Under normal conditions, the $NH^+\cdots N$ bond is long, but high pressure reduces the $N\cdots N$ distance from 2.867 to 2.41 Å at 12.67 GPa. A pressure of only 1 GPa results in a huge increase of the electric permittivity by two orders of magnitude within the plane parallel to the $NH^+\cdots N$ bonds. This is an emerging new class of layered stoichiometric materials with a large anisotropic dielectric constant highly sensitive to external stimuli.

**Acknowledgements:** DP would like to thank the European Synchrotron Radiation Facility for the Postdoctoral Sholarship. This study is a result of his postdoctoral research project performed at the ESRF High Pressure Diffraction Beamline ID09a.

**References**

[1] M. E. Lines, A. M. Glass , *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* , Oxford University Press, 1977.
[2] J. F. Scott, *Science*, 2007, **315** (2007) 954.
[3] D. Paliwoda, M. Szafrański, M. Hanfland, A. Katrusiak, *J. Mat. Chem. C* **6** (2018) 7689.

# A-64

# NORMALNE I ODWRÓCONE PRZEJŚCIE SPINOWE INDUKOWANE PRZEJŚCIEM FAZOWYM W POLIMERZE KOORDYNACYJNYM $[Fe(ebbtr)_2(CH_3CN)_2](CF_3SO_3)_2 \cdot 4CH_3CN$

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

*[1]Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. 75 Pułku Piechoty 1, 41 – 500 Chorzów*
*[2]Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot - Curie 14, 50 – 383 Wrocław*

Zjawisko przejścia spinowego (SCO) w oktaedrycznych kompleksach metali o konfiguracji elektronowej $3d^4$ – $3d^7$ wpływa na strukturę materiału, co może skutkować pojawieniem się zjawisk kooperatywnych, które w sposób kluczowy mogą decydować o dalszym przebiegu SCO. Równocześnie termicznie indukowane SCO jest zjawiskiem entropowym, zatem wzrost temperatury wywołuje przejście LS→HS. Występowanie przejścia strukturalnego może wpłynąć na przebieg przemiany spinowej. Zatem własności strukturalne materiału są istotnym czynnikiem odpowiedzialnym za występowanie normalnego lub odwróconego przejścia spinowego.

W prowadzonych przez nas badaniach poszukiwane są materiały, w których zmiana stanu spinowego jest stowarzyszona z różnymi rodzajami zmian strukturalnych, takimi jak: zmiany konformacyjne molekuł liganda, reorientacja skoordynowanych cząsteczek liganda, deformacja i/lub przesunięcie jednostek polimerycznych. Z badań przeprowadzonych dla dwuwymiarowego polimeru koordynacyjnego $[Fe(bbtr)_3](ClO_4)_2$ (bbtr = 1,4-di(1,2,3-triazol-1-ylo)butan)[1] wynika, że zjawisko przejścia spinowego jest związane ze strukturalnym przejściem fazowym, co powoduje znaczne przesunięcie sąsiadujących ze sobą jednostek polimerycznych [2]. Modyfikacja liganda bbtr poprzez wprowadzenie dodatkowego podstawnika etylowego do pierścienia 1,2,3-triazolowego prowadzi do otrzymania liganda ebbtr (1,4-di(5-metylo-1,2,3-triazol-1-ylo)butan)[3]. W rezultacie ligand ebbtr tworzy z $Fe(ClO_4)_2$ dwuwymiarowy polimer koordynacyjny, przy czym pozycje aksjalne w oktaedrze koordynacyjnym są zajmowane przez cząsteczki acetonitrylu. W tym związku zaobserwowano niezwykłe własności związane z sekwencją przejść LS→HS→LS→HS. Podwójnemu przejściu spinowemu towarzyszą takie efekty strukturalne jak: reorientacja skoordynowanych cząsteczek acetonitrylu, przesunięcie nieskoordynowanych cząsteczek acetonitrylu oraz przesunięcie warstw polimerycznych.

Uwzględniając niezwykłe własności układu z ligandem ebbtr, wymieniono anion nadchloranowy na trifluorometanosulfonowy, który może być źródłem zmian strukturalnych z powodu jego zdolności do reorientacji. Nowy kompleks $[Fe(ebbtr)_2(CH_3CN)_2](CF_3SO_3)_2 \cdot 4CH_3CN$ krystalizuje w grupie przestrzennej P-1 [4]. Podobnie jak w nadchloranie, również struktura tego związku jest zbudowana z polimerycznych warstw, a obszary pomiędzy nimi są zajmowane przez aniony oraz nieskoordynowane cząsteczki acetonitrylu. Pierwsza sfera koordynacyjna Fe(II) składa się z czterech pierścieni 1,2,3-triazolowych (związanych poprzez atom azotu N3) oraz dwóch aksjalnie położonych cząsteczek acetonitrylu. W 270K długości wiązań Fe-N przyjmują wartości 2.148(4), 2.191 (3), 2.190(5) Å, które są charakterystyczne dla kompleksu wysokospinowego. Obniżanie temperatury wywołuje przejście HS→LS

przy czym w 220K występuje strukturalne przejście fazowe, które powoduje odwrócenie kierunku przejścia spinowego oraz prowadzi do utworzenia nadstruktury o wektorze modulacji $\mathbf{q}=1/3\mathbf{a}^*+1/3\mathbf{b}^*-1/3\mathbf{c}^*$, gdzie długości wiązań Fe-N są charakterystyczne dla formy wysokospinowej. Podczas dalszego chłodzenia kryształu występuje kolejne przejście strukturalne, skutkujące zanikiem nadstruktury i utworzeniem formy niskospinowej. W cyklu grzania również pojawiają się dwa strukturalne przejścia fazowe związane z tworzeniem się fazy pośredniej, ale są one przesunięte do nieco wyższych temperatur, co powoduje utworzenie dwóch pętli histerezy: „normalnej" i „odwróconej". Mechanizm tego niezwykłego przejścia spinowego zostanie przedstawiony na posterze.

Praca została sfinansowana przez Narodowe Centrum Nauki Grant No. DEC-2014/15/B/ST5/04771.

**Literatura**

[1] R. Bronisz, *Inorg. Chem.*, **44** (2005) 4463.
[2] J. Kusz, R. Bronisz, M. Zubko, G. Bednarek, *Chem. Eur. J.*, **17** (2011) 6807.
[3] M. Weselski, M. Książek, D. Rokosz, A. Dreczko, J. Kusz, R. Bronisz, *Chem. Commun.* **54** (2018) 3895.
[4] M. Weselski, M. Książek, P. Mess, J. Kusz, R. Bronisz, *Chem. Commun.*, (2019) DOI: 10.1039/C9CC02755F.

# A-65

## MAGIC SIZE CLUSTER FORMATION BY SOLVOLYSIS OF BISMUTH SUBSALICYLATE

**Daniel M. Szczerba, Tomislav Friščić, Simon A. J. Kimber**

*Université Bourgogne-Franche-Comté, 9 avenue Alain Savary, 21000 Dijon, France*
*McGill University, Otto Maass Chemistry Builidng, 801 Sherbrooke St. West*
*Qc H3A 0B8 Montreal, Canada*

Nanosized metal-oxo clusters are important for their optical and catalytic properties, and can be decorated with a range of pharmaceutically active ligands. It was recently shown that bismuth subsalicylate undergoes solvolysis to form large $Bi_{38}O_{45}$ clusters [1]. This project focuses on chemical speciation during cluster formation using x-ray total scattering and pair distribution function (PDF) analysis methods [2]. These techniques do not rely upon the presence of crystals, and can even be applied to solvated systems [3]. We report the mechanochemical synthesis of the precursor polymer, variations with other organic ligands, and in-situ x-ray scattering during the solvolysis reaction. This provides the first evidence of competing 'magic size' clusters as a function of time and solvent.

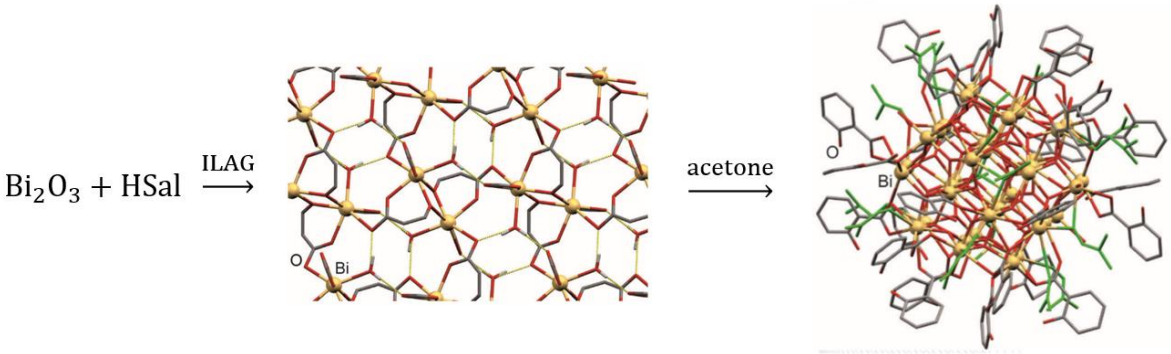



Fig. 1. Reaction scheme. Ion-liquid assisted grinding of bismuth oxide and salicylic acid, yields bismuth disalicylate polymer, which dissolved in acetone undergoes hydrolysis to the final product, $Bi_{38}O_{45}$ cluster.

**References**

[1] André, V., Hardeman, A., Halasz, I., Stein, R. S., Jackson, G. J., Reid, D. G., Duer, M. J., Curfs, C., Duarte, M. T. and Friščić, T. (2011), "*Mechanosynthesis of the Metallodrug Bismuth Subsalicylate from $Bi_2O_3$ and Structure of Bismuth Salicylate without Auxiliary Organic Ligands"*. Angew. Chem. Int. Ed., 50: 7858-7861;

[2] Zobel, M., Neder, R. B., Kimber, S. A. J. (2015), "*Universal solvent restructuring induced by colloidal nanoparticles*". Science Vol. 357, issue 6219: 292-294.

[3] Egami, T. and Billinge, S. (2012), "*Underneath the Bragg Peaks*". Elsevier, Pergamon Materials Series vol. 16.

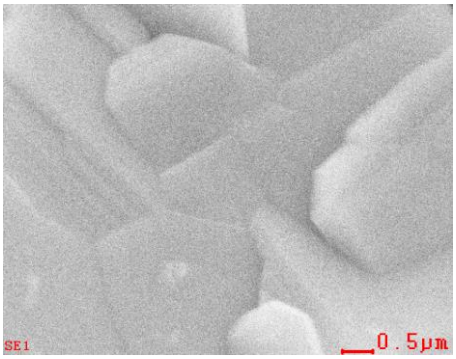
# A-66

## SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI NADPRZEWODNIKA GdFeAsO DOMIESZKOWANEGO Co

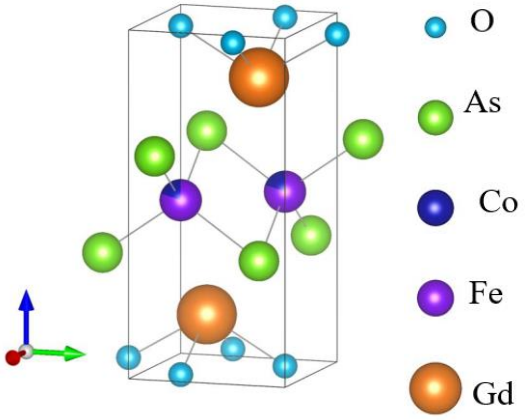
**Paweł Górniak[1,2], Lan Maria Tran[2], Michał Babij[2]**

[1]*Politechnika Wrocławska, wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*
[2]*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego, Polska Akademia Nauk, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław*

Celem prac była synteza i zbadanie właściwości fizycznych nowych nadprzewodników żelazowych na bazie GdFeAsO domieszkowanych kobaltem. Związki te są przykładem współistnienia magnetyzmu pochodzącego od momentów magnetycznych gadolinu i nadprzewodnictwa. Krystality $GdFe_{1-x}Co_xAsO$ (dla x = 0,1; 0,15; 0,2; 0,25) zostały otrzymane metodą topnikową [1]. Substraty: GdAs, $Fe_2O_3$, Co, Fe i topnik (KCl lub KI:NaCl) zostały utarte w atmosferze ochronnej argonu, a następnie zatopione w podwójnej ampule kwarcowej. Przygotowane substraty były grzane do temperatury 1050°C, ta temperatura była utrzymywana przez kilka godzin. Następnie próbki zostały powoli schłodzone do 770°C. Topnik został usunięty za pomocą wody.




Rys. 1. Zdjęcie uzyskanych krystalitów wykonane metodą mikroskopii elektronowej.




Rys. 2. Komórka elementarna związku GdFeAsO:Co.

Otrzymane próbki zostały zbadane z użyciem analizy rentgeno-strukturalnej (interpretacja dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na proszkach) oraz analizy morfologii i składu mikrokrystalitów przy użyciu elektronowej mikroskopii skaningowej (Rys.1) oraz mikroanalizy EDX. Związki te krystalizują w strukturze tetragonalnej (grupa przestrzenna *P*4/*nmm*). Komórka elementarna związku jest przedstawiona na rysunku 2. Do tej pory wykonano 7 próbek w których potwierdzono istnienie fazy $GdFe_{1-x}Co_xAsO$. Wykryto również zanieczyszczenie tlenkiem gadolinu na poziomie około 5%. Dalsze prace będą skupiać się na testach nowych topników i próbie uzyskania materiału o jeszcze większej czystości.

**Literatura**

[1] Masanori Nagao, *Condens. Matter* 2017, 2, 232; doi:10.3390/condmat2040032
[2] M D Lumsden and A D Christianson, *Journal of Physics: Condens. Matter* 22 (2010) 203203(26pp); doi:10.1088/0953-8984/22/20/20320

# A-67

# WATER-INVOLVED HYDROGEN BONDS IN DIMERIC SUPRAMOLECULAR STRUCTURES OF MAGNESIUM AND ZINC PHTHALOCYANINATO COMPLEXES

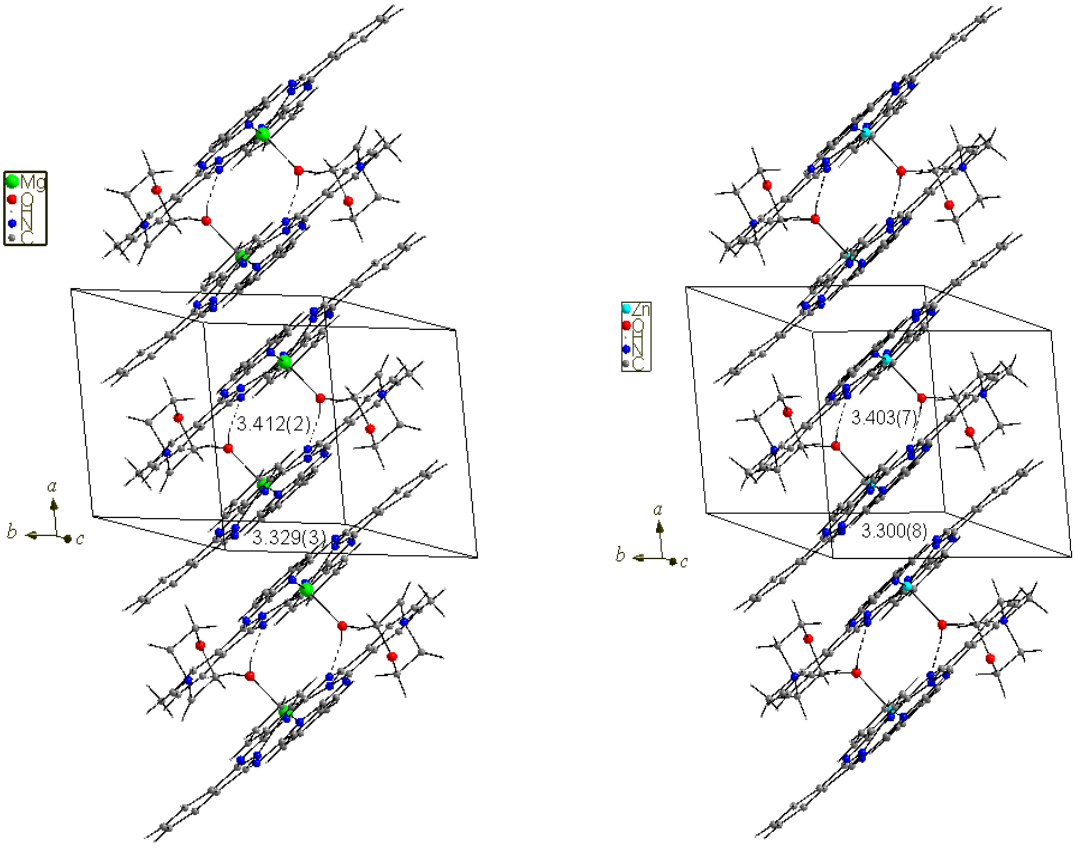
**Jan Janczak**

*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, 50-950, Wrocław, Poland, email: j.janczak@intibs.pl*

Metallophthalocyanines are very important class of compounds due to the many important features, which offer varied applications. Due to their intense blue-violet colour, metallophthalocyanines were the earliest used in industrial applications as pigment and dyes.[1] Additionally the importance of metallophthalocyanines rapidly increases in many others fields. They are used as organic materials for optoelectronic and photoelectronic devices, active matrix displays, photoconductors and materials for solar cell and optical storage.[2] Moreover, the metallophthalocyanines are used in catalysis application, chemical and gas sensors, corrosion inhibitors. Many metallophthalocyanines can be used as materials for nonlinear optical limiting devices. In addition, the metallophthalocyanines are used as photosensitizers in photodynamic therapy (PDT) due to their intense strong absorption in the therapeutic region of visible radiation.[3] However, their limited solubility and aggregation in biological systems is a very common feature in this family of compounds due to their extended π-electron delocalized systems that decreases their fluorescence quantum yields and shortens their triplet lifetime what reduces their photosensitizing efficiency.

In order to improve the solubility of the metallophthalocyaninte complexes is modify the phthalocyaninato(2-) macroring by substitution of the peripheral and/or non-peripheral hydrogen atoms by various substituents like as alkyl, aryl, alkyloxy, aryloxy and others or by additive metal center ligation, due to their steric hindrance that lowers the π···π stacking interaction in solids.[4] Water with its hydrogen bonding interactions, which is very important and common in biological systems, has rarely been used as a ligand for additive metal center complexation, except for the phthalocyaninate complexes with the main group IIA metal of Mg and Be.[5] Due to their relatively low electronegativity both can coordinate using the outer *p* orbitals (Be) or *p* and *d* (Mg, $d^0$). The Zn(II) as a transition metal with completely filled orbits *d* ($d^{10}$) and the greater electronegativity than Mg or Be is harder to form coordination bond with water. However, for the tetra-substituted phthalocyaninato zinc complex by 3-pentyloxy groups in non-peripheral positions, which probably play an important role in promotion and formation of the coordination bond between water molecule and zinc(II) center of phthalocyanine was obtained, and to the best knowledge it is the first and only complex of zinc(II) phthalocyanine derivative with axially coordinated water molecule that was structurally characterized.[6]

However, in contrast to the magnesium and beryllium phthalocyanines (MgPc and BePc), the axial binding of water through the metal center in the unsubstituted zinc(II) phthalocyanine has not been known so far. Therefore, the aim of this work was to obtain in a crystalline form of the zinc and magnesium phthalocyaninato complexes with an axially coordinated water molecule and to compare its possibilities to formation of water-involved hydrogen bonded dimeric supramolecular structures.




(a) (b)

Fig. 1. View of dimeric structure of $MgPc(H_2O)$·4-methylmorpholine (a) and $ZnPc(H_2O)$·4-methylmorpholine (b).

**References**

[1] Herbst, W.; Hunger, K. *Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications*, Weinheim; New York: VCH, 1993.
[2] Gregory, P. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2000, **4**, 432-437.
[3] Bonnett, R. *Chem Soc. Rev*. 1995, *24*, 19-33.
[4] Janczak, J.; Kubiak, R. *Polyhedron*, 2002, *21*, 265-274; Janczak, J.; Kubiak, R. *CrystEngComm*, 2010, **12**, 3599-3606; Janczak, J. *Polyhedron* 2014, *70*, 164-171.
[5] Mizuguchi, J. *Z. Kristallogr. NCS*, 2002, *217*, 251-252; Janczak, J.; Idemori, Y.M. *Polyhedron* 2003, **22**, 1167-1181; Kinzhybalo, V.; Janczak, J. *J. Mol. Struct*. 2011, **996**, 64-68; Kubiak, R.; Janczak, J. *J. Mol. Struct*. 2009, **935**, 53-59; Janczak, J.; Kubiak, R. *J. Mol. Struct*. 2012, **1030**, 149-156.
[6] Li, R.; Zhang, Y.; Zhou, Y.; Dong, S.; Zhang, X.; Bian, Y.; Jiang, J. *Cryst. Growth Des.* 2008, **8**, 4454-4459.

# A-68

## EPITAXIAL ULTRA THIN FILM OF $BI_2O_3$ ON ALPHA-$AL_2O_3$(0001) SURFACE

**Daniel M. Kamiński[1*], Marta Mirolo[2], Pascal Andreazza[3], Tjeerd R. J. Bollmann[4] and Maciej Jankowski[5**]**

*[1]Department of Chemistry, Maria Curie-Sklodowska University, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 5, Poland*
*[2]Paul Scherrer Institut, Forschungsstrasse 111, 5232 Villigen PSI, Switzerland*
*[3]CNRS - Université d'Orléans, 1b rue de la Férollerie, CS 40059 45071, Orléans cedex 2, France*
*[4]University of Twente, Inorganic Materials Science, MESA+ Institute for Nanotechnology, PO Box 217, NL-7500AE Enschede, The Netherlands*
*[5]ESRF-The European Synchrotron,71 Avenue des Martyrs, F-38000 Grenoble, France*
** daniel.kaminski@poczta.umcs.lublin.pl*
*** maciej.jankowski@esrf.fr*

Nanostructured ultrathin Bi films have recently attracted a lot of interest as they reveal exotic magneto-electronic properties making them appealing materials for spintronic applications. Especially the spin-momentum locked surface states of topological insulating Bi films, make them very attractive candidates for spintronic devices. To develop and optimize topological insulators towards applications, thin films of high quality are a necessity. The direct growth onto a suitable substrate should be preferred as it leads to a well-defined interface and highest possible film quality. We demonstrate the controlled growth of a-$Bi_2O_3$ (111) film on an α-$Al_2O_3$ (0001) substrate by surface x-ray diffraction and x-ray reflectivity using synchrotron radiation. At temperatures as low as 40 K, unanticipated pseudo-cubic Bi(110) films are grown with thicknesses ranging from a few to tens of nanometers. By mild heating at 400K roughness of the Bi film is reduced and domains with orientation Bi(110) are transformed to Bi(111). A treatment with atomic oxygen at 500K gives a-$Bi_2O_3$ (111) layer.

# A-69

## Mn-DOPED $CuCr_2Se_4$ NANOPARTICLES - SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

**Zoia Barsova[1], Jacek Czerniewski[3], Jerzy Goraus[3], Tomasz Goryczka[2], Josef Jampilek[4,5], Izabela Jendrzejewska[1] i Ewa Pietrasik[1]**

*[1]University of Silesia, Institute of Chemistry,ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice*
*[2]University of Silesia, Institute of Materials Science, ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów*
*[3]University of Silesia, Institute of Physics, ul. 75 Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów*
*[4]Comenius University, Safarikovo namestie 6, 842 15 Bratislava, Slovakia*
*[5]Palacky University, Křížkovského 511/8, 783 71 Olomouc, Czech Republic*

The spinels with general formula $ACr_2Se_4$ have attracted for their potential application [1]. A parent $CuCr_2Se_4$-compound is a normal spinel with lattice parameter 10,321-10,337Å. This compound shows ferromagnetic and *p*-type semiconducting properties ($T_C$ = 414,5 − 460K, $\theta$ = 452 − 465K and possesses the magnetization saturation of 4.76 B.M./f.u. at 4.2 K and the effective magnetic moment of 4.65 B.M./f.u. [2-4]. Mn-ions, which locate in octahedral sites of the spinel structure, have strong impact on properties of the $CuCr_2Se_4$ spinel.

Nanocrystalline samples with general formula $CuCr_{2-x}Mn_xSe_4$ (x = 0.1, 0.2) were obtained by applying two different techniques: 1) sintering in 1073K from the binary selenides (MnSe, CuSe and $Cr_2Se_3$, and 2) high-energy ball-milling of the obtained polycrystalline samples. After sintering and ball-milling, the sample were investigated using XRD – method. Chemical composition was determined using SEM method. TG – DSC analyses of $CuCr_{2-x}Mn_xSe_4$ (x = 0.1, 0.2) compounds were carried out using a LabsysEvo system. The samples with a mass of 10.9 mg for $CuCr_{1.9}Mn_{0.1}Se_4$ and 54.8 mg for $CuCr_{1.8}Mn_{0.2}Se_4$ were placed in small crucibles and heated in a flowing Ar – atmosphere (high purity) with the heating rate of 10°C/min.Magnetic properties were investigated using a SQUID superconducting magnetometer.

In Fig. 1, there are visible diffraction lines of the polycrystalline (blue line) and nanoparticles (red line) of the $Cu_{0.99}Cr_{1.91}Mn_{0.09}Se_4$. These phases were identified after sintering and after 30h of milling (Fig. 1).

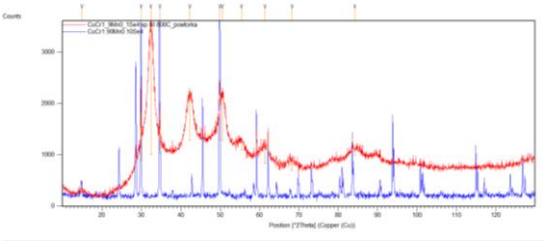
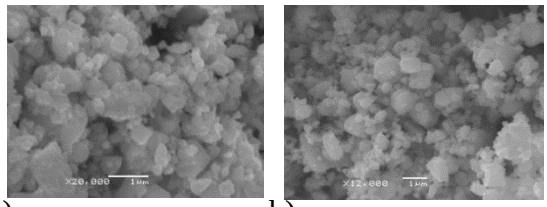


Fig. 1. XRD pattern of the $Cu_{0.77}Cr_{1.40}Mn_{0.10}Se_4$ compound after sintering (blue line) and after 30h of milling (red line).



a) b)

Fig. 2. A fracture surface by SEI for:
a) $Cu_{0.99}Cr_{1.91}Mn_{0.09}Se_4$, scale bar = 1μm,
b) $CuCr_{1.82}Mn_{0.19}Se_4$, scale bar = 1μm.

Table 1. The values of crystallite size(d) andlattice strain (η) for $CuCr_{2-x}Mn_xSe_4$ – compounds

| Chemical compound | d (nm) | η |
|---|---|---|
| $Cu_{0.99}Cr_{1.91}Mn_{0.09}Se_4$ | 11.2 ±1.4 | 0.96±0.12 |
| $Cu_{1.00}Cr_{1.82}Mn_{0.19}Se_4$ | 7.2 ±1.6 | 1.52±0.23 |

The average crystallite size and lattice strain were calculated from X-ray line broadening, using Williamson-Hall method. The results are presented in Table 1. In Fig.2, the high – magnification SEM microphotographs of obtained samples are presented.

Thermal analysis, showed in Fig. 3, confirmed, that obtained samples are stable and resistant to high temperature up to 800°C and the presence of manganese further increases their thermal stability. Magnetic measurements showed ferromagnetic properties of polycrystalline $Cu_{0.99}Cr_{1.91}Mn_{0.09}Se_{4.0}$. The Curie temperature has a value of 360K.

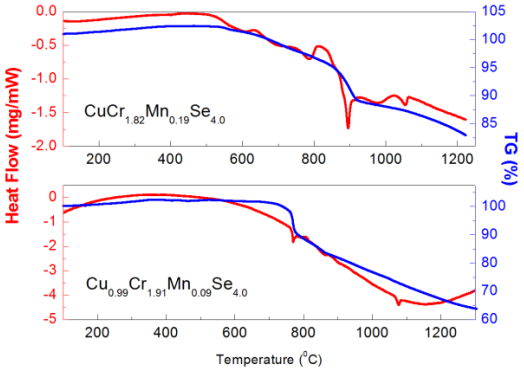



Fig. 3. DSC/TG curves for $CuCr_{2-x}Mn_xSe_4$ samples.

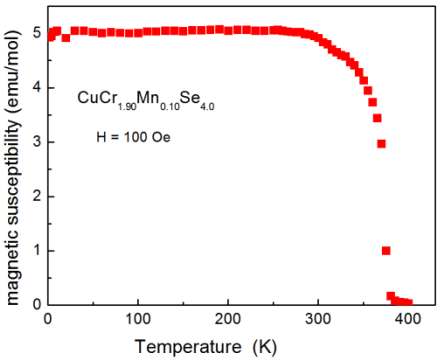



Fig.4. The magnetic susceptibility vs. temperature for $CuCr_{1.9}Mn_{0.1}Se_{4.0}$.

The results of $Cu_{0.77}Cr_{1.40}Mn_{0.10}Se_4$ and $Cu_{0.84}Cr_{1.28}Mn_{0.19}Se_4$ nanoparticles mentioned above suggest that the decrease of the size of grains causes a change in their physical properties. The obtained nano-samples possess thermal stability until 800°C. The value of Curie temperature was calculated to 360K and it is lower than for pure $CuCr_2Se_4$ (460K).

**Acknowledgement**

This study was supported by the Slovak Research and Development Agency (Grant No. APVV-17-0373) and by the Ministry of Education of the Czech Republic (LO1305).

**References**

[1] J. Hemberger, H.-A.K. v.Nidda, V. Tsurkan, A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 147203.
[2] J. Krok, J. Spałek, S. Juszczyk, J. Warczewski, *Phys.Rev. B*, **28** (1983) 6499.
[3] F.K. Lotgering, in: Proc. 1964 Int. Conf. on Magnetism, Nottingham, Ed. L.F. Bates, Institute of Physics (1965).
[4] F.K. Lotgering, R.P. Van Stapele, *Solid State Commun*. **5** (1967) 143.

# A-70

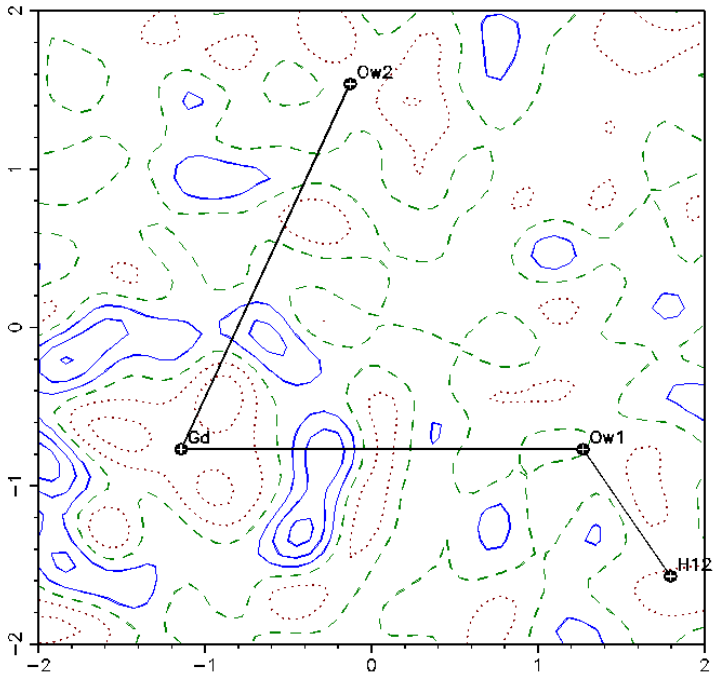
## ANALIZA ROZKŁADU GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ W $[Gd(H_2O)_9](CF_3SO_3)_3$

**Rafał Janicki, Przemysław Starynowicz**

*Wydział Chemii UWr ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*
*e-mail: przemyslaw.starynowicz@chem.uni.wroc.pl*

Według klasycznej typologii jony Ln(III) klasyfikowane są jako twarde kwasy Pearsona, a oddziaływanie Ln(III) – ligand najczęściej opisywane jest w oparciu o model elektrostatyczny. Podejście takie w dość dobry sposób pozwala opisać półilościowo niektóre właściwości ich związków Ln(III), jak chociażby trwałość termodynamiczną. Niestety model ten jest niewystarczający do pełnej interpretacji właściwości spektroskopowych (przejścia f-f), istotnych w przypadku jonów lantanowców. Podejmowane dotychczas próby opisu wiązań Ln-ligand miały charakter teoretyczny.

W przedstawionym komunikacie podejmiemy próbę scharakteryzowania natury wiązań Gd-woda w oparciu o analizę doświadczalnego rozkładu gęstości elektronowej w krysztale $[Gd(H_2O)_9](CF_3SO_3)_3$. Pomiar przeprowadzono w temp. 80 K, a udokładnianie multipolowe wykonano przy pomocy programu XD2016 [1].




Rys. 1. Mapa gęstości resztkowej. Poziomice ciągłe przedstawiają wartości dodatnie, kropkowane - ujemne, kreskowane - 0.0 e/Å$^3$. Odstęp - co 0.1 e/Å$^3$.

**Literatura**

[1] Volkov, A.; Macchi, P.; Farrugia, L. J.; Gatti, C.; Mallinson, P.; Richter, T.; Koritsanszky, T. , *XD2016 - A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental and Theoretical Structure Factors*, (2016).

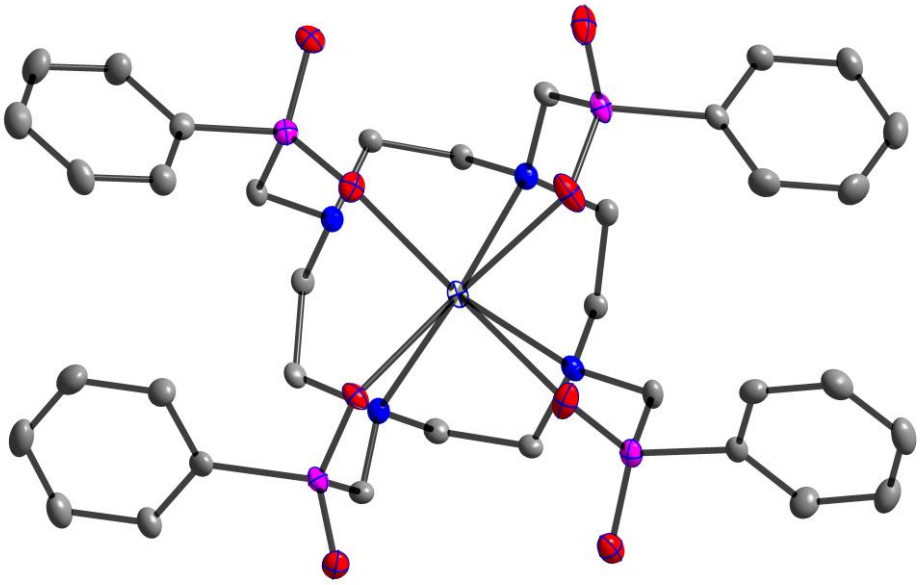
# A-71

## KOMPLEKS Eu(II) Z KWASEM 1,4,7,10-TETRAAZADODEKANO-1,4,7,10-TETRAYLO-TETRAKIS(METYLENOFENYLOFOSFINOWYM) (DOTΦ)

**Przemysław Starynowicz**

*Wydział Chemii UWr ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*
*e-mail: przemyslaw.starynowicz@chem.uni.wroc.pl*

Kwas 1,4,7,10-tetraazadodekano-1,4,7,10-tetrayl-tetrakis(metylenofosfonowy) (DOTP) znalazł względnie szerokie zastosowanie w badaniach podstawowych, jak i w pewnych działach medycyny. Przyczyną tego jest jego wybitna zdolność do kompleksowania jonów metali, w szczególności lantanowców. Pokrewny związek, w którym jeden atom tlenu grupy fosfonowej jest zastąpiony przez pierścień fenylowy, jak dotąd cieszył się mniejszym zainteresowaniem. Dlatego postanowiono zbadać podobieństwa i różnice w budowie i właściwościach kompleksów Eu(II) z DOTP oraz z DOTΦ. Prace nad otrzymaniem pierwszego z tych kompleksów trwają, natomiast uzyskano kryształy drugiego z nich. Są one zbudowane z monomerycznych anionów $[Eu(DOT\Phi)]^{2-}$, kationów guanidynowych i wody sieciowej. Jon $Eu^{2+}$ jest 8-koordynacyjny, a jego najbliższe otoczenie nie zawiera cząsteczek wody. Rysunek anionu kompleksowego jest przedstawiony poniżej.



Związek ten nie ma właściwości luminescencyjnych.

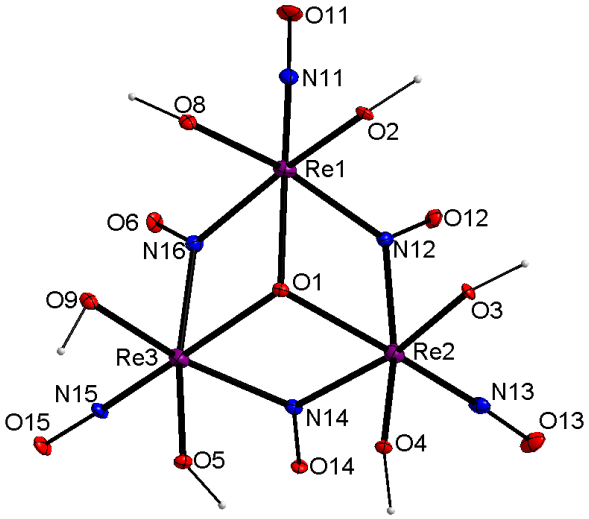
# A-72

## STRUKTURA KRYSTALICZNA TRÓJRDZENIOWEGO ZWIĄZKU KOORDYNACYJNEGO RENU O WZORZE: $Li_5[Re_3O(NO)_6(OH)_6]\cdot 7.5H_2O$

**Miłosz Siczek**

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

Prezentowany związek otrzymano podczas badań nad reakcją redukcji renianów(VII) hydroksyloaminą w środowisku zasadowym. Dotychczasowe badania sugerowały, że produktami redukcji anionów $ReO_4^-$ hydroksyloaminą są monomeryczne związki renu [1,2]. W opracowanej syntezie wykazano, że możliwe jest otrzymanie związków wielordzeniowych renu(I). W wyniku reakcji redukcji renianu(VII) litu chlorowodorkiem hydroksyloaminy w środowisku zasadowym otrzymano związek o wzorze $Li_5[Re_3O(NO)_6(OH)_6]\cdot 7.5H_2O$. W badanym krysztale anion $[Re_3O(NO)_6(OH)_6]^{5-}$ zbudowany jest z trzech oktaedrycznie otoczonych atomów renu mostkowanych trzema ligandami nitrozylowymi oraz jednym atomem tlenu $\mu_3$-O. Do każdego z atomów renu koordynują trzy ligandy nitrozylowe (dwa mostkujące i jeden terminalny) oraz trzy atomy tlenu (jedna mostkująca grupa $\mu_3$-$O^{2-}$ i dwie terminalne grupy $OH^-$).




**Literatura**

[1] Bhattacharyya R., Roy P. S. *Transition Met. Chem*. **1982**, 7, 285

[2] Pratihar P., Dasmahapatra A. K., Sinha C. *Polyhedron* **2007**, 26, 1217

# A-73

## CRYSTAL STRUCTURE OF $Ca_{10.5-x}Cu_x(VO_4)_7$ ($x$ = 0 to 1) SOLID SOLUTION

**H.S. Rahimi Mosafer, W. Paszkowicz, R. Minikayev, M. Kozłowski, and M. Berkowski**

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

Recently, multiple examples of phosphates and vanadates with whitlockite related crystal structure (space group *R*3*c*) were fabricated on the basis of $Ca_3(VO_4)_2$ by substitution of a small fraction of Ca ions by alkali metal, transition metal or rare earth metal ions. Some of such compounds can be considered for application in different areas. $Nd:Ca_9La(VO_4)_7$ crystal may be a good candidate for self-frequency-doubling (SFD) laser crystal [1]. $Ca_3(VO_4)_2$ doped with $Tm^{3+}$ can be used as active medium in diode-pumped lasers [2]. $Ca_9La(VO_4)_7$ doped with $Eu^{3+}$ and $Mg^{2+}$is a candidate material for white light-emitting diodes using blue-light excitation [3].

$Ca_{10.5-x}Cu_x(VO_4)_7$ where $x = 0\ to\ 1$ polycrystalline samples were prepared by solid state reaction method using the stoichiometric proportion of copper oxide, vanadium oxide and calcium carbonate. The structure of samples were refined by Rietveld method; for $Ca_{10}Cu_{0.5}(VO_4)_7$, the refined unit cell parameters are $a$ = 10.7881(4) and $c$ = 37.9001(2). The Ca and Cu cations occupy five independent sites. Those located at sites termed as M1, M2, M3, M5 are coordinated with seven, eight, eight and six oxygen atoms, respectively. The M4 site is half occupied and is coordinated with three oxygen atoms. As expected, a partial replacement of Ca ions by smaller Cu ions causes anisotropic lattice contraction. The reduction for a is 0.36% and for c is 0.57%.

High temperature measurements were performed for $Ca_{9.5}Cu(VO_4)_7$. Heating started at 300 K, 323 K and sequentially every 50 K up to 923 K. By rising temperature, the lattice parameters of $Ca_{9.5}Cu(VO_4)_7$ increase about 0.1 Å for $a$ and 0.4 Å for $c$ in the range of 300 - 923 K that shows nearly isotropic behavior. Some nonlinearity is observed in $c(T)$ and $V(T)$ at about 773 K. Thermal expansion coefficient is determined for this sample as function of temperature.

**References**

[1] Zhuang, N. et al., *Journal of Alloys and Compounds*, *595*, 113-119, 2014.
[2] Ivleva, L. I. et al., *Journal of Crystal Growth*, *501*, 18-21, 2018.
[3] Dai, M. et al., *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *29*(17), 15052-15059, 2018.

# A-74

## STRUCTURAL ASPECT OF THE MAGNETIC PHASE TRANSITIONS IN TERNARY $R_2TGe_6$ (T = Ni, Cu; R = Nd, Tb, Ho and Er) COMPOUNDS

**Bogusław Penc[a], Stanisław Baran[a], Andreas Hoser[b], Andrzej Szytuła[a]**

*[a]M. Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków, Poland*
*[b]Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Hahn-Meitner Platz 1, D-14109 Berlin, Germany*

The magnetic properties and magnetic structures of the $R_2TGe_6$ compounds (T = Ni and Cu, R = Nd, Tb, Ho and Er) were studied by magnetometric and neutron diffraction measurements. All compounds have an orthorhombic crystal structure of the $Ce_2CuGe_6$-type and are antiferromagnetic with the Néel temperatures ranging from 6 K for $Er_2CuGe_6$ up to 42 K for $Tb_2NiGe_6$. Based on the neutron diffraction data the magnetic structures were determined for $R_2NiGe_6$ (R = Tb, Er) and $R_2CuGe_6$ (R = Ho, Er). In these compounds the magnetic moments localized on the rare earth element form a collinear commensurate magnetic structure. The magnetic unit cell is equal to the crystal one in $R_2NiGe_6$ (R = Tb, Er) while it is doubled along the a-axis (propagation vector $\mathbf{k} = (½, 0, 0)$) in $R_2CuGe_6$ (R = Ho and Er). The obtained magnetic structures are discussed on the basis of competition between the RKKY-type interactions and influence of Crystalline Electric Field (CEF).
Temperature dependence of the lattice parameters a, b and c and unit cell volume V clearly indicate magnetostriction effect at the onset of the magnetically ordered state. The value of those depend on the value of the magnetic moment, large for the heavy rare earth (R = Tb, Ho, Er) and smaller for light ones (R = Nd).

# A-75

## HIGH PRESSURE AND HIGH TEMPERATURE EXPERIMENT WITH GOLD AS A PRESSURE STANDARD

**Jolanta Darul, Paweł Piszora**

*Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*

The equation of state of gold is widely used as an X-ray pressure standard. Gold is chosen as a pressure calibrant because of its moderate compressibility, chemical inertness, and large X-ray scattering power. The determination of volume by powder X-ray diffraction is, however, severely affected by the presence of uniaxial stress in the sample at high pressures. If a crystal lattice deforms under uniaxial stress, the measured d-spacings deviate from the hydrostatic values, depending on the geometry of the X-ray diffraction experiment. The lattice strain is accumulated asymmetrically along the gold nanoparticles and an asymmetrical distribution of the applied pressure took place during compression. As a result of the above, below 12 GPa an orthorhombic distortion in Au nanoparticles was induced [1]. Compression at nonhydrostatic condition could generate plastic deformation also in large particles [2]. Under high pressure, uniaxial stress varies depending on the experiment, in particular on the pressure medium used. This variable could be the major reason for the discrepancy of the lattice parameter of gold measured at high pressure. The microscopic state of stress can be indicated by analyzing the change in FWHM of X-ray diffraction peaks.

The structural properties of Au at high pressure and at two temperatures, 300 K and 380 K, were studied in situ up to 13 GPa by X-ray powder diffraction at the MSPD-BL04 beamline of the ALBA Synchrotron Light Source using monochromatic radiation, at a wavelength $\lambda = 0.4246$ Å. High pressure (HP) and high pressure high temperature (HP/HT) experiments were carried out by using a membrane-type diamond anvil cell (DAC). A pair of 300 μm culet-size diamond anvils was used. Gaskets made from rhenium, pre-indented to a thickness of ~60 μm and then drilled to a diameter of ~140 μm, served as the sample chamber. A piece of polycrystalline gold with a purity of 999.9 and of about 30 μm in diameter was loaded into the sample chamber. The pressure transmitting medium was a polydimethyl-siloxane oil of the type 'Rhodorsil 47V1000' (VCR) which behaves hydrostatically up to 2.5 GPa and quasi-hydrostatically up to 10 GPa with a small maximum of nonhydrostaticity at about 6 GPa [3]. Heating was carried out by using a resistance-heating system, and the temperature was measured by a Pt90Rh10–Pt100 thermocouple, which was attached to the pavilion of the diamond. Analyses of all the patterns were carried out by means of the Rietveld refinement procedure implemented in the EXPGUI/GSAS software package.

For all patterns, the diffraction peak profile was fitted with pseudo-Voigt function. Anisotropic peak broadening mainly caused by lattice strain was observed with broadening of the diffraction peaks. Non-hydrostatic stresses create inhomogeneous strain in the crystal and thus broadening of the diffraction peaks from the sample. Based on the observed structural and microstructural properties of gold, some general comments will be made about the silicone oil as a pressure medium.

**Acknowledgments**: These experiments were performed at the MSPD-BL04 beamline at ALBA Synchrotron with the collaboration of ALBA staff.

**References**

[1] R. Mendoza-Cruz, P. Parajuli, H. J. Ojeda-Galván, A. G. Rodriguez, H. Navarro, J. J. Velazquez-Salazar, L. Bazan-Diaz, M. J. Yacaman *CrystEngComm*. **21** (2019) 3451.
[2] Y. Bao, B. Zhao, X. Tang, D. Hou, J. Cai, S. Tang, J. Liu, F. Wang and T. Cui, *Appl. Phys. Lett*. **107** (2015) 201909.
[3] S. Klotz, J. C. Chervin, P. Munsch, G. Le Marchand, *J. Phys. D: Appl. Phys*. **42** (2009) 075413.

# A-76

## EFFECT OF DOPING ON DIELECTRIC PROPERTIES OF M-TYPE HEXAFERRITES

**Andrzej Hilczer[1], Katarzyna Pasińska[2], Ewa Markiewicz[1], Zbigniew Trybuła[1] and Adam Pietraszko[2]**

[1]*Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań, Poland*
[2]*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland*

Recently renewed great interest in application of dielectric properties of hexagonal ferrites is related to their highly complex crystal structure and morphology. It is true even for M-type hexaferrites of the simplest crystallographic motif (Fig. 1) with a *SRS*R** sequence of *S* spinel blocks $(Fe_6O_8)^{2+}$ and *R* blocks $(AFe_6O_{11})^{2-}$ stacked along the hexagonal *c*-axis [1]. Recently, a specific feature has been found in trigonal bipyramid (TBP) in which the Fe2 ferric ions are shifted up and down along the *c*-axis from the equatorial plane *m* resulting in an electrical Fe2-O1 dipole [2].

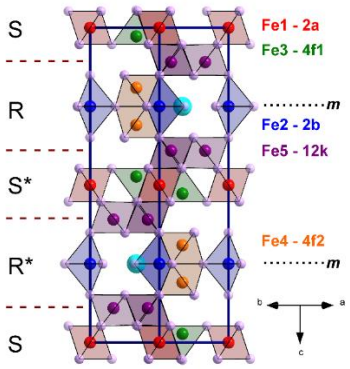



Fig. 1. Block structure of M-hexaferrites

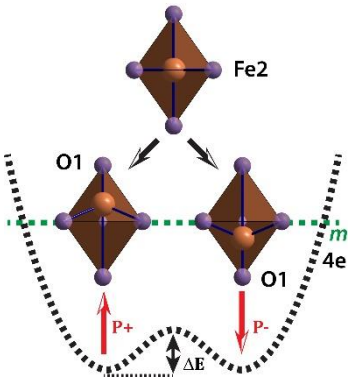



Fig. 2. Electrical dipole Fe2-O1 in TBP

The intrinsic Fe2-O1 electrical dipoles in the TBP can interact electrically and four various scenarios may be expected in the M-hexaferrite system.

i) M-type hexaferrites may exhibit superparaelectric behavior when the interactions between the Fe2-O1 dipoles on cooling became strong but quantum fluctuations do not allow the long-range (FE) ordering to appear one observe superparaelectric behavior in $\varepsilon'(T)$ in a ferromagnetic material. The effect has been reported for SrM, BaM and SrBaM hexaferrites [2-4].
ii) A substitution of ferric ions in M-hexaferrites with foreign ions of ionic radius different than that of $Fe^{3+}$ leads to a change in local crystal field, which coupled to acoustic phonons can change the value of the intrinsic Fe2-O1 dipoles. When the modified dipoles are weakly correlated one may observe a Debye-type relaxation in an external electric field. The relaxation has been reported by us in $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Sc_xO_{19}$ [5].
iii) A substitution of ferric ions in M-hexaferrites with foreign ions of ionic radius different than that of $Fe^{3+}$ leads to a change in local crystal field, which coupled to

acoustic phonons can change the value of the intrinsic Fe2-O1 dipoles. When the long-range correlations between modified dipoles in TBPs are weak but there are strong short-range interactions one may expect dipolar glass-like behavior at low temperatures [6].

iv) As the fourth scenario we expect substitution-induced FE state, which has not been realized in hexaferrites in a direct form. One can however, induce a magneto-electric multiferroic state of spin-origin in M-hexaferrites [7-9].

**References**

[1] X. Obradors, X. Solans, A. Collomb, D. Samaras, J. Rodriguez, M. Pernet. M. Font-Altaba, *J. Solid State Chem*. **72** (1988) 218.
[2] H.B. Cao, Z.Y. Zhao, M. Lee, E.S. Choi, M.A. McGuire, B.C. Sales, H.D. Zhou, J.-Q. Yan, D.G. Mandrus, *APL Mater.* **3** (2015) 062512.
[3] S-P. Shen, Y-S. Chai, J-Z, Cong, P-J. Sun, J. Lu, L-Q. Yan, S-G. Wang, Y. Sun, *Phys. Rev. B* **90** (2014) 180404(R).
[4] P.S. Wang, H.J. Xiang, *Phys. Rev. X* 4 (2014) 011035.
[5] A. Hilczer, K. Pasińska, E. Markiewicz, A. Pietraszko, B. Andrzejewski, *Ferroelectrics* **534** (2018) 129.
[6] A. Hilczer, Sz. Łoś, Z. Trybuła, K. Pasińska, A. Pietraszko, *Appl. Phys. Lett.* **112** (2018) 102903.
[7] Y. Tokunaga, Y. Kaneko, D. Okuyama, S. Ishiwata, T. Arima, S. Wakimoto, K. Kakurai, Y. Taguchi, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010) 257201.
[8] T. Kimura, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **3** (2012) 93.
[9] Y. Tokura, S. Seki, N. Nagaosa, *Rep. Prog. Phys*. **77** (2014) 076501.

# A-77

## NEW APPROACH TO SYNTHESIS OF NANOPARTICLES VIA SINGLE PRECURSOR METHOD

**Marcin Świątkowski, Rafał Kruszyński**

*Institute of General and Ecological Chemistry, Lodz University of Technology, Zeromskiego 116, 90-924 Lodz*

Thermal conversion of coordination compounds is a simple and effective method allowing fabrication of nanoparticles of binary metal compounds as well as governing of their size and morphology [1-3]. The control of the nanoparticles habit is possible via two methodologies. The first of them is based on an intentional modification of a precursor structure [4] and the second one on an adjustment of a conversion process parameters. The second approach includes i.a. alteration of maximum temperature [5], heating rate [6], atmosphere composition [7], annealing time [8], or etching time [9].

Moreover, the single precursor method can be performed with employment of a dispersing agents, among which the most used is oleic acid [10-12]. In this strategy, a solid sample of a coordination precursor is suspended in dispersing agent and heated at established temperature (typically 220-280 ºC) for established time (most often 1-2 h). Then, small amount of toluene and large excess of methanol (or ethanol) are added to reaction mixture and formed nanoparticles are separated by centrifugation. Although the application of dispersing agent allows fabrication of nanoparticles with different habit (in comparison to those produced via direct conversion), this method requires usage of organic solvents in additional process stage, what makes it more laborious and not environmentally friendly.

The current work presents new approach to production of nanoparticles via single precursor method with use of oleic acid. The main modification concerns the last stage of the synthesis, in which formed nanoparticles are purified from oleic acid via its thermal decomposition, instead of use of organic solvents. Application of structurally different coordination compounds (synthesized from zinc carboxylates and hexamethylenetetraamine) in the modified single precursor method leads to fabrication of well-shaped nanowires and nanorods of zinc oxide (Figure 1). The dimensions (length and diameter) of these nanoparticles are in direct relationship with precursor structure.

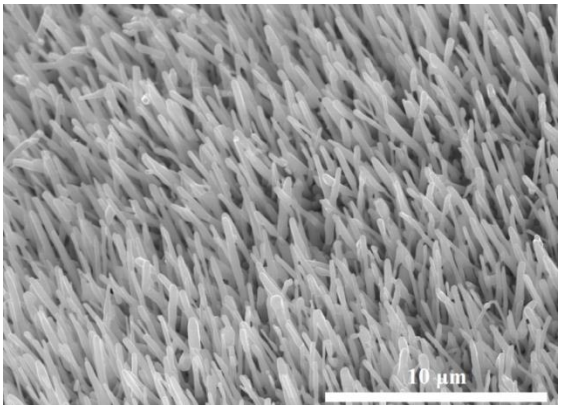



Fig. 1. Nanoparticles of zinc oxide produced via modified single precursor method.

# A-77

**References**
[1] S. Shit, A. Layek, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **27** (2016) 3435.
[2] M.J.S. Fard, P. Hayati, A. Firoozadeh, J. Janczak, *Ultrason. Sonochem.*, **35** (2017) 286
[3] M. Swiatkowski, R. Kruszynski, *Polyhedron*, **135** (2017) 265.
[4] M. Swiatkowski, R. Kruszynski, *Appl. Organomet. Chem.*, **33** (2019) e4812.
[5] M. Payehghadr, V. Safarifard, M. Ramazani, A. Morsali, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **22** (2012) 543.
[6] R. Kruszynski, M. Swiatkowski, *J. Saudi Chem. Soc.*, **22** (2018) 816.
[7] D. Jing, D. Chen, G. Fan, Q. Zhang, J. Xu, S. Gou, H. Li, F. Nie, *Cryst. Growth Des.*, **16** (2016) 6849.
[8] A. Samodi, A. Rashidi, K. Marjani, S. Ketabi, *Mater. Lett.*, **109** (2013) 269.
[9] A. Alshanableh, C.C. Yap, S.T. Tan, H.B. Lee, C.H. Tan, R.T. Ginting, M.H.H. Jumali, *Mater. Lett.*, **165** (2016) 75.
[10] F. Marandi, L. Hashemi, A. Morsali, H. Krautscheid, *Ultrason. Sonochem.*, **32** (2016) 86.
[11] M. Payehghadr, A. Moasali, *J. Struct. Chem.*, **54** (2013) 787.
[12] Z.R. Ranjbar, A. Morsali, P. Retailleau, *Inorg Chim. Acta*, **376** (2011) 486.

# A-78

## INNOWACYJNE NANOCZĄSTKI TLENKU CYNKU DO CELOWANEJ TERAPII NOWOTWORÓW

**Aleksandra Grabarz, Marcin Świątkowski, Rafał Kruszyński**

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

Powstawanie choroby nowotworowej polega na przemianie zdrowych komórek w komórki złośliwe i jest uwarunkowane zmianami genów, których produkty (białka) uczestniczą w regulacji procesów wzrostu komórkowego [1]. Ważnym czynnikiem w walce z chorobami nowotworowymi jest wprowadzanie leków do organizmu w sposób ukierunkowany. Jednym z obiecujących rozwiązań jest zastosowanie do tego celu nanocząstek. Liczne badania kliniczne wykazały, że odpowiednio zsyntezowane nanocząstki są w stanie lokalizować komórki nowotworowe w ciele człowieka, a następnie wprowadzać do nich lek, który niszczy komórki nowotworowe nie uszkadzając przy tym zdrowych komórek [2]. W wielu przypadkach same nanocząstki potrafią wywołać apoptozę komórek rakowych [3, 4].

Nanomateriały na bazie nieorganicznych związków cynku, zwłaszcza tlenku cynku są szeroko stosowane w wielu dziedzinach nauki i przemysłu. Wykorzystywane są miedzy innymi jako półprzewodniki w fotodetektorach promieniowania UV, diody elektroluminescencyjne i tranzystory, pigmenty w farbach, filtry UV w produktach do ochrony przeciwsłonecznej, środki przeciwbakteryjne w lekach dermatologicznych, a także w różnych innowacyjnych urządzeniach np. biosensorach enzymatycznych [5-7]. W ostatnich latach nanocząstki tlenku cynku stały się również przedmiotem coraz szerszych badań nad ich zastosowaniem w terapiach nowotworowych [8-10].

W ramach przeprowadzonych badań wytworzono nanocząstki tlenku cynku, które z powodzeniem mogą zostać wykorzystane jako leki przeciwnowotworowe. Do syntezy nanocząstek zastosowano metodę pojedynczego prekursora i związki koordynacyjne jako substraty. Związki te zostały zaprojektowane i zsyntezowane metodą samoskładania cząsteczkowego z wykorzystaniem następujących bloków budulcowych: anionów mleczanowych, kationów cynku i ligandów N-donorowych (2,2'-bipirydyny i 1,10-fenantroliny). Wytworzone prekursory zostały scharakteryzowane metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Na podstawie analizy termicznej zaprojektowano proces kontrolowanego rozkładu termicznego prekursorów koordynacyjnych, na drodze którego wytworzono nanocząstki tlenku cynku różniące się pokrojem w zależności od zastosowanego prekursora.

**Literatura**

[1] A. Jelińska, J. Pałka, M. Zając, *Chemia medyczna. Cele leków, substancje czynne, biologia chemiczna*, MedPharm Polska (2012).
[2] K.T. Nguyen, *J. Nanomed. Nanotechnol.*, **2** (2011).
[3] L. Qian, W. Su, Y. Wang, M. Dang, W. Zhang, C. Wang, *Artif. Cells, Nanomed., Biotechnol.*, **47** (2019) 1173.
[4] M. Ersoz, A. Erdemir, D.Duranoglu, D. Uzunoglu, T. Arasoglu, S. Derman, B. Mansuroglu, *Artif. Cells, Nanomed., Biotechnol.*, **47** (2019) 319.
[5] A. Moezzi, A.M. McDonagh, M.B. Cortie, *Chem. Eng. J.* **185–186** (2012) 1.
[6] Z.L. Wang, *J. Phys. Condens. Matter*, **16** (2004) R829.

[7] Z. Kang, Y. Gu, X. Yan, Z. Bai, Y. Liu, S. Liu, X. Zhang, Z. Zhang, X. Zhang, Y. Zhang, *Biosens. Bioelectron.*, **64** (2015) 499.
[8] J. W. Rasmussen, M. Ezequiel, L. Panagiota, D. G. Wingett, *Expert Opin. Drug Delivery*, **7** (2010) 1063.
[9] A. Mohd Javed, A. Maqusood, K. Sudhir, K. MA Majeed, A. Javed, S.A. Alrokayan, *Int. J. Nanomed.*, **7** (2012) 845.
[10] M. K. Pawan, M. Harshita, A. Ekielski, S. Talegaonkar, V. Bhuvaneshwar, *Drug Discovery Today*, **22** (2017) 1825.

# A-79

## SHAPE AND MORPHOLOGY OF ZnO NANOCRYSTALS

**W. Paszkowicz[1]*, K. Fronc[1], T. Wojciechowski[2], and T. Wojtowicz[2]**

*[1]Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Aleja Lotnikow 32/46, PL-02668 Warsaw, Poland*
*[2]International Research Centre MagTop, Aleja Lotnikow 32/46, PL- 02668 Warsaw, Poland*
*[*]presenting author, e-mail: paszk@ifpan.edu.pl*

The ZnO and other chemically/structurally related nanoparticles can adopt forms of diverse complexity. The variety of the reported shapes and morphologies is quite large, they depend on both, the synthesis technology and its parameters. Some technologies produce simple-shape crystals such as spheres, cubes and other simple polyhedra, discs and rods. Using a specific technology may lead to nanocrystal forms of high geometrical, morphological and compositional complexity.

The nanocrystal forms are typically classified based on their external shape (cylinders, rings, nails, necklaces, ribbons, boxes, capsules, belts, pyramids, snowflowers, springs, helices), space objects (stars), plants (flowers, dendrites, forests), and animals (hedgehogs, multipods, corals, drones). Generally, the nanocrystals can be porous or hollow, single phase or polyphase, may have uniform or non-uniform composition. The smallest ones belong to the subnanoworld, whereas the upper size limit is not strictly defined (a possible upper limit is quoted as 1 micrometer in at least one dimension). Nanocrystals are ordered or disordered, they may grow as organized or self-organized objects. They may appear as separate crystals, as nano-objects deposited on substrates or as inclusions within bulk crystal volume. Complex-form nanocrystals may be organized hierarchically.

The ZnO nanocrystals architecture involves shapes such as arrays, superlattices, complexes, nanoclusters, bunches, nanoinclusions, core-shell structures etc. A large free surface is one of known shape-dependent properties leading to opportunity for using the given material as catalyst. The extension of existing nanocrystal shape classification schemes if expected to be useful in further work on design and understanding of ZnO-based nanomaterials.

# A-80

# FOTOPRZEŁĄCZALNE DIMERY MEZOGENICZNE ZAWIERAJĄCE UGRUPOWANIE STEROIDOWE. MODEL SILNIE WYGIĘTYCH MOLEKUŁ VERSUS MODEL INTERKALOWANY

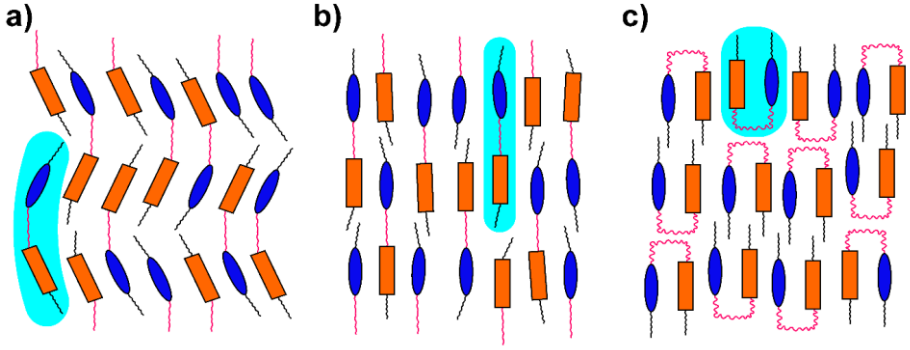
**Anna Zep, Rafał R. Siciński**

*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-089 Warszawa*

Związki ciekłokrystaliczne łączące właściwości dwóch stanów materii - anizotropię ciała stałego i płynność cieczy, stały się intensywnie badaną grupą materiałów. Dzięki podatności struktury fazy ciekłokrystalicznej na działanie pola magnetycznego lub elektrycznego, znalazły zastosowanie w nowoczesnych technologiach, m.in w wyświetlaczach, modulatorach światła czy czujnikach [1].

Prezentowane wyniki dotyczą badań strukturalnych i spektroskopowych serii niesymetrycznych dimerów mezogenicznych zbudowanych z jednostek: azobenzenowej oraz cholesterolowej, zawierających różną ilość atomów węgla w łańcuchu terminalnym przy jednostce aromatycznej. Obecność foto-aktywnej jednostki azobenzenowej w cząsteczkach badanych dimerów pozwala na manipulowanie strukturą fazy ciekłokrystalicznej przy użyciu światła. Badane związki wykazują trzy typy samoorganizacji molekuł w stanie ciekłokrystalicznym: fazę nematyczną chiralną (N*), fazę nematyczną typu twist-bend ($N_{tb}$) oraz fazę smektyczną A (SmA).

Dla większości materiałów ciekłokrystalicznych możliwe było uzyskanie próbek monokrystalicznych, odpowiednich do określenia ich struktury krystalicznej metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Otrzymane struktury krystaliczne oraz przeprowadzone obliczenia pozwoliły na wnikliwą analizę struktury i ułożenia cząsteczek w fazie ciekłokrystalicznej. Wykazaliśmy, że oprócz modelu struktury interkalowanej należy również zwrócić szczególną uwagę na model warstw smektycznych zbudowanych z molekuł o silnie wygiętym kształcie. [2]




Rys. 1. Schematy możliwych organizacji niesymetrycznych dimerów mezogenicznych (a) interkalowana faza $SmC_A$ złożona z dimerów o niesymetrycznych łącznikach (b) interkalowana faza SmA, gdzie cząsteczki są całkowicie rozprostowane (c) faza SmA złożona ze zgiętych cząsteczek.

**Literatura**

[1] J. A. Castellano, 'Liquid Gold: The Story of Liquid Crystal Displays and the Creation of an Industry', World Scientific Publishing 2005.

[2] A. Zep, K. Pruszkowska, Ł. Dobrzycki, K. Sektas, P. Szałański, P. H. Marek, M. K. Cyrański, R. R. Sicinski, *CrystEngComm*, 21 (2019) 779–2789

# A-81

# ANALIZA STRUKTURALNA I KRYSTALOCHEMICZNA KRYSZTAŁÓW SZEREGU TRYFYLIT-FERRISICKLERYT-HETEROSYT POCHODZĄCYCH Z PEGMATYTÓW GRANITOWYCH POLSKI

**Sylwia Zelek-Pogudz[1], Adam Włodek[1], Katarzyna Stadnicka[2], 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. Gronostajowa 2, 30 - 387 Kraków*

Tryfylit $LiFe^{2+}PO_4$ tworzy serię roztworów stałych z lithiofilitem $LiMn^{2+}PO_4$. Minerały te występują w pegmatytach granitowych typu LCT wzbogaconych w minerały fosforanowe. Zarówno trifylit jak i lithiofilit są fazami pierwotnymi i na ogół są związane z bogatymi w mangan granatami lub innymi pierwotnymi fosforanami np. z grupy graftonitu lub sarkopsydu. Ze względu na topotaktyczne utlenianie lithiofilit i trifylit może przekształcić się w sickleryt $Li_{1-x}Mn^{2+}_{1-x}Fe^{3+}_{x}PO_4$ i ferrisickleryt $Li_{1-x}Fe^{3+}_{x}Fe^{2+}_{1-x}PO_4$ i występować obok faz wolnych od Li: heterozyt $Fe^{3+}PO_4$ i purpuryt $Mn^{3+}PO_4$. W Sudetach tryfylit i lithiofyllt znaleziono w pegmatytach granitowych w Lutomii, Michałkowej i Piławie Górnej

W niniejszej pracy przedstawiono dane krystaliczno-chemiczne (Tabela 1) i strukturalne (Tabela 2) uzyskane dla naturalnych kryształów tryfylitu, ferrisicklerytu i heterosytu z pegmatytu granitowego w Lutomii.

Tabela 1. Skład chemiczny badanych kryształów fosforanów z pegmatytu Lutomia

| | Trp (n = 18) | Fsk (n = 5) | Het (n = 8) |
|---|---|---|---|
| $Li_2O$* | 9.22 | 2.14 | 1.76 |
| $Na_2O$ | 0.00 | 0.00 | 0.02 |
| MgO | 2.82 | 2.33 | 2.45 |
| $SiO_2$ | 1.50 | 0.04 | 0.04 |
| $P_2O_5$ | 43.14 | 47.58 | 47.08 |
| CaO | 0.00 | 0.09 | 0.15 |
| MnO | 10.46 | 4.97 | 3.02 |
| $Mn_2O_3$ | 0.00 | 9.73 | 11.77 |
| FeO | 29.62 | 0.00 | 0.00 |
| $Fe_2O_3$ | 3.26 | 33.07 | 33.75 |
| ZnO | 0.00 | 0.06 | 0.00 |
| Σ | 100.01 | 100.00 | 100.03 |
| | *apfu* (P + Si = 1.00) | | |
| $Li^+$* | 0.96 | 0.19 | 0.16 |
| $Na^+$ | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $Mg^{2+}$ | 0.11 | 0.09 | 0.09 |
| $Si^{4+}$ | 0.04 | 0.00 | 0.00 |
| $P^{5+}$ | 0.96 | 1.00 | 1.00 |
| $Ca^{2+}$ | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $Mn^{2+}$ | 0.23 | 0.10 | 0.06 |
| $Mn^{3+}$ | 0.00 | 0.18 | 0.22 |
| $Fe^{2+}$ | 0.65 | 0.00 | 0.00 |
| $Fe^{3+}$ | 0.06 | 0.62 | 0.64 |
| $Zn^{2+}$ | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $Li^+$** | 0.97 | 0.27 | 0.17 |

* Zawartość $Li^+$ obliczona na podstawie analizy EPMA,
** zawartość $Li^+$ wyznaczona na podstawie przeprowadzonych udokładnień struktur

# A-81

Tabela 2. Dane krystalograficzne i parametry udokładnień dla kryształów fosforanów z pegmatytu Lutomia

| Skład chemiczny | $Fe_{0.922}Li_{0.970}PO_4$ | $Fe_{0.912}Li_{0.268}PO_4$ | $Fe_{0.920}Li_{0.166}PO_4$ |
|---|---|---|---|
| Układ krystalograficzny | | rombowy | |
| Grupa przestrzenna | | P n m a (no. 62) | |
| Parametry komórki elementarnej (Å) | 10.3430(8); 6.0170(10); 4.7000(13) | 10.0103(7); 5.9086(3); 4.8005(3) | 9.9339(3); 5.8892(2); 4.7932(13) |
| V ( $Å^3$) | 292.499 | 283.935 | 280.415 |
| **Parametry udokładnienia** | | | |
| R1/ wR2 / S for $F^2 > 2\sigma(F^2)$ | 2.10/3.10/1.86 | 2.11/2.55/1.59 | 2.24/2.88/1.89 |
| R1 / wR2 ($F^2$) / S (dla wszystkich refleksów) | 2.34/3.14/1.81 | 2.83/2.62/1.50 | 2.87/2.91/1.80 |

**Podziękowania:** Prowadzone badania uzyskały wsparcie finansowe Narodowego Centrum Nauki (NCN) grant 2015/17 / N / ST10 / 02666.

# A-82

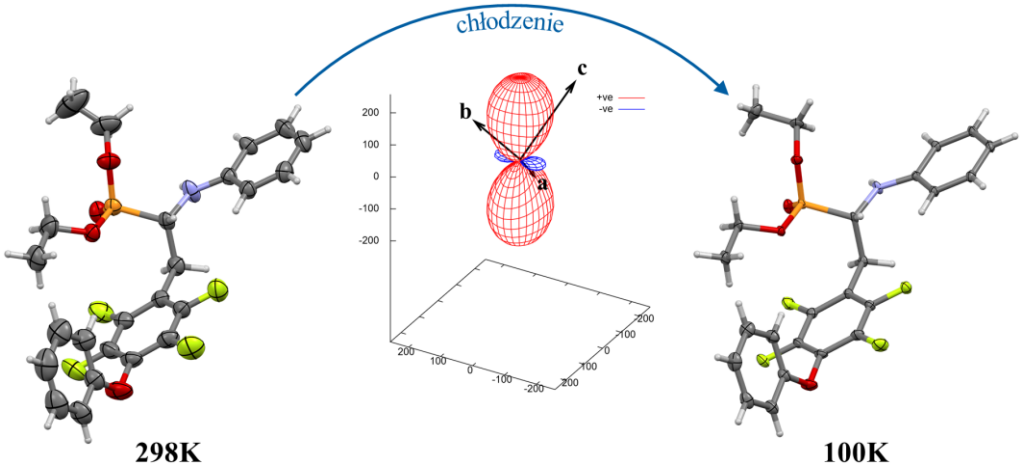
# BADANIE WPŁYWU HETEROATOMU I PODSTAWIENIA PIERŚCIENIA BENZENOWEGO NA WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNE FLUOROWANYCH FOSFONIANOWYCH ANALOGÓW FENYLOALANINY

**Jakub Mrzygłód, Agnieszka Janiak**

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*

Metodami dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokryształach zbadano serię nowych fluorowanych analogów fenyloalaniny, które różnią się heteroatomem (O lub S) oraz podstawieniem pierścienia benzenowego. Kryształy tych związków wykazują niezwykłe właściwości termiczne, mianowicie wykazują ponadprzeciętną rozszerzalność termiczną, która w literaturze określana jest jako kolosalna [1]. Badania temperaturowe na monokryształach pokazały, że rozszerzalność termiczna ma charakter anizotropowy, a najwyższe wartości współczynników rozszerzalności termicznej występują wzdłuż osi rozszerzalności cieplnej X3. Obliczone wartości liniowych współczynników rozszerzalności termicznej ($\alpha$) w badanej serii mieszczą się w zakresie od 138 $MK^{-1}$ do 405 $MK^{-1}$, natomiast odpowiadające im objętościowe współczynniki rozszerzalności cieplnej ($\alpha_V$) przyjmują wartości z zakresu 195 - 332 $MK^{-1}$.

Badania wpływu heteroatomu i podstawienia pierścienia benzenowego na właściwości termiczne kryształów serii pochodnych fenyloalaniny wykazały, że zmiana atomu tlenu na atom siarki w szkielecie cząsteczki prowadzi do wzmocnienia efektu termicznego ($\alpha_{X3_O}$= 258±4 $MK^{-1}$ i $\alpha_{X3_S}$= 405±31 $MK^{-1}$), natomiast obecność podstawnika w pozycji *para* pierścienia benzenowego tłumi ten efekt ($\alpha_{X3_H}$ =405±31 $MK^{-1}$, $\alpha_{X3_CH3}$ =138±7 $MK^{-1}$). Badane związki zsyntezowane zostały na Wydziale Chemii UAM, w grupie badawczej prof. UAM dr hab. Donaty Pluskoty-Karwatki.




Rys 1. Struktury molekularne jednego z badanych związków określone w temperaturach 298 i 100K wraz z elipsoidami drgań termicznych przedstawionymi z prawdopodobieństwem 30%. Przedstawiona w środku indykatrysa rozszerzalności termicznej wizualizuje anizotropowość efektu cieplnego.

**Literatura**

[1] R. S. Krishnan, R. Srinivasan, S. Devanarayanan, Thermal Expansion of Crystal, Pergamon, 1979.

# A-83

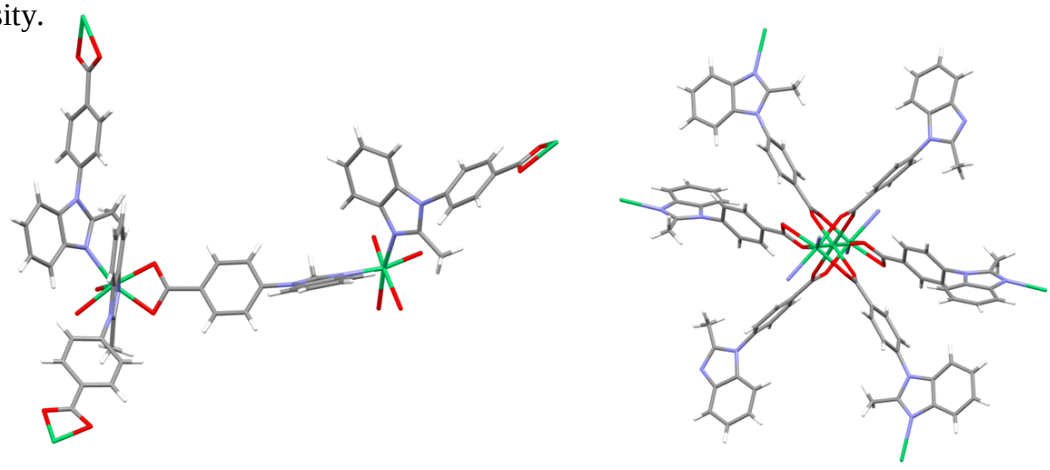
## SUPRAMOLECULAR ARCHITECTURE OF MONO- AND TRI-NUCLEAR Ni(II) METAL-ORGANIC FRAMEWORKS BASED ON A BENZIMIDAZOLE DERIVATIVE

**Aizhamal Subanbekova[1], Akmal Kosimov[1], Vincent J. Smith[2], Agnieszka Janiak[1]**

*[1]Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Uniwersytetu Poznanskiego Street, Poznan, Poland,*
*[2]Department of Chemistry, Rhodes University, Grahamstown 6140, South Africa*

Metal–organic frameworks (MOFs) are a class of compounds consisting of metal ions or metal ion clusters coordinated to organic ligands forming one-, two-, or three-dimensional structures. They are a subclass of coordination polymers, with the special feature that they are often porous. These compounds have the potential for practical use in a wide range of areas, such as catalysis, sensing, storage, transportation and separation of gases, nonlinear optics, energy storage, and many others [1].

The aim of our research is the synthesis of MOFs based on 2-methylbenzimidaol-1-phenylcarboxylic acid by applying solvothermal crystallization techniques. The solid-state (crystalline) products are then characterized using X-ray diffraction methods. Our research group succeeded in obtaining two novel Ni-based MOFs, that are formed using different nickel(II) salts. Single-crystal analysis shows that both newly synthesized MOFs possess 3D polymeric structures, however; they differ in the number of metal ion centers. Application of $NiCl_2$ and the benzimidazole-derivative ligand leads to the formation of a mono-nuclear Ni-based MOF, while using $Ni(NO_3)_2$ results in a tri-nuclear MOF with nickel atoms aligned in one row. In the crystals of both MOFs, there are a set of channels running along three directions, which are occupied by solvent molecules. The solvent accessible volume for these crystals range from 9 to 27% of the unit cell volume. Therefore, we can expect that removing the solvent molecules from the crystals can lead to a material with moderately high porosity.



a) b)

Fig. 1. Crystal structure of (a) mono-nuclear Ni(II) MOF and (b) a tri-nuclear Ni(II) MOF.

**References**

[1] Gong, Y.; Wang, J.; Wei, Z.; Zhang, P.; Li, H.; Wang, Y. *ChemSusChem* **2014**, 7 (8), 2303–2309.

# A-84

## ŻALE STAREGO KRYSTALOGRAFA

**Paweł E. Tomaszewski**

*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, Wrocław*

Dzięki ogromnemu wysiłkowi wielu ludzi krystalografia trafiła pod strzechy – czy można się z tego cieszyć? Czy nie jest to ze szkodą na nauki?

Jestem świadkiem ogromnego rozwoju, wręcz eksplozji, krystalografii; byłem przy narodzinach pierwszego polskiego dyfraktometru czterokołowego KM 4, obserwowałem rozwój informatyki i programów komputerowych.

Wzory znane z fizyki i krystalografii włączone zostały do wewnętrznych struktur różnego rodzaju oprogramowania „technicznego" – głównie dyfraktometrów proszkowych. Mamy więc „samograje", które nie tylko nie wymagają jakiejkolwiek wiedzy krystalograficznej (wystarczy nacisnąć odpowiedni guzik/klawisz), ale są wręcz utajnione przez producentów (oprogramowanie nie jest dostępne) i tak na prawdę nie wiadomo co i jak jest liczone.

Pamiętam, że marzeniem twórców KUMY było zrobienie automatycznego („durakoodpornego"!) przyrządu, który w 10 minut „zrobi" strukturę monokryształu. I to się udało – dla prostych struktur (ale czy wszystkie zostały już zbadane?) wystarczy „kliknąć" i… mamy gotowy wynik. Czy to nie zaprowadziło nas na manowce? Czy można wierzyć w wyniki prac zrobionych przez właścicieli takich dyfraktometrów? Czy nadal potrzebni są krystalografowie? Pomijam tu krystalografów „z powołania" zajmujących się „czystą" krystalografią i skomplikowanymi zagadnieniami budowy materii – ci są nadal potrzebni. Ale cały zastęp zwykłych „użytkowników", materiałoznawców?

Nadal okazuje się, że wiedza krystalograficzna, czy w ogóle badania struktury, nie są potrzebne wielu badaczom, nawet jeśli są to prace wykonane przez automaty. Często jest to wynik zupełnego braku wyczucia potrzeby znajomości struktury badanego kryształu! A badania prowadzone są bez jakiegokolwiek odniesienia do struktury wewnętrznej kryształu. Pokazała to niedawna praca doktorska o przemianach fazowych wykonana bez użycia badań krystalograficznych, bez jakiekolwiek weryfikacji, czy badane próbki są tymi, jakimi mają być. I z własną terminologią krystalograficzną. Czy taka ma być przyszłość? Smutne to, czy nieuniknione?

Inny problem. Kiedyś twórcy baz naukowych dbali o jakość danych wprowadzanych do baz krystalograficznych. Dziś ich następcy liczą tylko na ilość danych. Np. w bazie proszkowej coraz częściej można spotkać dane pochodzące od… innych kryształów i to bez jakiegokolwiek wyjaśnienia źródła tych danych. Zwykły użytkownik bazy nawet nie zauważy, że został po prostu oszukany.

Osobnym problemem są publikacje z kilku uniwersytetów indyjskich. Tam można znaleźć błędy, o których nie śniło się w najczarniejszych snach. Nawet pewien profesor fizyki wyjaśnił mi, że kosinus („cos") to jest to samo co kotangens (w wersji angielskiej zapisywany jako „cot"), a wynik obliczenia wielkości krystalitów może być podany z 8 miejscami… po przecinku. Zresztą nawet nie jest potrzebny eksperyment dyfrakcyjny, wystarczy zeskanować jakiś dyfraktogram z cudzej publikacji…

Czy to nieunikniony upadek krystalografii i etosu badacza? Czy krystalografia jest jeszcze potrzebna? Co robić? Zapraszam do dyskusji!

# PLAKATY – SESJA B
## POSTERS – SESSION B

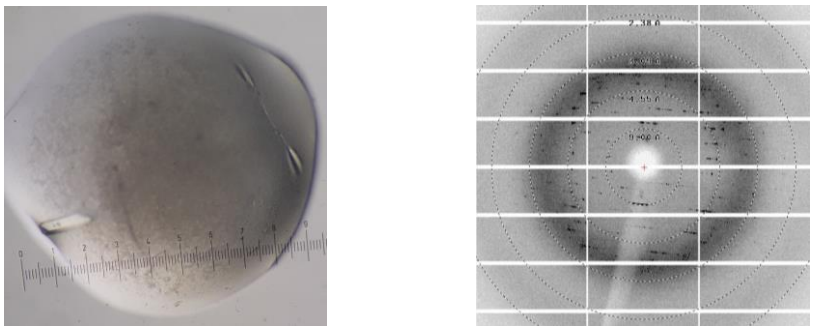
# B-1

## OPTYMALIZACJA WARUNKÓW KRYSTALIZACJI ŚRODKOWEGO FRAGMENTU LUDZKIEJ TROPOMIOZYNY Tpm1.1

**Anna Kozakiewicz[1], Marta Kaczmarek[2], Paulina Borysiuk[1], Tadeusz Muziol[1], Andrzej Wojtczak[1], Małgorzata Kęsik-Brodacka[3], Joanna Moraczewska[2]**

*[1]Wydział Chemii UMK, Gagarina 7, 87-100 Toruń.*
*[2]Wydział Nauk Przyrodniczych UKW, M.K. Ogińskiego 16, 85-092 Bydgoszcz*
*[3]Instytut Biotechnologii i Antybiotyków, Starościńska 5, 02-516 Warszawa.*

Tropomiozyna (Tpm) to białko fibrylarne utworzone z dwóch superhelikalnie zwiniętych polipeptydowych łańcuchów. Wraz z troponiną, Tpm wiąże się wzdłuż filamentowej aktyny i reguluje skurcz komórek mięśniowych. Punktowa mutacja V95A w genie kodującym mięśniową izoformę Tpm1.1 prowadzi do rozwoju kardiomiopatii przerostowej, która objawia się nadmierną kurczliwością mięśnia sercowego [1,2]. Strukturalne uwarunkowania hyperaktywacji skurczu związane z podstawienie Val95 przez Ala nie są znane. Celem zbadania zmian strukturalnych w Tpm1.1 wywołanych przez to podstawienie, sklonowano środkowy fragment Tpm1.1 obejmujący reszty 64-154 sfuzjowany z sekwencją His-tag, do którego wprowadzono podstawienie V95A metodą ukierunkowanej mutagenezy. Tpm1.1$_{64\text{-}154}$V95A poddano ekspresji w szczepie *E. coli* BL21 i oczyszczono metodą chromatografii powinowactwa.



Rys. 1. Kryształ TpmV95A 150 mM $CaCl_2$, 100mM AcNa pH=4.6, 26% PEG 400.

Celem określenia wstępnych warunków krystalizacji Tpm1.1$_{64\text{-}154}$V95A, wykorzystano komercyjne zestawy do krystalizacji: Jena Bioscience Classic 1-10 oraz Hampton Research 1 i 2 (około 300 warunków). Krystalizację prowadzono metodą siedzącej kropli. Do optymalizacji wybrano warunki B2 z zestawu JBSC1 (30% PEG400, 100mM $CH_3COONa$ pH=4.6, 100mM $CaCl_2$). Przeprowadzono optymalizację warunków krystalizacji stosując zagęszczoną siatkę punktów w przestrzeni wielu zmiennych. Dla najlepszych otrzymanych monokryształów zostały wykonane eksperymenty z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego (BESSY II, Helmholtz-Zentrum Berlin). Uzyskano natywne dane do rozdzielczości 2.5 Å. Udało się wyznaczyć parametry komórki elementarnej (46.682Å, 46.682Å, 214.598 Å, 90º, 90º, 120º) oraz podjęto próby rozwiązania problemu fazowego metodą MR.

# B-1

**Podziękowania:**
Praca została sfinansowana przez Narodowe Centrum Nauki, grant numer 2014/15/B/NZ1/01017.
Dane dyfrakcyjne zostały zebrane na linii synchrotronowej BL14.2 (synchrotron BESSY II) zarządzanej przez Helmholtz-Zentrum Berlin [3]. Chcielibyśmy szczególnie podziękować za pomoc i wsparcie podczas przeprowadzania eksperymentów Dr. Christiana Feiler.

**Literatura**

[1] C. Redwood, P. Robinson *J. Muscle Res. Cell Motil.,* **34** (2013) 285.
[2] Śliwinska M., Robaszkiewicz K., Czajkowska M., Zheng W., Moraczewska J. *Biochim. Biophys. Acta* **1866** (2018) 558.
[3] U. Mueller, R. Förster, M. Hellmig, F. U. Huschmann, A. Kastner, P. Malecki, S. Pühringer, M. Röwer, K. Sparta, M. Steffien, M. Ühlein, P. Wilk, M. S. Weiss, *Eur. Phys. J. Plus,* **130** (2015) 141.

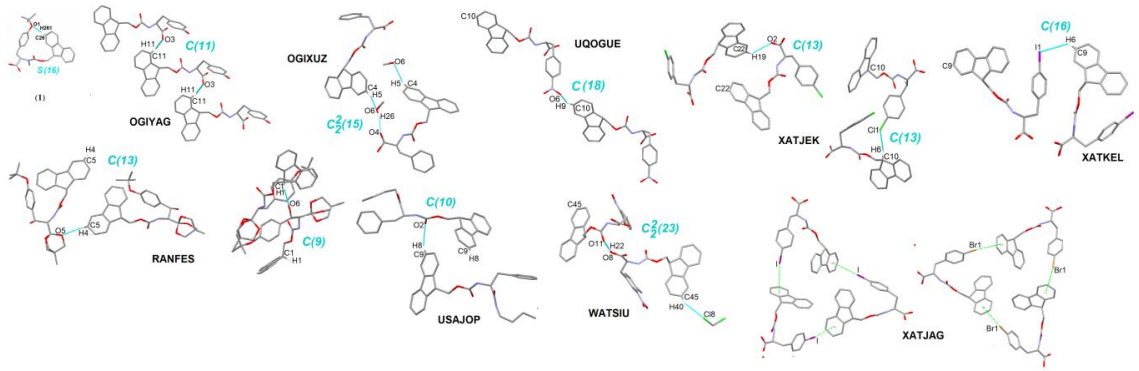
# B-2

# FMOC AS A BIOLOGICALLY IMPORTANT SUPRAMOLECULAR SYNTHON IN OLIGOPEPTIDE ASSEMBLIES

**Joanna Bojarska[a], Milan Remko[b], Izabela D. Madura[c], Krzysztof Kaczmarek[d], Janusz Zabrocki[d], and Wojciech M. Wolf[a*]**

*[a]Institute of General and Ecological Chemistry, Faculty of Chemistry, Lodz University of Technology, Lodz, [b]Remedika, Bratislava, Slovakia, [e]Warsaw University of Technology, Faculty of Chemistry, Warszawa, Poland, [d]Institute of Organic Chemistry, Lodz University of Technology.*

Recently, Fmoc modified amino acids (Fmoc-AAs) have attracted an increasing interest due to their wide applications *inter alia* as hydrogelators or potential selective inhibitors in the therapy of Alzheimer's disease [1,2]. In the latter case, structural similarity of Fmoc and butyrylcholinesterase moieties can be used in rational designing of novel, better inhibitors involved in neuronal signal transduction. We report here the synthesis and the single-crystal structure of Fmoc-*N*-Me-Tyr(*t*-Bu)-OH (**1**), (systematic name: *N*-fluorenylmethylenxycarbonyl-*O*-*tert*-butyl-*N*-methyl-tyrosine) and compare it with its derivatives retrieved from the CSD. The (**1**) crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with one independent molecule in the asymmetric unit. Hirshfeld surface analysis was employed to understand and visualize weak intermolecular interactions involved in the formation of supramolecular synthons. It revealed that H···H, C···H/H···C (and O···H/H···O) interactions constitute a major contribution to the total HS area in the family of Fmoc-AAs. Nevertheless, O···O (lone pair···lone pair), O···C/C···O (π···lone pair/lone pair···π) and C···C (π···π) contacts have relevance in the stabilization of supramolecular architecture. The prediction of the probability of weak H-bonded synthons *via the Full Interaction Maps* tool is included as well. More importantly, in (**1**) Fmoc group participates in the formation of new supramolecular synthons *via* C-H···O and C-H···C (and C-H···π) intermolecular contacts. Motifs created by C-$H_{fluorenyl}$···Cl, C-$H_{fluorenyl}$···I, C-Br···$\pi_{fluorenyl}$, C-I···$\pi_{fluorenyl}$ are also observed in this class of compounds. Furthermore, structural studies are supplemented by density functional theory (DFT) calculations [3]. Results will be discussed in detail.




Selected Fmoc-based supramolecular synthons in short peptides.

**References**

[1] Zhou, J., Li, J., Du, X., Xu, B. (2017). *Biomaterials*. **129**, 1-27.

[2] Gonzales, J., Ramirez, J., Schwans. J.P. (2016). *Amino acids*. **48**, 2755-2763.

[3] J. Bojarska, M. Remko, K. Kaczmarek, I. Madura, J. Zabrocki and W.M. Wolf; deposited in Acta C, 2019.

# B-3

## STRUCTURAL STUDIES OF BACLOFEN

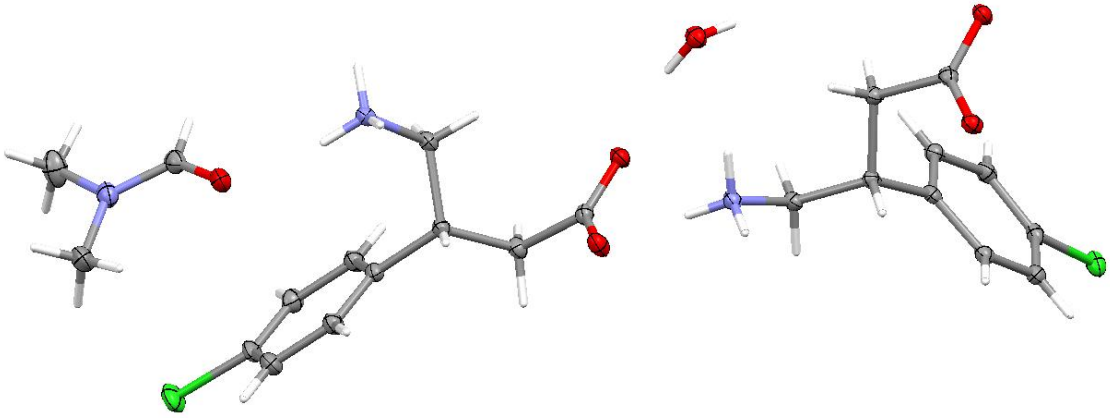
**Joanna Bojarska, Waldemar Maniukiewicz, Lesław Sieroń, Andrzej Fruziński**

*Institute of General and Ecological Chemistry, Faculty of Chemistry, Lodz University of Technology, Żeromski St. 116, 90-924 Łódź, Poland*

Baclofen is a gamma-aminobutyric acid (GABA) receptor agonist, marketed since the early 1970s. It is used for the treatment of muscle spasticity [1]. Furthermore, it has emerged as a promising drug for alcohol use disorder [2].

This study was undertaken to investigate the crystal structure of a novel pseudo-polymorphic form of baclofen, namely the solvate with DMF (see figure below), and a comparison with its analogues previously reported by us and those deposited in the CSD. The baclofen crystallizes as a zwitterion, in the monoclinic space group *I2*, with two molecules in the asymmetric unit, with the following unit cell parameters: $a$ = 14.2083(4), $b$ = 5.9463(2), $c$ = 29.4734(9) Å, $\beta$ = 94.588(3) °, $V$ = 2482.13(13) Å$^3$. Hirshfeld surface analysis revealed that supramolecular architecture is sustained mainly by O···H, C···H, Cl···H interactions. Besides, Cl···Cl, Cl···O, Cl···C inter-contacts are noticeable as well.

Thorough discussion of structural aspects of baclofen, supramolecular assembly features and hydrogen bond topology will be presented and discussed in detail.



**References**

[1] Hudgson, P., Weightman, D. Br. Med. J., 4, 1971, 15-17.

[2] de Beaurepaire, R. *et al.* Front. Psychiatry, 9, 2018, 1-12.

# B-4

## LEKI Z INTERNETOWEJ APTEKI: KONTROLA JAKOŚCI METODĄ XRD

**Joanna Bojarska, Klaudia Kosmala**

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

Internet nazywany jest międzynarodową apteką sfałszowanych leków. Wg WHO ponad połowa leków jest podrabiana, a ponad milion osób rocznie umiera po ich zażyciu. Lek sfałszowany może zawierać różne zanieczyszczenia, tj. cukier puder, gips, arszenik, różne farby, trutkę na szczury, cyjanek potasu czy przeterminowane substancje, pochodzące z nieodpowiedniego źródła. Bilans ostatniej akcji o kryptonimie PANGEA, w której brało udział ponad 160 państw, a trwającej zaledwie tydzień, jest zdumiewający: wartość zatrzymanych podróbek leków to 14 mln $.

W celu przeprowadzenia kontroli jakości farmaceutyków sprzedawanych w internetowych aptekach, metodą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej, wybrano substancje zaliczane do najczęściej podrabianych, tj.: suplementy diety, leki na potencję, leki przeciwbólowe zawierające kodeinę, spalacze tłuszczu itp. Ogólnie mówiąc, leki zakupione na stronach licencjonowanych e-aptek charakteryzują się dobrą jakością, natomiast farmaceutyki z pseudoaptek wykazują znaczne zróżnicowanie w składzie fazowym w odniesieniu do składu deklarowanego przez producenta, tzn.: brak substancji aktywnej, inną substancję, zwiększoną ilość substancji aktywnej, odmienne substancje pomocnicze, różne dodatki tj.: kofeinę, talk, węglan wapnia, tlenek wapnia czy siarczan sodu.

**Literatura**

[1] Z. Fijałek, K. Sarna: *Fałszowanie leków i inne przestępstwa farmaceutyczne: problemy kryminalistyki*, 2009, 263.

[2] K. Kosmala, „*Leki z internetowej apteki - kontrola jakości metodą XRD*”, praca dyplomowa wykonana w IChOiE PŁ, 2019.

# B-5

# NOVEL INTRAMOLECULAR RESONANCE ASSISTED HYDROGEN BOND INVOLVING THE PHOSPHORYL GROUP AS IDENTIFIED IN DERIVATIVES OF 3-(DIETHOXYPHOSPHORYL)-1,2-DIHYDROQUINOLIN-4-OLS

**Anna Pietrzak[a], Jacek Koszuk[b], Tomasz Janecki[b], Wojciech M. Wolf[a]**

*(a) Institute of General and Ecological Chemistry, Łódź University of Technology*
*(b) Institute of Organic Chemistry, Łódź University of Technology*
*anna.pietrzak.1@p.lodz.pl*

Phosphonates and their aromatic derivatives are important class of compounds for medicine, the chemical industry and agriculture. Especially, they are also invaluable reagents for various synthetic routes, based on Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) methodology. Presented two derivatives of 3-(diethoxyphosphoryl)-1,2-dihydroquinolin-4-ols **I** and **II** form intramolecular hydrogen bond defined by S(6) graph set notation. Geometrical parameters defining this intramolecular effect suggest that molecular conformations are constrained by strong planar resonance assisted hydrogen bond (RAHB) connecting phosphoryl and hydroxyl groups. RAHBs were reported in several C,H,N,O compounds. However, number of reports on these bonds in organic phosphorus compounds is very scarce, indeed. Additionally, a conformation of presented structures is stabilized by intramolecular hydrogen bonds provided by toluenesulfonyl (Ts) group (Fig. 1).

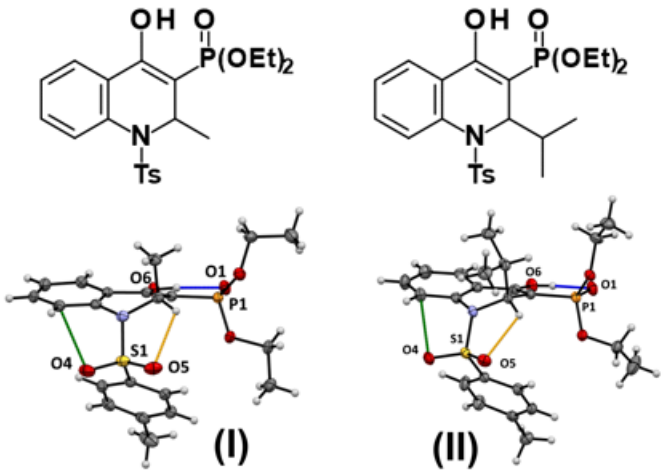



Fig. 1. Structures of **(I)** and **(II)**. Intramolecular hydrogen bonds are shown with a broken lines. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

Structural Data:

**(I)** a=10.55540(10), b=14.4588(3), c=16.4440(3) [Å], α=64.603(2) β=83.0780(10), γ=71.913(2) [°], *P*-1, Z=2, R= 0.034, S=1.053, T=100(2) K;

**(II)** a=9.2155(2), b=19.4440(3), c=13.3801(2) [Å], β=90.1980(10) [°], $P2_1/n$, Z=4, R=0.036, S=1.027, T=100(2) K**;**

# B-6

## SUBSTITUTIONAL DISORDER IN *CLOSO*-$B_{10}H_{10}$ DERIVATIVES: ROUTINE CRYSTALLOGRAPHICAL PROBLEM OR THE SIGNIFICANT CHEMICAL INFORMATION?

**Anna Pietrzak[a,b], Tegan E. Schafer[b], Mustapha B. Abdulmojeed[b], Andrienne C. Friedli[b] and Piotr Kaszyński[b,c,d]**

*[a]Institute of General and Ecological Chemistry, Łódź University of Technology, 90-924 Łódź, Żeromskeigo 116*
*[b]Department of Chemistry, Middle Tennessee State University, Murfreesboro 37132 TN, USA*
*[c]Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Science, Sienkiewicza112, 90-363 Łódź´*
*[d]Faculty of Chemistry,University of Łódź Tamka12, 91-403Łódź*

Nowadays, a rapid development of SCXRD method is observed. This is a result of either expand of diffractometers equipped with microfous X-ray sources and area detectors or progress of a software for crystal data processing. The latter caused that the structure solution and refinement is becoming routine procedure even for noncrystallographers. One of the most popular problem in the crystal structure refinement is a phenomenon of disorder. On the contrary to positional disorders that are rather well known the substitutional disorder is relatively uncommon or just rarely identified. Such omission is even more probable if the second component is not expected and its ratio is low. Nevertheless, especially the substitutional disoder may carry new chemical information. Therefore, it should not be neglected as it may influence on the final product properties. Moreover, such inforamtion may be crucial for understanding a reaction mechanism and consequently synthesis protocols improvement.

Synthesis of some [*closo*-$B_{10}H_8$-1-Nu-10-($NC_5H_5$)] has led to crystalline products affected by substitutional disorder. Single-crystal X-ray analysis of **(I)** and **(II)** identified side products that were difficult to discover by other analytical methods (Fig. 1).

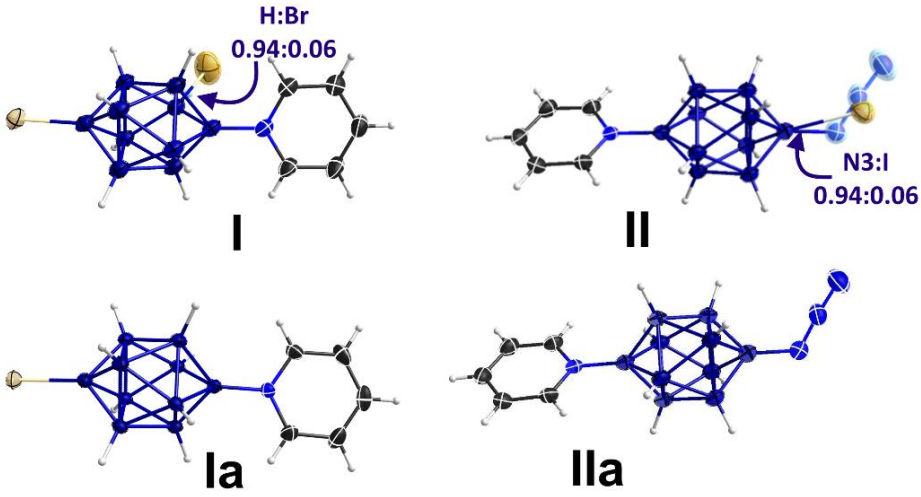



Fig. 1. Structures of **I** and **II** (with respective components ratio) and their purified analogues **Ia** and **IIa**. Counterions are omitted for clarity

These minor components were present at about 6% ratio only (in both structures). The problem identification enabled better understanding of the reaction mechanism and made it possible to receive pure products. This presentation includes structural analysis of crystals affected by substitutional disorder **(I)** and **(II)** together with their purified analogues **(Ia)** and **(IIa)**

Structural Data:
**(I)** a=8.64680(10), b=16.5664(2), c=16.5130(2) [Å], β=96.2140(10) [°], $P2_1/c$, Z=4, R=0.039, S=1.036, T=100(2) K; **(Ia)** a=9.1777(3), b=10.0767(3), c=12.8183(4) [Å], α=80.275(3), β=76.290(3), γ=69.530(3) [°], *P*-1, Z=2, R=0.028, S=1.077, T=100(2) K; **(II)** a=9.9423(3), b=17.6622(2), c=17.080(3) [Å], β=92.5655(6) [°], $P2_1/c$, Z=4, R= 0.047, S=1.042, T=100(2) K**; (IIa)** a= 9.97650(10), b=17.6586(2), c=16.9969(2) [Å], β= 92.8600(10) [°], $P2_1/c$, Z=4, R= 0.047, S=1.025, T=100(2) K

**Acknowledgements**
This project was supported by NSF-DMR 1611250
We thank Dr. Jakub Wojciechowski (Rigaku Europe SE) for technical consultations.

# B-7

## CYCLO(*β*$^3$*h*Phe-Phe-Pro-Pro) AS A NOVEL DRUG AND COSMECEUTIC

**Joanna Bojarska,[a] Milan Remko,[b] Jakub M. Wojciechowski,[c] Izabela D. Madura,[d] Anna Pietrzak,[a] Krzysztof Kaczmarek,[e] Janusz Zabrocki[e] and Wojciech M. Wolf [a]**

*[a]Institute of General and Ecological Chemistry, Faculty of Chemistry, Lodz University of Technology, [b]Remedika, Bratislava, Slovakia, [c]Rigaku Europe SE, Neu-Isenburg, Germany, [d] Warsaw University of Technology, Faculty of Chemistry, [e]Institute of Organic Chemistry, Lodz University of Technology*

Development of oligopeptides aimed at their medical applications started with the penicillin discovery around a century ago (in 1928). There is no doubt that it changed contemporary medicine. In recent years, peptide-based therapies show an exciting renaissance of interest. This progress is visible in the number of peptide drugs approved [1]. In particular, oligopeptides of either natural or synthetic origin have gained a growing attention due to their numerous advantages (ease of synthesis, robustness, biocompatibility, low incidence of side effect, their easy modification for various purposes, i.e. chemical modification improves transdermal delivery of peptides, while cyclization enhances the affinity, selectivity, bioavailability, metabolic stability, membrane permeability and reduces the conformational freedom as compared to linear peptides). Peptide-based studies have been extended in relation to cosmeceuticals [2]. Notably, definition of cosmeceutical was introduced by Dr. Kligman for agents at the borderline of cosmetics and drugs, delivering a biological activity in support of cosmetic action [3].

Here we present synthesis and supramolecular structure of the title compound (**1**), including comparative analysis of the conformation and energy of intermolecular interactions with respect to closely related derivative (**2**), deposited in the CSD, *via* experimental and computational approach (see Figure 1). Preliminary biological studies revealed that the title compound has relevance in therapy of patients with organ transplants and in skin diseases. Discussion of the results will be presented in detail.

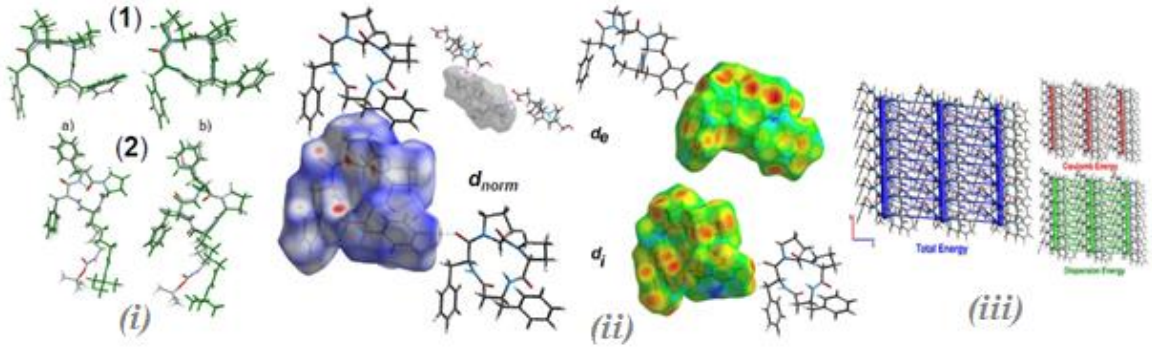



Fig. 1. (i): Superposition of a) the X-ray structure & the B3LYP optimized (green) in the gas-phase, b): (1)/(2) & B3LYP optimized solvated (1)/(2) (green); (ii): HS maps; (iii): EnergyFrameworks including different components and total intermolecular interactions energy.

**References**

[1] Henninot, A., Collins, J.C., Nuss, J.M. (2018) *J. of Medicinal Chemistry* 61: 1382-1414.
[2] Pai, V.V. (2017). *Indian J. Dermatol. Venereol Leprol*. 83(1): 9-18.
[3] Zhang, L., Falla, T.J. (2009) *Clin. Dermatol*. 27: 485-494.

# B-8

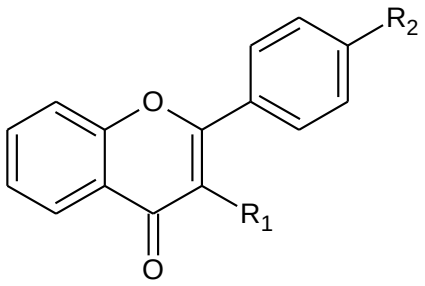
# WPŁYW PODSTAWNIKÓW NA STRUKTURĘ KRYSTALICZNĄ WYBRANYCH POCHODNYCH FLAWONOLI

**Michał Wera[a] i Illia E. Serdiuk[b]**

*[a]Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Pracownia Krystalochemii, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*
*[b]Uniwersytet Gdański, Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki, Zakład Spektroskopii Molekularnej, ul. Wita Stwosza 57, 80-308 Gdańsk*

Pochodne flawonoli (3-hydroksyflawonów) są dobrze poznanymi związkami, które mogą ulegać wewnątrzcząsteczkowemu przeniesieniu protonu w stanie wzbudzonym (Excited-State Intramolecular Proton Transfer – ESIPT) [1]. Dynamika procesów ESIPT zależna jest od struktury flawonoli (zwłaszcza obecności i rodzaju podstawników w pierścieniu fenylowym) [2] oraz cech środowiska [3]. Procesy przeniesienia protonu oraz specyficzne interakcje z rozpuszczalnikiem umożliwiają tworzenie różnych form tautomerycznych flawonoli w stanie wzbudzonym [4].

Niniejszym zaprezentowana zostanie struktura krystaliczna, oddziaływania międzycząsteczkowe oraz powierzchnie Hirshfelda sześciu pochodnych flawonoli: 2-fenylo-3-hydroksy-4*H*-chromen-4-onu [5], 2-fenylo-3-metoksy-4*H*-chromen-4-onu [6], 2-(4-hydroksyfenylo)-3-hydroksy-4*H*-chromen-4-onu [7], 2-(4-hydroksyfenylo)-3-metoksy-4*H*-chromen-4-onu [8], 2-(4-metoksyfenylo)-3-hydroksy-4*H*-chromen-4-onu [9] oraz 2-(4-metoksyfenylo)-3-metoksy-4*H*-chromen-4-onu [10].




| Compound | $R_1$ | $R_2$ |
|---|---|---|
| **1** | OH | H |
| **2** | OMe | H |
| **3** | OH | OH |
| **4** | OMe | OH |
| **5** | OH | OMe |
| **6** | OMe | OMe |

Rys. 1. Struktura badanych związków.

**Literatura**

[1] D. McMorrow, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.*, 1**05** (1983) 5133.
[2] A.J.G. Strandjord, D.E. Smith, P.F. Barbara, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 2362.
[3] T.C. Sinney, D.F. Kelley, *J. Phys. Chem.*, **99** (1993) 211.
[4] G.A. Bruker, D.F. Kelley, *J. Phys. Chem*., **91** (1987) 2856.
[5] dane nieopublikowane
[6] J.-C. Wallet, E. M. Gaydou, A. Fadlane, A. Baldy, *Acta Cryst. C*, **44** (1988) 357.
[7] M. Wera, V.G. Pivovarenko, J. Blazejowski, *Acta Cryst. E*, **67** (2011) o264.
[8] I.E. Serdiuk, M. Wera, A.D. Roshal, J. Blazejowski, *Acta Cryst. E*, **69** (2013) o895.
[9] M. Wera, I.E. Serdiuk, A.D. Roshal, J. Blazejowski, *Acta Cryst. E*, **67** (2011) o440.
[10] dane nieopublikowane

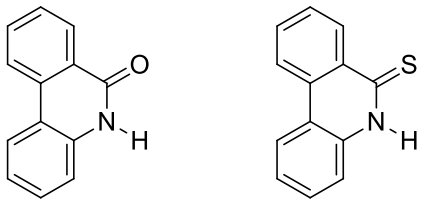
# B-9

# SUPRAMOLECULAR SELF-ASSEMBLY OF 6-(5*H*)-PHENANTHRIDINONE AND 6-(5*H*)-PHENANTHRIDINETHIONE

**Jan Alfuth[1], Katarzyna Kazimierczuk[2] and Teresa Olszewska[1]**

*[1]Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Gdańsk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*
*[2]Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Gdańsk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*

Hydrogen bonds and π–π stacking interactions between aromatic units have been recognized as important factors determining packing of molecular crystal and found a broad application in crystal engineering for the design of new functional materials [1,2]. 6-(5*H*)-Phenanthridinone **1** (Fig. 1) has potential for these types of interaction: it contains strong proton donor and acceptor (the *cis*-amide group) and two aromatic rings that can act as a π–donor. Therefore **1** is an useful substrate for creation of ordered and predictable solid state architectures. Its crystal structure determined by Sen [3] in 1970 showed a type of molecular arrangement rarely seen for *cis*-amides. It prompted us to investigate how replacement of oxygen atom in **1** by sulfur atom, which is weaker hydrogen bond acceptor in comparison to oxygen, affect self-assemble of the molecules. For this reason, we have prepared both of the compounds **1** and **2** and determined their structures by single crystal X-ray diffraction.




**1** **2**

Fig. 1.

X-ray quality needle-like crystals of **1**, which belong to the chiral space group $P2_12_12_1$, were obtained readily by slow vacuum sublimation. Single-crystal X-ray structure analysis of **1** showed that the molecules of lactam in a planar conformation assembled *via* hydrogen bonds into infinite helices running parallel to the [100] direction (Fig. 2*a*). The packing arrangement of the helices is determined by π stacking interactions between the phenyl rings of the neighboring molecules.

We expected that thionoamide **2** would form similar structure to lactam **1** in the solid state. Surprisingly, in comparison to **1** molecules of **2** create self-complementary dimers linked by the cyclic $R_2^2(8)$ N–H···S hydrogen bonds motif [4] (Fig. 2*b*). The two molecules of a dimer are not coplanar – the distance between two planes formed by these molecules is 0.673 Å. The dimers are packed in crystal as separate units with no hydrogen bonds between them and arranged in undulated sheets stabilized by van der Waals and π–π stacking interactions (Fig. 2*c*).

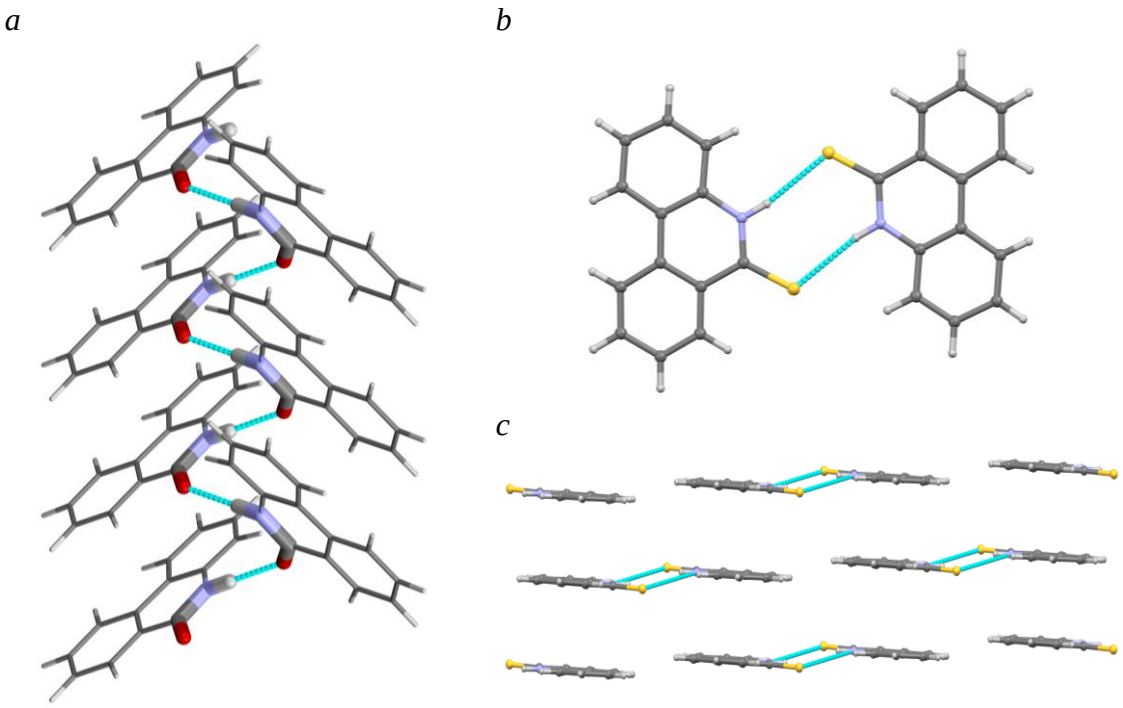



Fig. 2. Helical chain of **1** (*a*) and dimers of **2** (*b*, *c*) stabilised by hydrogen bonds.

**References**

[1] G. R. Desiraju , *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 9952.
[2] G. R. Desiraju, A. Gavezzotti, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **1989**, *45*, 473.
[3] D. K. Sen, *Acta Cryst.*, **1970**, *B26*, 1629.
[4] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N-L. Chang. *Angew Chem Int Ed Engl*, **1995**, *34*, 1555.

# B-10

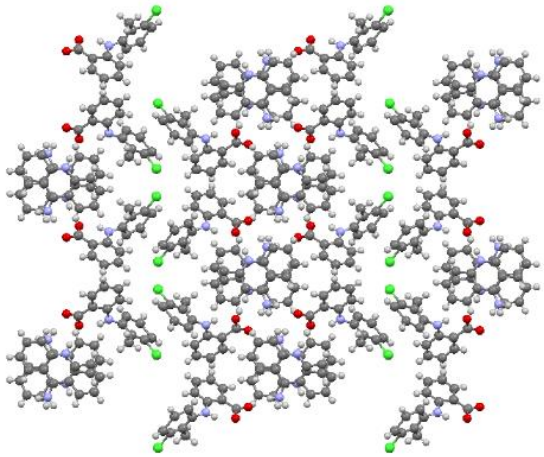
# WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE ORAZ ANALIZA ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH W WIELOSKŁADNIKOWYCH KRYSZTAŁACH Z UDZIAŁEM KWASU TOLFENAMOWEGO

**Artur Mirocki, Marta Sikora, Artur Sikorski**

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

Otrzymywanie kryształów wieloskładnikowych zawierających substancje aktywne farmaceutycznie jest źródłem ważnych informacji, nie tylko z poznawczego punktu widzenia, ale również w kontekście otrzymywana nowych form krystalicznych leków. [1-2]

Przykładem substancji aktywnej farmaceutycznie jest kwas tolfenamowy. Substancja ta jest niesteroidowym lekiem przeciwzapalnym, stosowanym w terapii ostrych napadów migreny, czy reumatoidalnych zapaleń stawów. Prawdopodobnie blokuje on patologiczne procesy związane z chorobą Alzheimera.[3] Obecnie prowadzone są badania nad wpływem kwasu tolfenamowego na ekspresję wybranych genów, co za tym idzie, nad działaniem przeciwnowotworowym i przeciwbiałaczkowym.[4-5]



Rys. 1. Oddziaływania międzycząsteczkowe występujące w wieloskładnikowym krysztale z udziałem kwasu tolfenamowego.

W niniejszej prezentacji przedstawiona zostanie synteza, struktura i analiza oddziaływań występujących w wieloskładnikowych kryształach z udziałem kwasu tolfenamowego (Rys. 1).

Badania finansowane ze środków DS.530-8228-D738-18

**Literatura**

[1] Desiraju, G.R. Crystal Engineering: The design of Organic Solids, 1989, Elsevier, Amsterdam
[2] Desiraju, G.R. Angew. Chem. Int. Ed., 1995, *34*, 2311.
[3] Ahmed, S., Sheraz, M.A., Ahmad, I. Tolfenamic Acid (2018) Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology, 43, pp. 255-319
[4] Feldman, D., Leahy, E., Lee, S.-H. Chemopreventive properties of tolfenamic acid: A mechanistic review (2018) Curr. Med. Chem. 25 (14), pp. 1598-1608
[5] Sutphin, R.M., Connelly, S.F., Lee, C.M., Sankpal, U.T., Eslin, D., Khan, M., Pius, H., Basha, R.Anti-leukemic response of a NSAID, tolfenamic acid(2014) Target Oncol., 9 (2), pp. 135-144.

# B-11

## CRYSTAL STRUCTURE, PHASE TRANSITION, SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF PYRAZOLIUM METHANESULFONATE

**Dominik Jesariew and Maria M. Ilczyszyn**

*Faculty of Chemistry, Wrocław University, Joliot-Curie 14, 50-3831 Wrocław*

Both pyrazole and imidazole are of biological importance. The imidazol ring is a part of the purin skeleton and it is also part of the histydyne molecule. Simultaneously, proton conduction properties of imidazolium methanesulfonate have been recently reported [1].

In this contribution thermal, structural and spectroscopic properties of pyrazolium methanesulfonate crystal are presented.

The crystal in question undergoes second-order phase transition at about 200 K. It crystallizes: in the space group $P2_1/c$ in low temperature (phase **II**) and in the space group *Pnma* in high temperature (phase **I**). Asymmetric units of both phases consist of pyrazolinum cation and methanesulfonate anion which are joined into dimer by N-H···O H-bond. Dimers in both phases of the crystal in question are very similarly organized. Neighboring dimers are linked by N-H···O H-bond to form infinite chains running along *b* axis (phase **I**) and *a* axis (phase **II**). Phase transition at about 200 K is accompanied by slight reorientation of the molecules inside the dimers that results in less diversity of the N-H···O H-bonds in the phase **I** (Fig.1). There are four different N-H···O H-bonds (two inside the dimer and two between dimers) in phase **II** and two different N-H···O H-bonds in phase **I** (one inside the dimer and one between dimers).

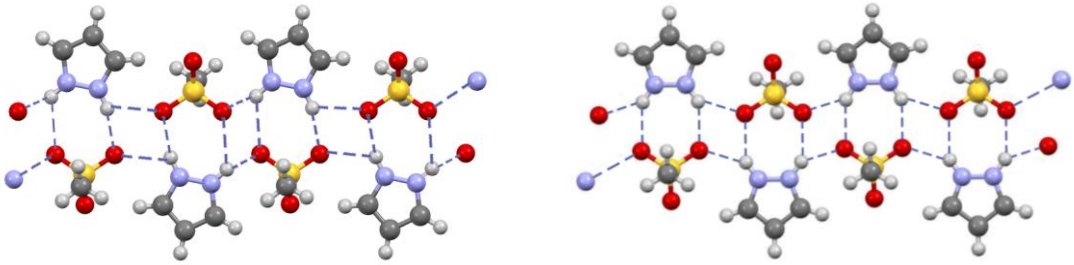


Fig 1. Structural motifs in pyrazolium methanesulfonate: phase **II** (left) and phase **I** (right)

Temperature dependent infrared spectra confirm that the N-H···O H-bonds become more uniform on heating the crystal to the phase **I**. Our spectroscopic data also indicate continuous nature of the second-order phase transition in the crystal in question.

**References**

[1] J. Luo, O. Conrad, I.F.J. Vankelecom, J. Mater. Chem. A, **1** (2013) 2238.

# B-12

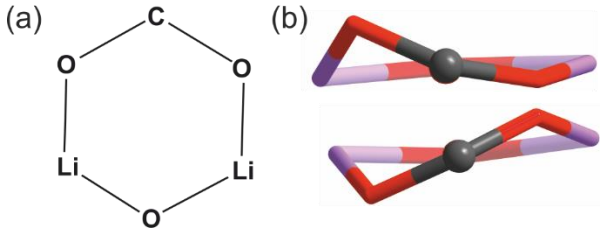
# PIERŚCIEŃ SZEŚCIOCZŁONOWY LI1OLIOCO1 JAKO MOTYW STRUKTURALNY W KO-KRYSZTAŁACH JONOWYCH SOLI LITOWYCH I AMINOKWASÓW

**Paulina H. Marek[ab], Dorota Osowicka[a], Gabriela Ryk[a], Paulina Walczak[a], Izabela D. Madura[a], Michał K. Cyrański[b], Arkadiusz Ciesielski[b]**

*[a]Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa*
*[b]Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa*

Ko-kryształy jonowe, a więc układy krystaliczne powstające na drodze współkrystalizacji związku organicznego oraz soli, zazwyczaj nieorganicznej, są nową klasą związków badanych pod kątem spontanicznej chiralnej krystalizacji, która może zachodzić w tych układach. Liczne prace donoszą o szczególnej predyspozycji soli litowych do inicjowania rozdzielania się układów chiralnych aminokwasów biogennych, poprzez tworzenie ko-kryształów jonowych o charakterystycznej topologii łańcucha. [1, 2] Łańcuchy te zbudowane są z chiralnych podjednostek; pierścieni sześcioczłonowych (Li1OLiOCO1), które jednak nie zostały jak dotąd należycie scharakteryzowane, a ich możliwa rola w napędzaniu zjawiska separacji enancjomerów na drodze krystalizacji, pominięta.

Jak dotąd odnotowano 147 struktur krystalicznych, w których występuje sześcioczłonowy motyw Li1OLiOCO1. Analiza odkształceń pierścienia uwidoczniła dużą labilność tego układu, która może być kluczowym czynnikiem pozwalającym tworzyć układy łańcuchowe o określonej chiralności. Z uwagi na asymetrię podstawnika (aminokwasu), sam pierścień również staje się chiralny, przez co daje się wyróżnić dwie różne konformacje krzesłowe, które może on przyjmować (Rysunek 1).




Rys. 1. (a) Schemat analizowanego pierścienia sześcioczłonowego Li1OLiOCO1. (b) Różne konformacje krzesłowe pierścienia pojawiające się w strukturach krystalicznych.

Podjęto próbę otrzymania szeregu struktur krystalicznych zbudowanych z łańcuchowych polimerów koordynacyjnych charakteryzujących się różną geometrią pierścienia sześcioczłonowego. W tym celu wykorzystano proste sole litowe (LiCl, LiBr, $LiClO_4$) oraz aminokwasy (alanina, walina, kwas α-aminomasłowy, sarkozyna, betaina). We wszystkich otrzymanych strukturach pojawiał się pożądany motyw sześcioczłonowy. W strukturze LiCl·L-Val występował on w obydwu możliwych konformacjach, tworząc dwa symetrycznie niezależne łańcuchy. Analiza strukturalna wszystkich znanych oraz otrzymanych układów pozwoliła wykazać dużą labilność pierścienia sześcioczłonowego oraz wykazać jego rolę w tworzeniu układów zdolnych do wykazywania spontanicznej chiralnej krystalizacji.

**Literatura**

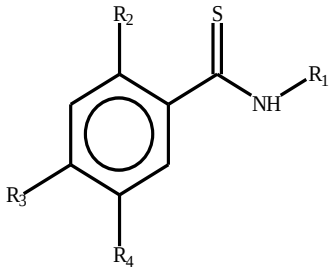
[1] O. Shemchuk, B. K. Tsenkova, D. Braga, M. T. Duarte, V. Andre, F. Grepioni, *Chem. Eur. J*, **24** (2018) 1.
[2] D. Braga, L. D. Esposti, K. Rubini, O. Shemchuk, F. Grepioni, *Cryst. Growth Des.*, **16** (2016) 7263.

# B-13

# BADANIA STRUKTURALNE I WPŁYW PODSTAWNIKA ORGANICZNEGO NA WŁAŚCIWOŚCI BIOLOGICZNE NOWYCH POCHODNYCH 2,4-DIHYDROKSYTIOAMIDÓW

**Konrad Dyk[1], Anna E. Kozioł[1], Daniel Kamiński[1], Alicja Skrzypek[2], Joanna Matysiak[2], Grzegorz Czernel[3]**

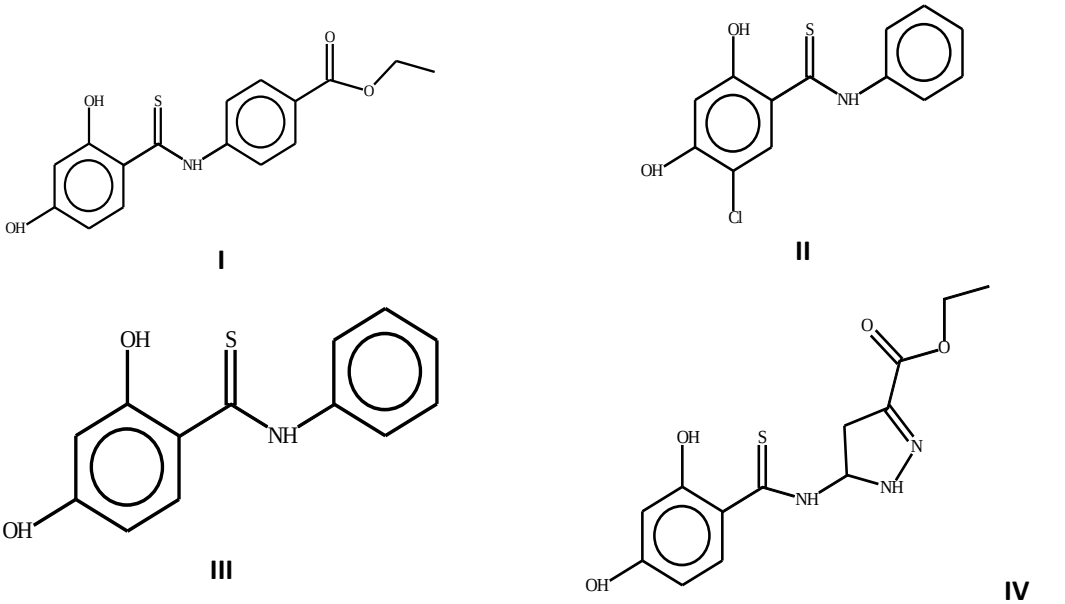
*[1]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Lublin;*
*[2]Uniwersyet Przyrodniczy w Lublinie, Katedra Chemii;*
*[3]Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, Katedra Fizyki*




Rys. 1. Schemat struktury pochodnych fenylotioamidu.

Prezentowane przeze mnie związki są pochodnymi 2,4-dihydroksytioamidów (Rys. 1) posiadających w pozycjach $R^1$ – podstawnik organiczny, $R^2$, $R^3$ – grupy hydroksylowe oraz $R^4$ – chlor. Związki z fragmentem dihydroksyfenylowym są powszechnie znane ze swojej dużej aktywności biologicznej. Można do nich zaliczyć m. in. luteolinę, dopaminę, czy kwas kofeinowy, które powszechnie stosowane są w medycynie jako leki.

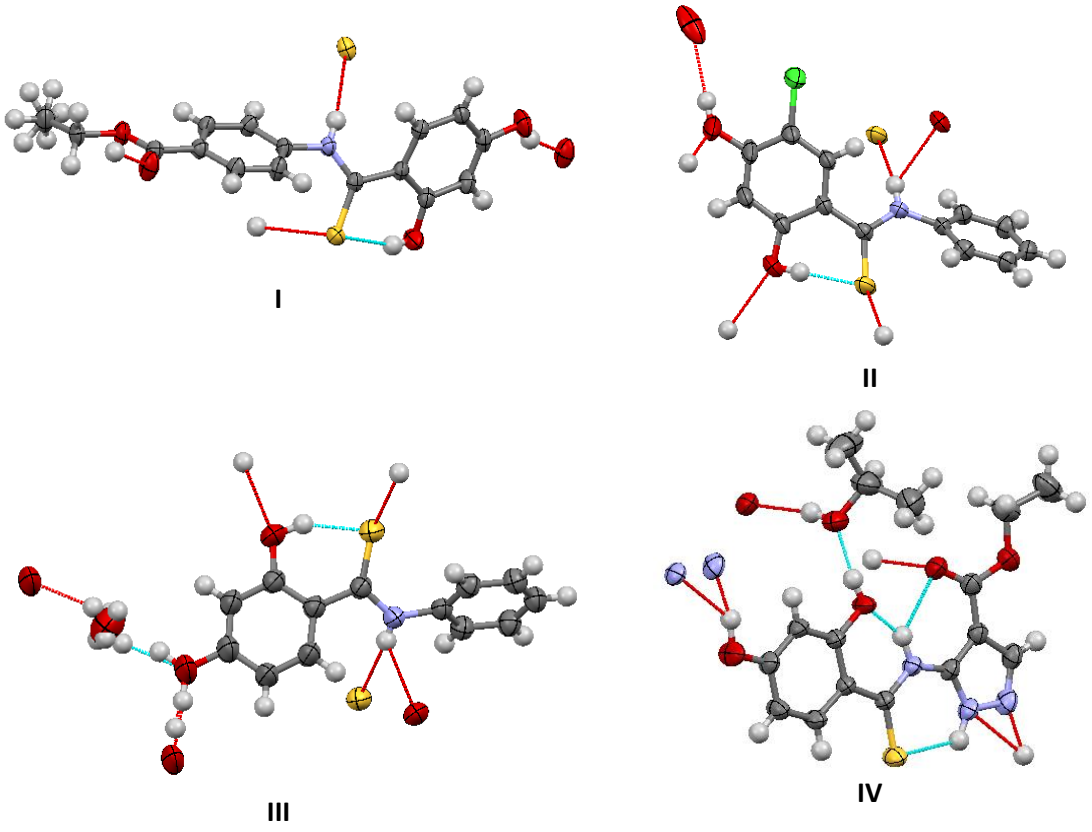
Grupa tioamidowa jest grupą funkcyjną o ogólnej budowie R-C(S)-NR'R" i jest analogiem amidów. Cechą charakterystyczną układów tioamidowych jest obecność wiązania C=S, co umożliwia przeniesienie ładunku z atomu azotu na siarkę, skutkując większą barierą rotacji wokół wiązania C-N. Związki z grupą tioamidową są znane jako leki kontrolujące działanie tarczycy. Wśród powszechnie stosowanych leków można wyróżnić: metimazol, karbimazol i propylotiouracyl. W bazie strukturalnej CSD zostało zdeponowanych jeszcze niewiele podobnych związków (w czerwcu 2018 było ich 37).




Rys. 2. Wzory badanych związków.

# B-13

Zastosowanie techniki Langmuira, w której na roztwór wodny (subfazę) nanosi się warstwę lipidową, można z powodzeniem stosować „*in vitro*" w celu imitacji oddziaływań ksenobiotyków z błoną komórkową. W pracy przebadałem trzy pochodne (I - III; Rys. 2) fenylotioamidów w celu wykazania wpływu podstawnika $R^1$ na oddziaływania w roztworze buforowym PBS (buforowana fosforanami sól fizjologiczna) pH=7.4, a także z modelową błoną zbudowaną z lipidu DPPC, przy dwóch ciśnieniach powierzchniowych, które decydują u ustawieniu cząsteczek amfifilowych na granicy ciecz/gaz.
Badania strukturalne związków I - IV zostały przeprowadzone metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej, przy zastosowaniu dyfraktometru Rigaku XtaLAB wyposażonego w źródło promieniowania Cu i detektor Pilatus. Otrzymane struktury cząsteczek przeanalizowano pod kątem ich stereochemii i sposobów oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych jak i kontaktów międzycząsteczkowych.




Konformacje cząsteczek związków I – III są stabilizowane przez wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe C=S...H-O, natomiast w związku IV grupa tioamidowa tworzy wiązanie S...H-N oraz dwa N-H...O. Oddziaływania międzycząsteczkowe grup amidowych w kryształach I – III są podobne: wiązania N-H...S generują utworzenie asocjatu łańcuchowego.
Zamiana grupy fenylowej na heterocykliczną powoduje zanik międzycząsteczkowych oddziaływań z udziałem atomu siarki.
Kryształy związku III i IV są solwatami; pierwszy z nich jest monohydratem (cząsteczka wody jest nieporządkowana), drugi zawiera cząsteczkę izopropanolu. W krysztale I woda oddziaływuje wiązaniem wodorowym O-H...O z grupą hydroksylową, łącząc dwie sąsiednie cząsteczki. Natomiast w krysztale IV cząsteczka izopropanolu tworzy wiązania wodorowe z atomem grupy hydroksylowej i karbonylowej łącząc cząsteczki związku z sąsiednich warstw.

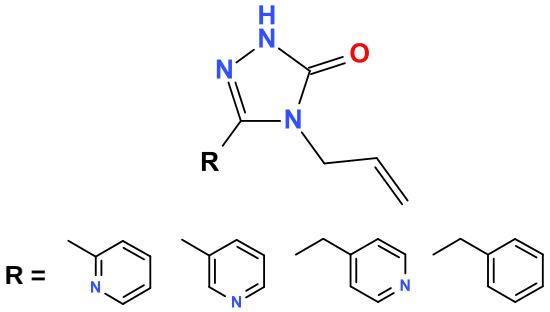
# B-14

## STRUKTURA KRYSTALICZNA I MOLEKULARNA POCHODNYCH 4-ALLILO-2,4-DIHYDRO[1,2,4]TRIAZOLO-3-ONU

**Zbigniew Karczmarzyk[1], Waldemar Wysocki[1], Monika Pitucha[2]**

*[1]Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce*
*[2]Samodzielna Pracownia Radiofarmacji, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Analityki Medycznej, Uniwersytet Medyczny w Lublinie, ul. Chodźki 4a, 20-093 Lublin*

Pochodne tiosemikarbazydowe wykazują aktywność przeciwnowotworową, przeciwgruźliczą, przeciwwirusową, przeciwdrgawkową, przeciwdepresyjną, przeciwgrzybiczną, przeciwbakteryjną [1]. Metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów zbadano strukturę krystaliczną i molekularną 5-podstawionych-4-allilo-2,4-dihydro[1,2,4]triazolo-3-onów o następujących wzorach strukturalnych:




Tytułowe związki zostały otrzymane poprzez kondensację w środowisku alkalicznym liniowych semikarbazydów zsyntetyzowanych w reakcji hydrazydu kwasu karboksylowego z izocyjankiem w eterze dietylowym. Związki te poddane testom biologicznym wykazały zróżnicowaną aktywność przeciwbakteryjną w stosunku do *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* i *Mycobacterium tuberculosis* [2,3]. Analiza rentgenowska miała na celu potwierdzenie struktur molekularnych oraz wyznaczenie parametrów geometrycznych i konformacyjnych cząsteczek do wykorzystania w badaniach struktura-aktywność.

**Literatura**

[1] M. Pitucha, M. Woś, M. Miazga-Karska, K. Klimek, B. Mirosław, A. Pachuta-Stec, A. Gładysz, G. Ginalska, *Med Chem Res*., **25** (2016) 1666.
[2] Z. Karczmarzyk, M. Pitucha, M. Woś, W. Wysocki, z. Urbanczyk-Lipkowska, M. Morawiak, *Z. Kristallogr. NCS*, 231(1) (2016) 247.
[3] M. Pitucha, Z. Karczmarzyk, , M. Swatko-Ossor, M. Drozd, W. Wysocki, A. Pachuta-Stec, K. Sobotka-Polska, G. Ginalska, Z. Urbanczyk-Lipkowska, M. Morawiak, *J. Saudi Chem. Soc.* (2019) in press.

# B-15

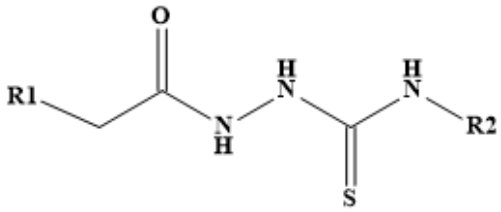
## BADANIA STRUKTURALNE POCHODNYCH 1-ARYLO-3-ARYLOACETYLOAMINOTIOMOCZNIKA

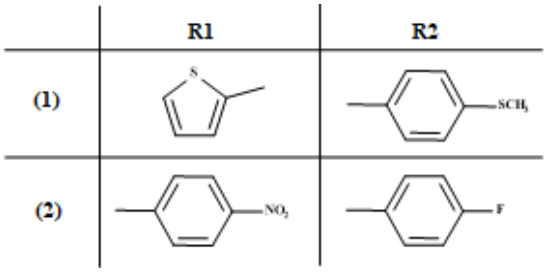
**Waldemar Wysocki[1], Zbigniew Karczmarzyk[1], Monika Pitucha[2]**

*[1]Instytut Chemii,Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce*
*[2]Samodzielna Pracownia Radiofarmacji, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Analityki Medycznej, Uniwersytet Medyczny w Lublinie, ul. Chodźki 4a, 20-093 Lublin*

Kontynuując nasze badania nad związkami zawierającymi układ tiomocznika o potencjalnym działaniu przeciwbakteryjnym, antyproliferacyjnym, przeciwgróźliczym i przeciwcukrzycowym [1,2] przedstawiamy syntezę i struktury krystaliczne dwóch nowych arylowych pochodnych acetyloaminotiomocznika: 1-(4-metylosulfanylofenylo)-3-[[2-(2-tienylo)acetylo]amino]tiomocznik (**1**) oraz 1-(4-fluorofenylo)-3-[[2-(4-nitrofenylo)acetylo]amino]tiomocznik (**2**).

Badania rentgenowskie tych związków potwierdziły ich struktury molekularne oraz wskazały, które spośród możliwych form tautomerycznych: amino-iminowe, keto-enolowe i tiono-tiolowe, istnieją w krysztale. Obliczenia teoretyczne na poziomie DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) pozwoliły wyznaczyć parametry geometryczne i elektronowe cząsteczek do wykorzystania w badaniach SAR w grupie pochodnych tiomocznikowych.




Dane krystalograficzne:

Związek (**1**): $C_{14}H_{15}N_3OS_3$, $M_r$ = 337.47, układ rombowy, $Pna2_1$, a = 31.028 (4), b = 10.453 (3), c = 4.9125 (7) Å, V = 1593.3 (6) Å$^3$, Z = 4, $D_x$ = 1.407 gcm$^{-3}$, μ = 0.466 mm$^{-1}$, MoKα, λ = 0.71073 Å, T = 296 (2) K, R = 0.0538 dla 1967 refleksów.

Związek (**2**): $C_{15}H_{13}FN_4O_3S$, $M_r$ = 348.35, układ jednoskośny, $P2_1/c$, a = 4.6073 (4), b = 20.3828 (18), c = 17.2796 (16) Å, β = 93.508 (7)°, V = 1619.7 (3) Å$^3$, Z = 4, $D_x$ = 1.429 gcm$^{-3}$, μ = 0.232 mm$^{-1}$, MoKα, λ = 0.71073 Å, T = 296 (2) K, R = 0.0512 dla 2558 refleksów.

**Literatura**

[1] M. Pitucha, M. Woś, M. Miazga-Karska, K. Klimek, B. Mirosław, A. Pachuta-Stec, A. Gładysz, G. Ginalska, *Med Chem Res*., **25** (2016) 1666.
[2] M. Pitucha, Z. Karczmarzyk, M. Swatko-Ossor, W. Wysocki, M. Woś, K. Chudzik, G. Ginalska, A. Fruziński, *Molecules*, **24** (2019) 251.

# B-16

## STRUKTURA KRYSTALICZNA NOWYCH ORGANICZNYCH SOLI KWASÓW KARBOKSYLOWYCH

**Tamara J. Bednarchuk**

*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław*

Od lat w Oddziale Badań Strukturalnych prowadzone są badania nad kompleksami amin z nieorganicznymi i organicznymi kwasami [1, 2]. Ciekawe właściwości dielektryczne i optyczne kompleksów organicznych są głównym powodem szerokiego zainteresowania tymi związkami.

Celem podjętych badań jest opracowanie prostej, efektywnej i powtarzalnej metody syntezy nowych organicznych kompleksów jonowych w formie monokrystalicznej, wyznaczenie struktur krystalicznych otrzymanych materiałów metodami rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej, ocena ich stabilności, wykrycie w kompleksach przemian fazowych oraz obszerna charakterystyka fizykochemiczna.

Prezentowane badania przedstawiają syntezę i charakterystykę struktur krystalicznych trzech nowych soli kwasów karboksylowych. Produktami wyjściowymi w syntezie były pochodne pirydyny: 2,6-diaminopirydyna i 2-amino-3-metylopirydyna oraz następujące kwasy karboksylowe: winowy, bursztynowy i adypinowy. Monokryształy otrzymywano na drodze reakcji bezpośredniej zachodzącej pomiędzy pochodną pirydyny a kwasem organicznym w roztworze wodnym lub mieszanym woda:metanol/etanol.

Otrzymano i przeprowadzono badania strukturalne trzech nowych organicznych kompleksów jonowych, z których jeden – adypinian 2-amino-3-metylopirydyniowy krystalizuje w układzie niecentrosymetrycznym o potencjalnych nieliniowych właściwościach optycznych.

**Podziękowania**

Badania prowadzone w ramach realizacji grantu wewnętrznego INTiBS PAN dla młodych naukowców pt. „Synteza oraz charakterystyka nowych kompleksów wybranych heterocyklicznych amin z kwasami organicznymi”.

**Literatura**

[1] T.J. Bednarchuk, D. Kowalska, V. Kinzhybalo & M. Wolcyrz. Acta Cryst. B73 (2017) 337–346.
[2] P. Ławniczak, K. Pogorzelec-Glasse, A. Pietraszko & B. Hilczer. Solid State Ionics 306 (2017) 25-30.

# B-17

## THE PILLARED ORGANIC CLAY

**Oksana Danylyuk[1], Anthony W. Coleman[2], Kinga Suwinska[3]**

*[1]Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland; E-mail: odanylyuk@ichf.edu.pl*
*[2]LMI, CNRS UMR 5615, Université Lyon 1, 43 bvd 11 Novembre, 69622 Villeurbanne, France*
*[3]Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Cardinal Stefan Wyszynski University, Wóycickiego 1/3, PL-01 938 Warsaw, Poland*

The synthetic macrocyclic hosts with intrinsic cavities have shown big promise for the construction of Supramolecular Organic Frameworks (SOF). The cyclic shape, presence of various functional groups and flexibility of the macrocyclic skeleton make them useful building blocks when combining with proper spacers or linkers for construction of SOFs of different architectures.

Here we would like to present the novel structures of the of SOFs formed between *p*-sulfonatocalix[8]arene and iproniazid, in which up-down layers of *p*-sulfonatocalix[8]arene are bridged by well separated pillars of iproniazid cations leading to the formation of large galleries containing water molecules. The crystals of the hydrated form start to loose water upon exposure to air. The partial dehydration and reorganization of the supramolecular framework proceeds *via* a single-crystal to single-crystal mechanism. Interestingly, the phosphate containing crystals of SOF are obtained upon slow evaporation of the aqueous mother solution, as the iproniazid was used in the form of its phosphate salt.

# B-18

## FAZY PLASTYCZNE CZĄSTECZEK AMIN, ALKOHOLI I ICH KORKYSZTAŁY

**Grzegorz Cichowicz, Łukasz Dobrzycki, Michał Cyrański, Roland Boese**

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093Warszawa*

Związki chemiczne których przestrzenne ułożenie atomów można opisać (ograniczyć) sferą tworzą często stałe fazy plastyczne o dalekozasięgowym uporządkowaniu swobodnie rotujących cząsteczek w sieci krystalicznej. Takie sferyczne cząsteczki są statystycznie przypadkowo ułożone w sieci krystalicznej o wysokiej symetrii (układy regularny i heksagonalny). Dopiero ochłodzenie tego typu układów wymusza powstawanie periodycznych motywów strukturalnych stabilizujących i porządkujących strukturę krystaliczną. Dobrymi reprezentantami takiej grupy związków są 2,2-dimetylo-1,3-diaminopropan i 2,2-dimetylo-1,3-propanodiol.

Czysty 2,2-dimetylo-1,3-diaminopropan krystalizuje w temperaturze ok. 302K tworząc fazę plastyczną o symetrii układu regularnego, prawdopodobnie *F*m-3m. Schładzając otrzymaną fazę poniżej temperatury 200K następuje przejście fazowe i układ zaczyna się porządkować i wykazywać symetrię grupy *I*-4.
Podobnie, 2,2-dimetylo-1,3-propanodiol tworzy dwa rodzaje faz – plastyczną i uporządkowaną z przejściem fazowym w temperaturze ok. 316K. Faza niskotemperaturowa krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1/n$.

Oba związki poddano też współkrystalizacji z glikolem etylenowym (w przypadku diaminy) i etylenodiaminy (w przypadku diolu) otrzymując dwie nieopisane dotąd fazy krystaliczne typu amina - alkohol. Otrzymane oba układy różnią się strukturalnie, głównie z powodu innej konformacji cząsteczek zawierających grupę hydroksylową – w przeciwieństwie do diamin, cząsteczki dioli przyjmują konformację o energii dalekiej od minimum globalnego. Mimo bardzo podobnej budowy 2,2-dimetylo-1,3-diaminopropan i 2,2-dimetylo-1,3-propanodiol nie tworzą wspólnego kokryształu. Wszystkie substancje krystaliczne (monokryształy bądź oligokryształy) otrzymałem wykorzystując metodę krystalizacji in situ wspomaganą laserem z wiązką z zakresu podczerwieni.

Ponadto, do charakteryzacji otrzymanych faz krystalicznych i przejść fazowych wykorzystano także dyfrakcję proszkową, spektroskopię Ramana a także skaningową kalorymetrię różnicową.

# B-19

## ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE W CZĄSTECZCE KWASU 2,4-DINITROBENZOESOWEGO

**Maria Marczak[1], Beata Zadykowicz[2], Artur Sikorski[1]**

*[1]Pracownia Krystalochemii, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*
*[2]Pracownia Badań Luminescencyjnych, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*

Właściwości materiałowe ściśle korelują z budową sieci krystalicznej. Wciąż rozwijającą się dziedziną, która skupia się nad powiązaniem tych własności jest inżynieria krystaliczna. Jej zadania to także rozwój metod, zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych, służących do badania, projektowania i syntezy kryształów. Za podstawowe narzędzie stosowane w inżynierii krystalicznej uważa się opis oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych.
W strukturach krystalicznych występują oddziaływania międzycząsteczkowe takie jak: elektrostatyczne (coulombowskie), indukcyjne (polaryzacyjne), dyspersyjne i odpychające (walencyjne, wymienne). Oddziaływania te mają duży wpływ na upakowanie cząsteczek w sieci krystalicznej. Często występującymi typami upakowania jest „jodełka" oraz „stosy". Kwas 2,4-dinitrobenzoesowy wraz z aromatycznymi zasadami azotowymi jest zdolny do formowania kryształów wieloskładnikowych. Obecnie fizykochemia oddziaływań międzycząsteczkowych takich układów nie jest dobrze poznana. Przeprowadzenie dokładnej analizy ww. układów jest istotne z uwagi na aktywność biologiczną aromatycznych zasad azotowych i ich wykorzystanie w przemyśle farmaceutycznym.

Praca została sfinansowana ze środków projektu Badań Służących Rozwojowi Młodych Naukowców (BMN 538-8220-B286-18). Obliczenia kwantowo-chemiczne zostały wykonane w Wrocławskim Centrum Sieciowo-Superkomputerowym (grant nr 215).

**Literatura**

[1] Mossakowska, I., 2006, Doświadczalne i teoretyczne badania struktur polimorficznych monopodstawionych pochodnych nitrobenzenu. Wrocław: Politechnika Wrocławska.
[2] Sikorski, A., Trzybiński, D., 2013, Networks of intermolecular interactions involving nitro groups in the crystals of three polymorphs of 9-aminoacridinium 2,4-dinitrobenzoate · 2,4-dinitrobenzoic acid, Journal of Molecular Structure 1049, 90–98.
[3] Robinson, J., Philp, D., Harris, K., Kariuki, B., 2000, Weak interactions in crystal engineering—understanding the recognition properties of the nitro group, New J. Chem., 24, 799-806.

# B-20

## 9-ALKILOAKRYDYNY – STRUKTURA KRYSTALICZNA ORAZ ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE

**Beata Zadykowicz[a], Michał Wera[b], Piotr Storoniak[b]**

[a]*Pracownia Badań Luminescencyjnych, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański*
[b]*Pracownia Krystalochemii, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański*
*Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*
*e-mail: beata.zadykowicz@ug.edu.pl*

Wzrost zainteresowania w ostatnich kilkunastu latach fotochemią, wyrażający się przede wszystkim rosnącą liczbą publikowanych artykułów na ten temat, jest zrozumiały, biorąc pod uwagę ogromne znaczenie procesów fotochemicznych w przyrodzie, a także ich zastosowanie w biotechnologii, farmakologii, biologii molekularnej, diagnostyce medycznej oraz ochronie środowiska [1]. Interesującym zjawiskiem jest chemiluminescencja, która występuje w efekcie powrotu elektronu ze stanu elektronowo wzbudzonego do stanu podstawowego, któremu towarzyszy uwalnianie energii w postaci światła. Proces ten odgrywa znaczącą rolę w diagnostyce medycznej, gdzie wykorzystywane są głównie znaczniki chemiluminescencyjne [2]. Powszechność zastosowań znaczników chemiluminescencyjnych sprawia, że są one intensywnie badane pod kątem budowy oraz posiadanych cech [3,4].

W komunikacie przedstawione zostaną badania dotyczące struktury krystalicznej oraz oddziaływań cząsteczkowych w krystalicznych pochodnych akrydyny podstawionych w pozycji 9 rdzenia grupami alkilowymi. Zaprezentowana zostanie analiza wpływów w energię sieci krystalicznej obliczona z wykorzystaniem metod kwantowo-chemicznych.

Obliczenia kwantowo-chemiczne zostały wykonane we Wrocławskim Centrum Sieciowo-Superkomputerowym z użyciem programu Gaussian 09 (grant nr 215).

### Literatura

[1] A. Roda, P. Pasini, M. Guardigli, M. Baraldini, M. Musiani, M. Mirasoli, *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, *366*, 752.
[2] G. Zomer, J.F.C. Stavenuiter, *Anal. Chim. Acta* **1989**, *227*, 11.
[3] M. Wera, P. Storoniak, I.E. Serdiuk, B. Zadykowicz, *J. Mol. Struct.* **2016**, *1105*, 41.
[4] B. Zadykowicz, P. Storoniak, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *129*, 1613.

# B-21

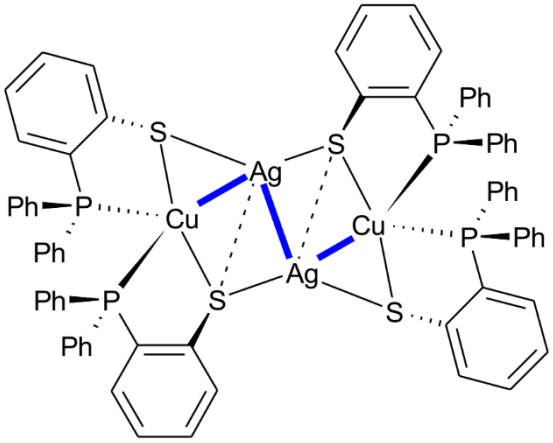
# CHARAKTERYSTYKA STRUKTURALNA ORAZ CZASOWO-ROZDZIELCZE POMIARY FOTOLUMINESCENCJI WYBRANYCH KOMPLEKSÓW METALI PRZEJŚCIOWYCH GRUPY XI

**Piotr Łaski[a], Jakub Drapała[b], Krzysztof Durka[b], Radosław Kamiński[a], Katarzyna N. Jarzembska[a]**

*[a]Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Polska*
*[b]Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, Polska*

Współczesne metody fotokrystalograficzne pozwalają na poznanie natury krótkotrwałych zmian strukturalnych w kryształach aktywnych optycznie związków chemicznych.[1] Do takich związków należą między innymi kompleksy metali przejściowych, w których rolę atomów centralnych pełnią atomy pierwiastków z grupy miedziowców (Cu, Ag, Au).

Dzięki szczególnej konfiguracji elektronowej pierwiastków grupy XI, $d^{10}$, ich kompleksy wykazują intersujące właściwości optyczne, które mogą znaleźć zastosowanie w dziedzinach inżynierii materiałowej oraz optoelektronice.[2,3] Właściwości te mogą być dodatkowo modyfikowane poprzez odpowiedni dobór ligandów organicznych, w szczególności poprzez ligandy zawierające wiązania nienasycone, takich jak grupa fenylowa lub nitrylowa. Przykład takiego związku, wielocentrowy kompleks zawierający atomy miedzi oraz srebra, przedstawiony został na Rys. 1.




Rys. 1. Kompleks $Ag_2Cu_2(PS)_4$.

Niniejsza praca przedstawia charakterystykę zsyntezowanych nowych związków kompleksowych wykazujących obiecujące właściwości optyczne. Zaprezentowano zmierzone przy użyciu metody dyfrakcji rentgenowskiej na monokrysztale struktury związków, jak również odpowiadające tym związkom wyniki pomiarów wzbudzanej laserowo czasowo-rozdzielczej fotoluminescencji uzyskane przy wykorzystaniu laboratoryjnego układu optycznego z detekcją ICCD.

Przy wzbudzeniu laserem o długości fali 355 nm, badane związki wykazały emisję światła o maksimum w zakresie 400-550 nm. Zmierzone czasy życia wzbudzonych stanów emisyjnych/zaniku luminescencji znalazły się w przedziale 20-35 μs. Dla badanych układów przeprowadzono także pomiary fotokrystalograficzne z wykorzystaniem czasowo-rozdzielczej metody Lauego na synchrotronie Advanced Photon Source w Chicago, USA, w celu określenia zmian strukturalnych zachodzących podczas wzbudzenia impulsem lasera. Wyniki są obecnie opracowywane. Znajomość struktur, charakterystyki emisyjnej zmierzonych w niniejszej pracy kompleksów, a także natury badanych stanów wzbudzonych, może przyczynić się w przyszłości do świadomego projektowania materiałów funkcjonalnych.

P.Ł., R.K. i K.N.J. dziękują grantom SONATA (2016/21/D/ST4/03753, 2014/15/D/ST4/02856) Narodowego Centrum Nauki za wsparcie finansowe. Pomiary czasowo-rozdzielcze przeprowadzono na linii BioCARS na synchrotronie Advanced Photon Source, ośrodku operowanym przez U.S. Department of Energy (DOE) Office of Science (DE-AC02-06CH11357). BioCARS jest również wspierany przez National Institute of General Medical Sciences (National Institutes of Health; R24GM111072). Sektor 14. został sfinansowany częściowo dzięki współpracy z Philipem Anfinrudem (NIH/NIDDK).

**Literatura**

[1] Jarzembska K.N., Kamiński R., Fournier B., Trzop E., Sokolow J.D., Henning R., Chen Y., Coppens P. (2014). *Shedding light on the photochemistry of coinage-metal phosphorescent materials: a time-resolved Laue diffraction study of an AgI -CuI tetranuclear complex***.** *Inorg. Chem.* 53, 10594-10601.

[2] Jarzembska K.N., Hapka M., Kamiński R., Bury W., Kutniewska S.E., Szarejko D., Szczęśniak M.M. (2019). *On the Nature of Luminescence Thermochromism of Multinuclear Copper(I) Benzoate Complexes in the Crystalline State. Crystals*, 9, 36.

[3] Yam, V. W.-W., Lo, K. K.-W. (1999) *Luminescent polynuclear $d^{10}$ metal complexes, Chem. Soc. Rev.*, 28, 323.

# B-22

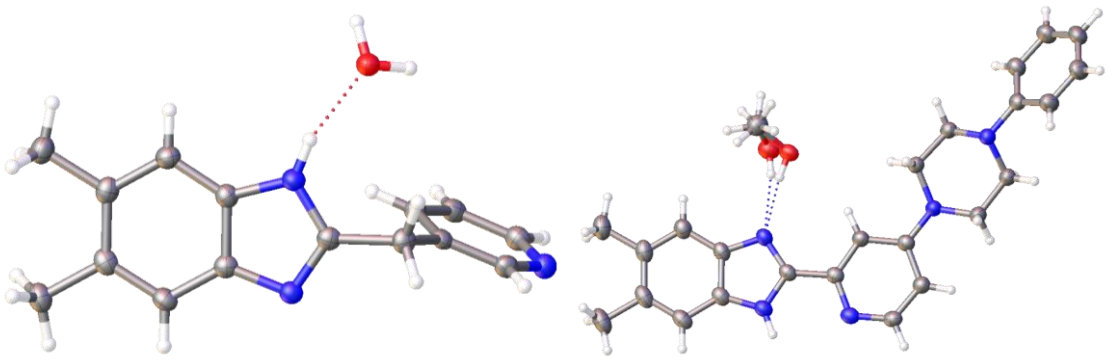
## STRUKTURA A AKTYWNOŚĆ NOWYCH POCHODNYCH 5,6-DIMETYLOBENZYMIDAZOLI O DZIAŁANIU TUBERKULOSTATYCZNYM

**Adam Truchlewski[1], Małgorzata Szczesio[1], Andrzej Olczak[1], Katarzyna Gobis[2]**

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

Pochodne 5,6-dimetylobenzymidazoli zostały zaprojektowane, jako potencjalne bakteriostatyki. Wykazano ich aktywność tuberkulostatyczną przeciw szczepom *Mycobacterium tuberculosis*.

Związki **A** i **B** zostały zbadane rentgenograficznie. Otrzymane kryształy obu związków zawierają w swojej strukturze rozpuszczalnik (związku **A** cząsteczkę wody, a związku **B** metanolu). W krysztale związku **B** struktura wykazuje nieuporządkowanie, które zorientowane jest na cząsteczce $CH_3OH$ (rys.).



**A** **B**

| | związek **A** | związek **B** |
|---|---|---|
| Grupa przestrzenna | $P2_1/n$ | Pbca |
| Komórka elementarna | 5,8524(1) Å; 7,1549(1) Å; 31,4816(4) Å; 94,061(1)° | 11,1979(1) Å; 13,5759(1) Å; 28,5863(2) Å |
| $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ | 5,37% | 5,56% |

# B-23

## CRYSTAL STRUCTURES OF PORPHYCENE BASED SUPRAMOLECULAR BUILDING BLOCKS

**Barbara Leśniewska[1], Agnieszka Gajewska[1], Arkadiusz Listkowski[1,2] and Jacek Waluk[1,2]**

*[1]Institute of Physical Chemistry Polish Academy of Sciences; Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland*
*[2]Faculty of Mathematics and Natural Sciences, College of Science, Cardinal Stefan Wyszyński University, Dewajtis 5, 01-815 Warsaw*

Porphyrinoids are important synthetic building blocks in supramolecular chemistry and crystal engineering due to their intrinsic functionalities and rigid structural theme. For porphyrins, a series of well-defined isomers have been synthesized: porphycene, hemiporphycene, corrphycene, isoporphycene, "inverted" porphyrin. Compared to porphyrins, the number of studies on these isomers is small.

We want to present here two novel porphycene derivatives which were synthesized and isolated through recrystallization (Fig. 1). Both compounds showed interesting photophysical and structural properties.

These studies may contribute to the development of supramolecular architectures of high complexity with designed properties. They may be also relevant for the design of new functional materials.

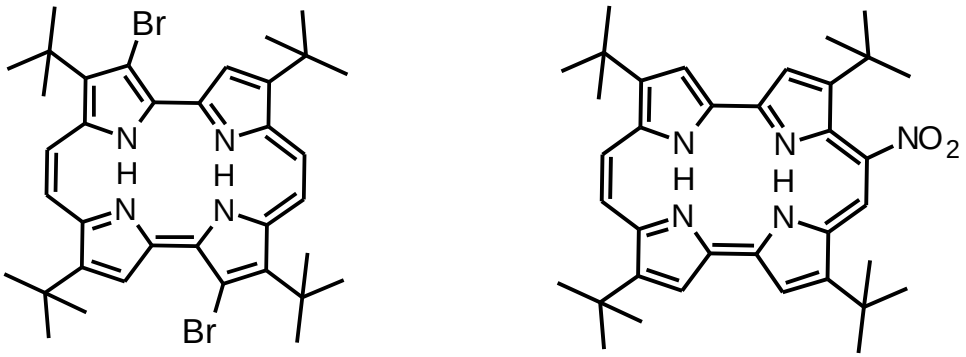



Fig. 1. Structural formulae: (a) dibromo-2,7,12,17-tetra-*tert*-butylporphycene; (b) 9-nitro-2,7,12,17-tetra-*tert*-butylporphycene.

# B-24

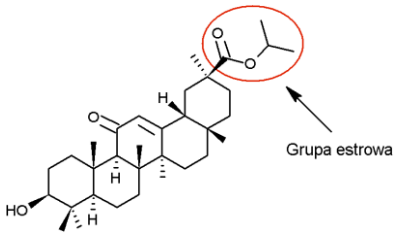
## POLIMORFIZM I PRZEJŚCIE FAZOWE W KRYSZTAŁACH ESTRU IZOPROPYLOWEGO KWASU GLICYRETYNOWEGO

**Dominik Langer, Barbara Wicher, Ewa Tykarska**

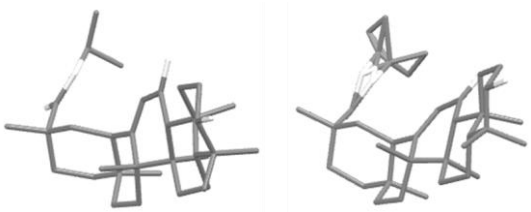
*Katedra i Zakład Technologii Chemicznej Środków Leczniczych, Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*

Polimorfizm polega na występowaniu danego związku chemicznego w różnych odmianach krystalicznych, co z kolei może mieć wpływ na jego właściwości fizykochemiczne i farmaceutyczne np. na biodostępność [1].

Kwas glicyretynowy (GE) jest związkiem pochodzenia naturalnego wykazującym liczne właściwości biologiczne oraz działającym synergistycznie z innymi lekami [2]. W ramach projektu nad pochodnymi GE zsyntezowano oraz określono strukturę krystaliczną [3] jego estru izopropylowego (Rys.1). Kryształy tej pochodnej mierzone zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w 130 K należą do grupy przestrzennej $P2_12_12_1$, a parametry komórki elementarnej wynoszą: $a$ = 11.7789(2) Å, $b$ = 13.0812(3) Å, $c$ = 18.7845(4) Å. Cząsteczki estru są w strukturze uporządkowane i poprzez oddziaływania




Rys. 1. Struktura estru izopropylowego kwasu glicyretynowego



Rys. 2. Różnice w konformacji cząsteczek badanego estru dwóch form polimorficznych *11* (**lewy**) i *13* (**prawy**)

Van der Waalsa tworzą wstęgi równoległe do kierunku [100], które następnie asocjują w warstwy.

W kolejnym etapie badań wykonano kokrystalizację estru izopropylowego GE z substancjami wykazującymi aktywność biologiczną. Zamiast zaplanowanych układów wieloskładnikowych otrzymano drugą formę polimorficzną estru GE, której kryształy mierzone w temperaturze pokojowej również należą do grupy przestrzennej $P2_12_12_1$, ale parametry ich komórki elementarnej wynoszą: $a$ = 13.1792(2) Å, $b$ = 13.2491(2) Å, $c$ = 17.2189 (2) Å. Zatem w stosunku do pierwszej formy parametr $a$ komórki elementarnej jest zmieniony z 11.7 Å na 13.2 Å, oraz parametr $c$ z 18.8 Å na 17.2 Å. W związku z długością parametru $a$, formy te będą nazywane odpowiednio polimorfem *11* oraz polimorfem *13*.

Ułożenie cząsteczek estru w krysztale w obydwu formach polimorficznych jest zasadniczo takie samo. Natomiast w formie *13* obserwuje się nieporządek podstawnika izopropylowego (Rys. 2).

Podczas próby rejestracji wiązek dyfrakcyjnych dla polimorfu *13* w temperaturze 130 K okazało się, iż ma on parametry komórki elementarnej polimorfu *11*. Wykonano, zatem badania temperaturowe dla monokryształu polimorfu *13* i okazało się, iż już

w temperaturze 285 K następuje przejście z formy *13* na *11*, która pozostaje formą stabilną w temperaturze 290 K.

**Literatura**

[1] J. Bernstein, *Polymorphism in Molecular Crystals*, Oxford Univeristy Press, New York, (2002).
[2] C.S. Lee, Y.J. Kim, M.S. Lee, E.S. Han, S.J. Lee, *Life Sci*., **83** (2008), 481.
[3] D. Langer, B. Wicher, W. Szczołko, M. Gdaniec, E. Tykarska, *Acta Crystallogr. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, **72** (2016), 584.

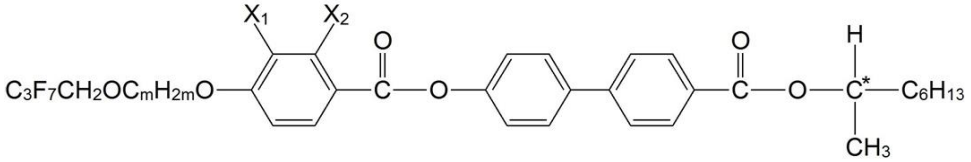
# B-25

## POLIMORFIZM CIEKŁOKRYSTALICZNEGO ZWIĄZKU 4FF BADANY METODĄ JEDNOCZESNEGO POMIARU XRD-DSC

**A. Deptuch[1], M. Skolarczyk[1,*], K. Jungeun[2], T. Jaworska-Gołąb[1], M. Urbańska[3], M. Tykarska[3], M. Marzec[1]**

*[1]Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński, Kraków*
*[2]XRD Analysis Group, Application Laboratories, Rigaku Corporation, Haijima, Japan*
*[3]Instytut Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa*
**maciej.skolarczyk@student.uj.edu.pl*

Związki posiadające fazy ciekłokrystaliczne należą do klasy nowych materiałów, znajdujących zastosowanie m.in. w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych (LCD). W chwili obecnej są to głównie nematyczne ciekłe kryształy. Możliwe jest również skonstruowanie wyświetlaczy na bazie ferro- lub antyferroelektrycznych faz smektycznych, o lepszych parametrach użytkowych (szerszy kąt widzenia, lepsze odwzorowanie koloru). Obiecującym szeregiem wykazującym takie właściwości są związki o wzorze strukturalnym przedstawionym na Rys. 1, oznaczane skrótem $mX_1X_2$ [1].




Rys. 1. Wzór strukturalny ciekłokrystalicznych estrów $mX_1X_2$ (m= 2, 4-7; $X_1$ i $X_2$ to H lub F).

Metoda jednoczesnego pomiaru XRD-DSC umożliwia badanie tej samej próbki w tym samym czasie metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) [2]. Dla związku 4FF pomiary zostały przeprowadzone w zakresie kątowym $2\theta = 1.5\text{-}29.5^o$ dla temperatur z zakresu 0-120°C (próbka została wstępnie ogrzana od temperatury pokojowej do temperatury 120°C, dyfraktogramy i krzywe DSC były rejestrowane przy chłodzeniu a następnie ogrzewaniu z szybkością 2°C/min). Uzyskane wyniki umożliwiły ustalenie następującej sekwencji faz podczas ochładzania: *Iz* (115°C) *SmC** (92°C) *SmC*$_A$* (65°C) *Kr4* oraz *Kr4* (46°C) *Kr3* (58°C) *Kr2* (74°C) *Kr1* (83°C) *SmC$_A$* (96°C) *SmC** (114°C) *Iz* podczas ogrzewania, gdzie *Kr1-Kr4* oznaczają fazy krystaliczne (o różnej strukturze), *SmC*$_A$* i *SmC** oznaczają chiralne pochylone fazy smektyczne (antyferroelektryczna i ferroelektryczna, odpowiednio), a *Iz* oznacza ciecz izotropową.

**Literatura**

[1] M. Żurowska, *et al*., Influence of alkoxy chain length and fluorosubstitution on mesogenic and spectral properties of high tilted antiferroelectric esters, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 2144–2153.
[2] T. Arii, *et al*., A new simultaneous apparatus for X-ray diffractometry and differential scanning calorimetry (XRD-DSC), *Thermochim. Acta* **325** (1999) 151–156.

# B-26

## STIMULATED COLOR-CHANGE IN MULTICOMPONENT ORGANIC CRYSTALS CONTAINING 6-AMINO-1-METHYL-5-NITROSOURACIL

**Agnieszka Rydz, Marlena Gryl, Katarzyna Marta Stadnicka**

*Faculty of Chemistry, Jagiellonian University in Kraków*
*Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*

Chromic phenomena correspond to the color change of a given material which can be a result of a stimuli such as light (photochromism)[1], temperature (thermochromism)[2] or pressure (piezochromism)[3]. The presence of various intermolecular interactions between building blocks in a crystal such as ionic interactions, hydrogen bonds and other dispersive forces could also alter absorption properties of a crystalline material. Those systems focus much attention as they have wide range of applications, e.g. in production of photochromic lenses, biosensors, visual displays *etc*.[4] Promising molecules in design of chromic materials are chromogens, which are colored substances themselves. The combination of chromogen with a second colorless component enables formation of differently colored crystals due to changes in intermolecular interactions and in electronic properties of crystal components.

One of such chromogens is 6-amino-1-methyl-5-nitrosouracil which forms purple crystalline phase with the structure unknown till now. Here we present also the crystal structures of differently colored multicomponent organic crystals containing 6-amino-1-methyl-5-nitrosouracil found from single X-ray diffraction studies (Figure 1). Their absorption properties were examined using UV-Vis spectroscopy. In order to investigate the influence of intermolecular interactions on the absorption properties of obtained materials, we performed theoretical calculations of Non-Covalent Interaction index[5] as well as Hirshfeld surface analysis[6].

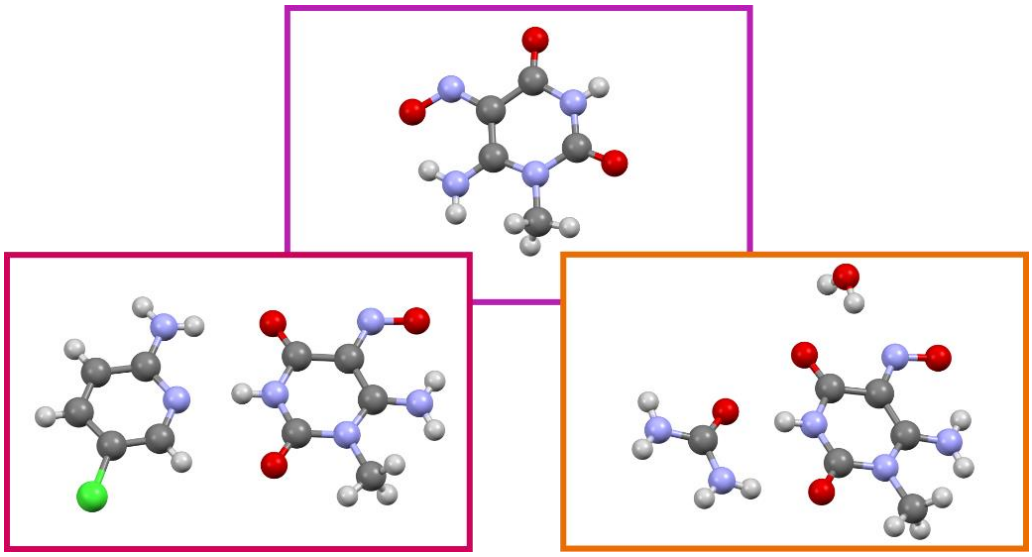


Fig. 1. Asymmetric unit of 6-amino-1-methyl-5-nitrosouracil (top), 6-amino-1-methyl-5-nitrosouracil—2-amino-5-chloropyridine co-crystal (left) and 6-amino-1-methyl-5-nitrosouracil—urea hydrate (right).

**References**

[1] Scott, J. L.& Tanaka, K. (2005). *Cryst. Growth Des*. 5(3), 1209-1213.
[2] Morita, Y., Suzuki, S., Fukui, K., Nakazawa, S., Kitagawa, H., Kishida, H., Okamoto, H., Naito, A., Sekine, A., Ohashi, Y., Shiro, M., Sasaki, K., Shiomi, D., Sato, K., Takui, T. & Nakasuji, K. (2008). *Nature Materials*. Vol. 7, 48-51.
[3] Tchoń, D. & Makal, A. (2019). Acta Cryst. B75, 343-353.
[4] Bamfield, P., Hutchings, M. G. *Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry: Edition 3*, 2018, The Royal Society of Chemistry.
[5] Contreras-Garciá, J., Johnson, E. R., Keinan, S., Chaudret, R., Piquemal, J.-P., Beratan, D. N. & Yang, W. (2011). *J. Chem. Theory Comput.* 7, 625-632.
[6] Spackman, M. A. & Jayatilaka, D. (2009). *CrystEngComm*, 11, 19–32.

# B-27

## KRYSTALICZNE SOLWATY *N*-TRIFENYLOACETYLOTYROZYNY

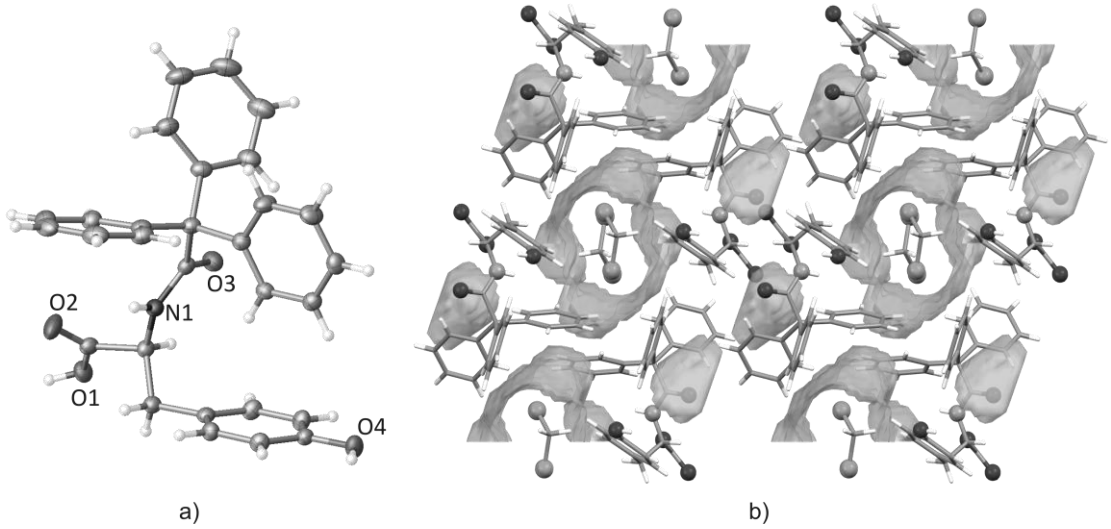
**Agnieszka Czapik[a,b], Marcin Kwit[a,b]**

*[a]Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań;*
*[b]Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Centrum Zaawansowanych Technologii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań*

W chemii organicznej grupa trytylowa jest powszechnie używana jako grupa zabezpieczająca, a w chemii supramolekularnej – do konstrukcji maszyn molekularnych oraz kompleksów typu gość-gospodarz. Ze względu na dużą objętość grupy trytylowej, jej obecność w cząsteczce może sprzyjać powstawaniu w sieci krystalicznej przestrzeni dostępnych dla cząsteczek gościa, którego rolę w szczególnych przypadkach mogą pełnić cząsteczki rozpuszczalnika [1].

Badania miały na celu otrzymanie solwatów *N*-trifenyloacetylotyrozyny [2], zarówno formy racemicznej jak i optycznie czynnej, z halogenopochodnymi metanu. Projektowane struktury krystaliczne mają budowę zbliżoną do materiału porowatego, a różnorodność użytych rozpuszczalników miała pozwolić na manipulację rozmiarami porów. Warunki krystalizacji miały wpływ na rodzaj tworzonego krystalicznego produktu - jego stechiometrię i sposób ułożenia cząsteczek.

Przedyskutowany zostanie zarówno sposób asocjacji rozpuszczalnika w krysztale, jak i agregacji cząsteczek *N*-trifenyloacetylotyrozyny, wynikający z bogactwa grup funkcyjnych oraz labilności konformacyjnej cząsteczki (Rys. 1).




Rys. 1. a) Struktura cząsteczki N-trifenyloacetylotyrozyny oraz b) upakowanie cząsteczek w krysztale solwatu z dichlorometanem.

.

**Literatura**

[1] M. Akazome, w Advances in Organic Crystal Chemistry, R. Tamura, M. Miyata (Eds.); Springer: Japan; 2015; pp. 463-482.
[2] W. Bendzińska-Berus, M. Jelecki, M. Kwit U. Rychlewska, *CrystEngComm* **22** (2019).

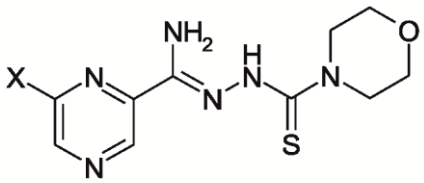
# B-28

## STRUKTURA KRYSTALICZNA 6-PODSTAWIONYCH POCHODNYCH PIRAZYNO-2-KARBOHYDRAZONAMIDU

**Małgorzata Szczesio[a], Dagmara Ziembicka[b], Katarzyna Gobis[b], Andrzej Olczak[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*

Ze względu na częste przypadki lekoopornej gruźlicy ciągle ważne jest poszukiwanie nowych, skutecznych związków aktywnych na prątki. W ramach projektu określono strukturę krystaliczną dwóch związków (Schemat, Tabela) wykazujących aktywność przeciwgruźliczą. Związki te wykazują inną tautomerię, co powoduje różne schematy wiązań wodorowych.




X=

1 Cl

2 —N

| Związek | Grupa przestrzenna | Parametry komórki elementarnej [Å,°] | R1 [%] |
|---|---|---|---|
| **1** | $P2_1/c$ | **a** 7,76780(10) **b** 26,4167(3) **c** 6,73110(10) **β** 108,691(2) | 3,2 |
| **2** | $P2_1/n$ | **a** 8,6299(2) **b** 7,2301(2) **c** 27,6145(5) **β** 94,241(2) | 5,1 |

Badania sfinansowano ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu Opus 13 na podstawie decyzji numer DEC-2017/25/B/NZ7/00124.

# B-29

## SYNTEZA I STRUKTURA NOWYCH POCHODNYCH 3-FENYLOTIO-PIKOLINOHYDRAZONAMIDU

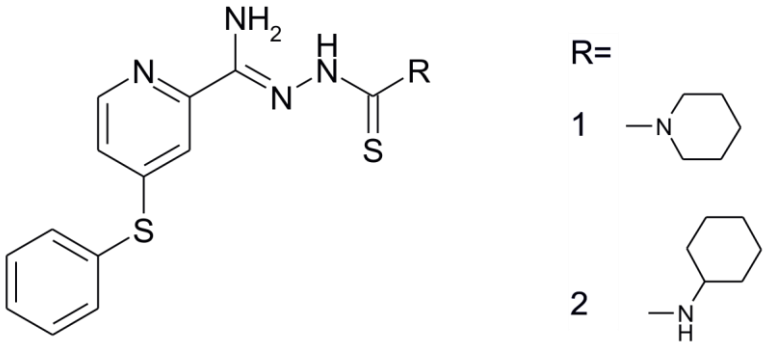
**Andrzej Olczak[a], Malwina Krause [b], Katarzyna Gobis[b], Małgorzata Szczesio[a]**

*[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*

Obserwowany wzrost zachorowań na gruźlicę zwiększa zainteresowanie nowymi lekami tuberkulostatycznymi. Jednym z farmakoforów determinujacych aktywność przeciwbakteryjną jest hydrazynokarbotioamid. Na jego bazie zaprojektowano serię pochodnych tiosemikarbazydowych o potencjalnej aktywności tuberkulostatycznej.

W celu otrzymania związków **1** i **2** (Schemat), atom chloru 4-chloropikolinonitrylu podstawiono tiofenolem, a następnie podstawiony nitryl przeprowadzono w metyloiminoester. Pochodną **1** otrzymano w wyniku reakcji metyloiminoestru z cykloalkiloaminokarbotiohydrazyną, natomiast aby otrzymać pochodną **2** metyloiminoester przeprowadzono w amidrazon, a następnie poddano reakcji z izotiocyjanianem cykloheksylu.

Dla obu związków (pochodnych 3-fenylotiopikolinohydrazonamidu) określono ich strukturę krystaliczną i molekularną (Tabela). Cząsteczki związków **1** i **2** charakteryzują się całkowicie odmienną budową przestrzenną.




| Związek | Grupa przestrzenna | Parametry komórki elementarnej [Å,°] | R[%] |
|---|---|---|---|
| **1** | $P2_1/n$ | a=9,6354(1), b=11,5707(1), c=32,5336(3), β=97,429(1) | 5,25 |
| **2** | P-1 | a=9,9607(1); b=11,4800(2); c=17,9470(2); α=79,552(1); β=75,589(1); γ=85;158(1) | 4,41 |

Badania sfinansowano ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu Opus 13 na podstawie decyzji numer DEC-2017/25/B/NZ7/00124.

# B-30

## ARCHITECTURE OF HYDROGEN BONDING NETWORK IN 1H-PYRAZOLE-1-CARBOXIMIDAMIDE SALTS

**Piotr Rejnhardt, Marek Daszkiewicz**

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

1H-Pyrazole-1-carboximidamide is a popular substrate in organic synthesis of products containing guanidinium group. These compounds have potential application in biology, because of very high solubility in water and bioavailability. In this work we present six new compounds containing 1H-Pyrazole-1-carboximidamidium cation (H1-HP), as potentially new functional material: (HPCA)Cl (**1**), (HPCA)Cl·$H_2O$ (**2**), (HPCA)$NO_3$ (**3**), (HPCA)$_2$I($I_3$) (**4**), (HPCA)Br (**5**), (HPCA)$SO_4$ (**6**). Compound **1** crystallizes in $P2_1/n$ space group ($a$ = 4.821, b = 14.084, c = 9.888 Å, $\beta = 92.567$ $\alpha = \gamma = 90$ deg), compound **2** in *P-1* space group ($a$ = 4.895, b = 9.090, c = 9.437 Å, $\alpha = 68.408$ $\beta = 87.383$ $\gamma = 81.492$ deg), compound **3** in $P2_1/c$ space group ($a$ = 5.157, b = 10.274, c = 14.070 Å $\beta = 100.362$ $\alpha = \gamma = 90$ deg) compound **4** in *P-1* space group ($a$ = 7.336, b = 10.694, c = 12.913 Å, $\alpha = 72.536$ $\beta = 75.929$ $\gamma = 85.996$ deg), compound **5** in $P2_1/c$ space group ($a$ = 4.860, b = 9.477, c = 15.241 Å, $\beta = 90.576$ $\alpha = \gamma = 90$ deg) and compound **6** in $P2_1/c$ space group ($a$ = 10.681, b = 9.643, c = 8.147 Å, $\beta = 95.722$ $\alpha = \gamma = 90$ deg). Phase transition occurs upon cooling the crystal of (HPCA)$NO_3$. A lowering of crystal symmetry is observed, $P2_1/c \rightarrow$ *P-1*. In the studied crystals, most important hydrogen bonds are formed between carboximidamide group from cation and inorganic anions. They create complex network of hydrogen bonds which is analysed using graph-set approach.

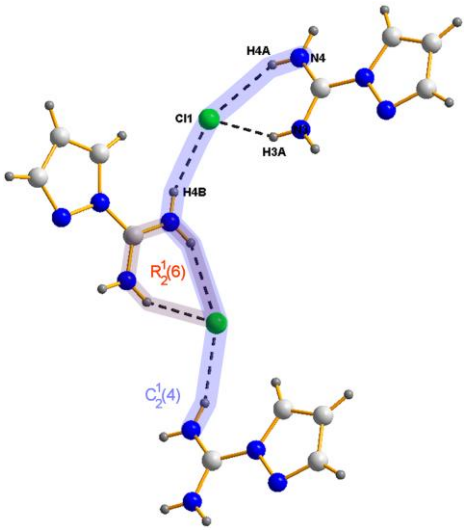



Fig. 1. A view of hydrogen bonding patterns for (HPCA)Cl (**1**) along *a* axis.

# B-30

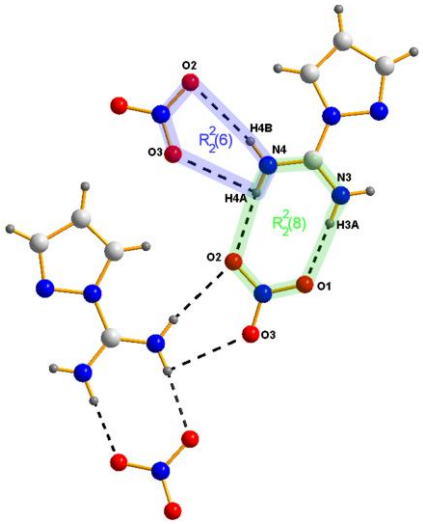



Fig. 2. A view of hydrogen bonding patterns for (HPCA)$NO_3$ (**3**) along *c* axis.

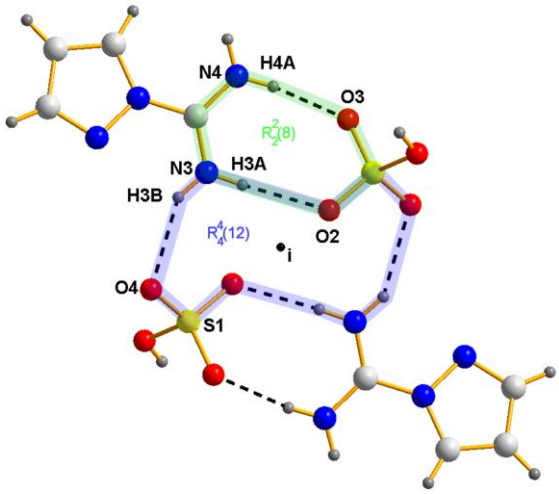



Fig. 3. A view of hydrogen bonding patterns for (HPCA)$SO_4$ (**6**) along *c* axis.

# B-31

## STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF 3-BROMO-4-METHYLTHIO-2,6-LUTIDINE N-OXIDE AND ITS EUROPIUM(III) AND TERBIUM(III) COMPLEXES

**Iwona Bryndal[1], Jerzy Hanuza[2], Patrycja Godlewska[3], Radosław Lisiecki[2], Jan Janczak[2], Jadwiga Lorenc[3], Jerzy Cieplik[1]**

*[1]Department of Drugs Technology, Faculty of Pharmacy with Division of Laboratory Diagnostics, Wroclaw Medical University, Borowska 211A, 50-556 Wrocław, Poland*
*[2]Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna2, 50-422 Wrocław, Poland*
*[3]Department of Bioorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Food Technology, Faculty of Engineering and Economics, Wrocław University of Economics, Komandorska 118/120, 53-345 Wrocław, Poland*

New pyridine N-oxide compound, namely, 3-bromo-4-methylthio-2,6-lutidine N-oxide (**L**) and its europium **1**(Eu) and terbium **2**(Tb) complexes were synthesized and characterized by means of X-ray diffraction technique, IR, Raman, electron UV-VIS and emission spectra measurements. X-ray diffraction analysis reveals that the studied complexes are isostructural. They crystallize in the monoclinic system with $P2_1/m$ space group. The crystal structure was solved for two complexes of the formula $[Ln(L)(H_2O)_7]Cl_3 \cdot (L)_3$ where Ln = Eu and Tb, denoted as **1**(Eu) and **2**(Tb), and L = 3-bromo-4-methylthio-2,6-lutidine-*N*-oxide. Their eight coordinated $LnO_8$ polyhedron contains one oxygen of the N-oxide group and seven oxygen atoms of the water units (Fig. 1).

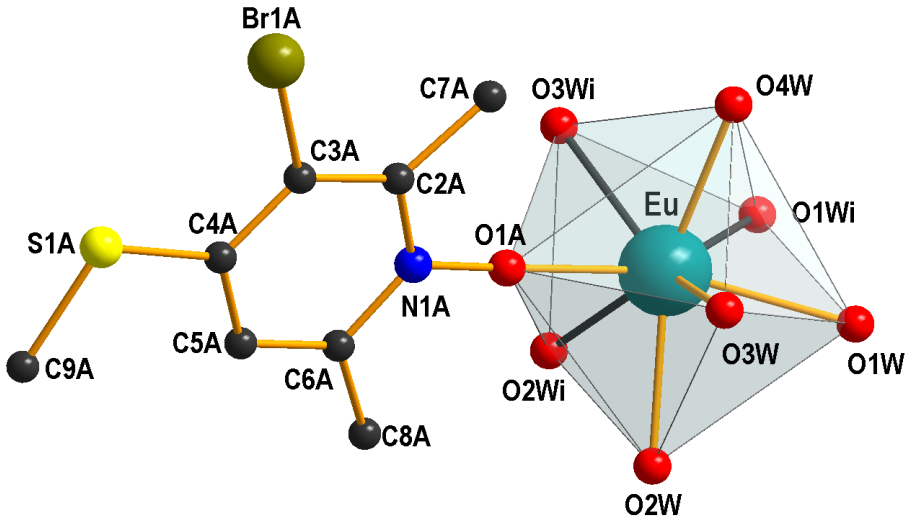



Fig. 1. View of the coordination environment of $Eu^{3+}$ ion in **1**(Eu) complex showing the atom labeling scheme. Atoms composing the asymmetric unit are connected by light orange-filled bonds. H atoms are omitted for clarity. Symmetry code: (i) $x, -y+3/2, z$.

**Acknowledgement**: The present work was supported by Polish National Center of Science under the grant No. 2014/15/B/ST5/04730.

# B-32

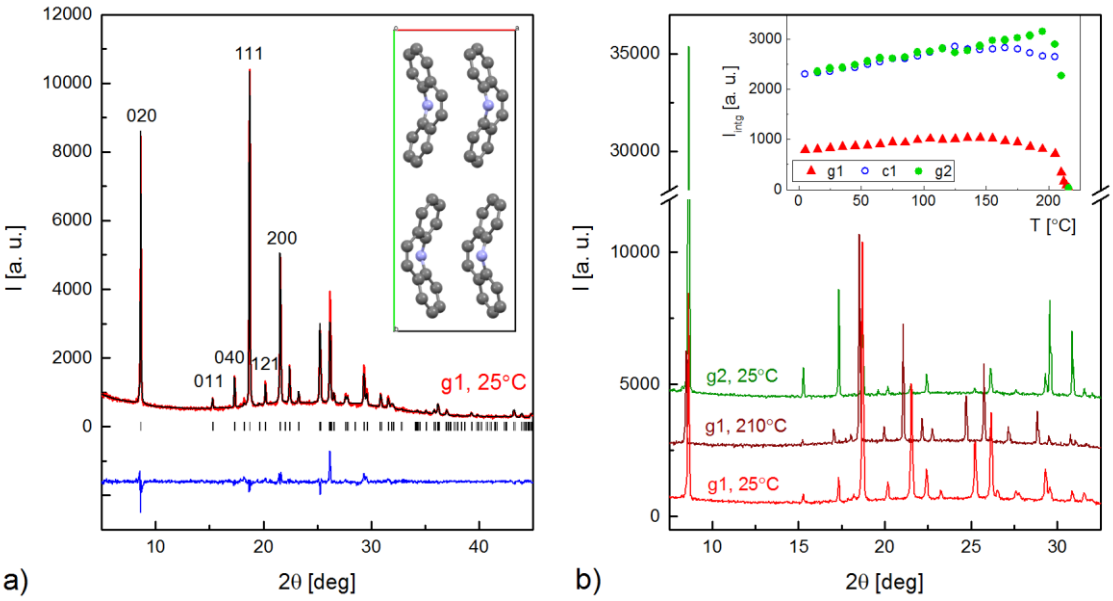
## SEKWENCJA PRZEJŚĆ FAZOWYCH I STRUKTURA KRYSTALICZNA IMINOSTILBENU

**A. Dołęga[1], A. Deptuch[2], P.M. Zieliński[1], T. Jaworska-Gołąb[2,*]**

*[1]Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego PAN, Kraków*
*[2]Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński, Kraków*
*[*]teresa.jaworska-golab@uj.edu.pl*

Pochodnymi iminostilbenu (IMB) jest część leków przeciwpadaczkowych i przeciwdepresyjnych. Doniesienia literaturowe są zgodne w tym, że IMB krystalizuje w układzie rombowym, ale nie ma zgodności co do grupy przestrzennej [1,2].

Polimorfizm IMB ($C_{14}H_{11}N$; Sigma-Aldrich) badany był w zakresie temperatur 5-230°C metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (różnicowy kalorymetr skaningowy DSC 2500 (TA Instruments) typu heat-flux, wyposażony w system chłodzenia ciekłym azotem) i dyfrakcji rentgenowskiej w geometrii poziomej rotującej kapilary (dyfraktometr Empyrean (PANalytical), CuKα, zwierciadło paraboliczne, detektor PIXcel, przystawka temperaturowa Cryostream 700 Plus (Oxford Cryosystems)). Do analizy dyfraktogramów wykorzystano program FullProf [3].




Rys. 1. Dyfraktogramy iminostilbenu: (a) w 25°C podczas pierwszego ogrzewania (z dopasowaniem metodą Rietvelda dla struktury przedstawionej w [1]) oraz (b) w 25 i 210°C podczas pierwszego ogrzewania (g1) i w 25°C podczas ponownego ogrzewania (g2). We wstawkach, odpowiednio, wizualizacja struktury IMB (bez atomów wodoru) w rzucie na płaszczyznę (001) i temperaturowa zależność natężenia refleksu obserwowanego przy 2θ = 8.6° (w cyklu grzanie-chłodzenie-grzanie).

**Literatura**

[1] P.J.P. Reboul, B. Cristau, J.C. Soyfer, J. Estienne, *Acta Cryst.* B **36** (1980) 2683-2688.
[2] M.P. Sadashiva, B.H. Doreswamy, Basappa, K.S. Rangappa *et al.*, *J. Chem. Cryst.* **35** (2005) 171-175.
[3] J. Rodríguez-Carvajal, Physica B **192** (1993) 55-69; online: *https://www.ill.eu/sites/fullprof/*

# B-33

## BADANIE POTENCJAŁU NITROWYCH KOMPLEKSÓW KOBALTU JAKO UKŁADÓW FOTOPRZEŁĄCZALNYCH

**Krystyna A. Deresz, Sylwia E. Kutniewska, Radosław Kamiński, Adam Krówczyński, Katarzyna N. Jarzembska**

*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Polska*

Związki kompleksowe kobaltu mają szereg ciekawych zastosowań, m.in. jako katalizatory reakcji utleniania,[1] czy też jako komponenty konglomeratów.[2] W literaturze dostępne są także informacje o nitrowych kompleksach kobaltu, które dzięki izomeryzacji grupy nitrowej, głównie pod wpływem temperatury, mogą stanowić związki przełączalne. Jest to bardzo interesująca właściwość tych związków i ważny aspekt w kontekście ewentualnych ich zastosowań np. w optoelektronice. Niestety do tej pory nie zostały one przebadane dokładnie pod tym kątem. Niewiele jest również informacji o możliwościach przełączania takich układów za pomocą światła.

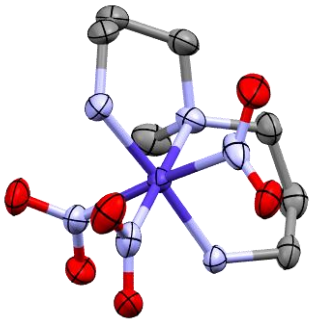
W ramach naszego projektu zamierzamy przebadać serię kompleksów kobaltowych, w których centrum metaliczne koordynowane jest przez różną liczbę grup nitrowych. Chcielibyśmy zbadać, czy ulegają one reakcji izomeryzacji w ciele stałym, a jeśli tak, to w jakich warunkach i na ile można proces ten stymulować poprzez naświetlenie odpowiedniego kryształu. Interesującą kwestią jest również wpływ upakowania cząsteczek w krysztale i oddziaływań międzycząsteczkowych na przebieg badanego procesu oraz możliwość selektywnego przełączania grup nitrowych.

Prezentowany tu pierwszy z analizowanej przez nas grupy związek **1**, *mer*-$Co(Me\text{-}dpt)(NO_2)_3$ (Me-dpt = 3,3'-diamino-N-metylopropanodiamina), posiada trzy grupy nitrowe związane z centrum kobaltowym. Kompleks krystalizuje jako racemat w niecentrosymetrycznej grupie $Pca2_1$. Analizując jego upakowanie, można zauważyć, że molekuły o tej samej chiralności tworzą homochiralne łańcuchy, łącząc się między sobą wiązaniami wodorowymi.[3] Dwie grupy $NO_2$ oddziałują z sąsiednimi cząsteczkami poprzez stosunkowo silne wiązania wodorowe typu O···H−N z fragmentem aminowym sąsiednich cząsteczek. W przypadku trzeciej występują słabsze wiązania wodorowe typu O···H−C, które ułatwiają zajście reakcji izomeryzacji.

Przeprowadzone do tej pory badania objęły spektroskopię UV-Vis w roztworze i ciele stałym, wielotemperaturowe pomiary dyfrakcji rentgenowskiej na monokrysztale oraz wstępne pomiary fotokrystalograficzne przy użyciu zaprojektowanej przez nas przystawki laserowej [4], która umożliwia naświetlanie próbki *in situ*. Możemy stwierdzić, że badany układ nie ulega reakcji izomeryzacji w przedziale temperatury od 100 do 300 K, natomiast wraz ze wzrostem temperatury obserwujemy nieznaczne zmiany geometrii najsłabiej związanej w krysztale grupy nitrowej. Próbka naświetlana światłem białym za pomocą diody również nie wykazuje istotnych zmian strukturalnych. Natomiast podczas naświetlania kryształu w temperaturze 240 K światłem diody o długości fali 660 nm zauważyliśmy pierwsze sygnały świadczące o tym, że wspomniana grupa nitrowa zaczyna ulegać procesowi izomeryzacji do połączenia nitrito (O,O).

K.A.D. S.E.K i K.N.J dziękują grantowi PRELUDIUM (2017/25/N/ST4/02440) Narodowego Centrum Nauki za wsparcie finansowe. Pomiary dyfrakcji zostały

wykonane na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego na dyfraktometrze SuperNova firmy Rigaku Oxford Diffraction, którego zakup był sfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego (POIG.02.01.00-14-122/09).



Rys. 1. Struktura badanego kompleksu kobaltu. Atomy wodoru pominięto.

**Literatura**

[1] B.S. Tovrog, S.E. Diamond, F. Mares, *Journal of the American Chemical Society*, 1979, 101, 270-272
[2] I. Bernal, *Inorganica Chimica Acta*, 1985 101, 175-184
[3] U. Mudkhopadhyay, I. Bernal, D.S. Yufit, J.A.K. Howard, L. Massa, A. Gindulyte, L. Todaro, S.S. Massoud, 2004, *Inorganica Chimica Acta*, 357, 4121-4128
[4] R. Kamiński, K.N. Jarzembska, S.E. Kutyła, M. Kamiński, *Journal of Applied Crystallography*, 2016, 49, 1383-1387

# B-34

## HIGH-PRESSURE SINGLE-CRYSTAL X-RAY DIFFRACTION STUDY OF MODEL RH COMPLEX EXHIBITING METALLOPHILIC INTERACTIONS IN THE SOLID STATE

**Katarzyna N. Jarzembska[a], Radosław Kamiński[a], Damian Paliwoda[b], Vaclav Petricek[c], Carla Pretorius[d], Andreas Roodt[e]**

*[a]Department of Chemistry, University of Warsaw, Warsaw, Poland*
*[b]National Synchrotron Radiation Centre, Jagiellonian University, Czerwone Maki 98, 30-392 Kraków, Poland*
*[c]Institute of Physics, Czech Academy of Sciences, Czechia*
*[d]Department of Chemistry and Polymer Science, Stellenbosch University, Stellenbosch, South Africa*
*[e]Department of Chemistry, University of the Free State, Bloemfontein, South Africa*

High-pressure studies of materials constitute an important field of research as high-pressure phases often exhibit unique properties, as well as, via applying high pressure one may see what happens to a given material in real-life conditions. The detailed knowledge of materials' structure is indispensable to understand, and later to potentially sensibly control, their behaviour and function. In this respect high-pressure single-crystal X-ray diffraction experiments provide full picture of material's structure with atomic resolution.

Consequently, in this contribution we describe our recent studies of a model rhodium complex, namely $LRh(CO)_2$ (L = 3-benzoylacecate), which exhibits chain substructures based on the Rh···Rh interactions propagating along the *Y*-axis direction. It is shown the temperature does not have a significant impact on the structural parameters (except for the less obvious unit cell choice in the case of the high temperature structure). In turn, the application of high pressure leads to an interesting phase transition, in which the Rh···Rh chains differentiate noticeably. As a result the structure becomes modulated and has to be treated within a super-space approach. Thus, here the structural analysis of the new modulated phase is presented and the further prospects of using this information to explain spectroscopic behaviour under high pressure are discussed.

High-pressure experiments were conducted at the ID15B beamline of the ESRF facility (Grenoble, France) (CH-4903). K.N.J. would like to thank the Chemistry Department, University of Warsaw, for financial support. R.K. would like to thank SONATA grant (2016/21/D/ST4/03753) from the National Science Centre in Poland for financial support. The in-house X-ray diffraction experiments were carried out at the Department of Physics, University of Warsaw, at the Rigaku Oxford Diffraction SuperNova diffractometer, which was co-financed by the European Union within the European Regional Development Fund (POIG.02.01.00-14-122/09)

# B-35

## A PARAELECTRIC-FERROELECTRIC PHASE TRANSITION IN ZINC OXALATE COORDINATION POLYMER

**Katarzyna Pasińska[1], Anna Piecha-Bisiorek[2], Vasyl Kinzhybalo[1], Agnieszka Ciżman[3], Anna Gągor[1] and Adam Pietraszko[1]**

*[1]Institute of Low Temperature and Structure Research PAS, Okólna 2, 50-422 Wrocław*
*[2]University of Wrocław, Faculty of Chemistry, 14 F. Joliot-Curie, 50-383 Wrocław*
*[3]Wrocław University of Science and Technology, Department of Experimental Physics, 27 Wybrzeże Wyspiańskiego, 50-370 Wrocław,*

The amine-templated metal oxalates have received much attention in recent years, especially due to the variety of intriguing architectures and topologies but also for magnetic, catalytic and luminescent properties [1-4]. Among them, ferroelectrics are particularly attractive because of their potential applications in electronic devices such as capacitors, sensors, and non-volatile memory devices [5,6].

We report the first observation of ferroelectric behavior in zinc oxalate template with doubly protonated 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octane, $(DABCOH_2)[Zn(C_2O_4)_2]\cdot 3H_2O$ (DZnOH). The hydrothermal synthesis and crystal structure of the room temperature phase of DZnOH (monoclinic system, space group $P2_1/n$) were reported by Vaidhyanathan *et al* [7]. We present detailed X-ray diffraction and dielectric studies in a wide temperature range. These data show that the presence of the phase transition at 207 K from room temperature centrosymmetric phase I (space group $P2_1/n$) to low-temperature non-centrosymmetric phase II (space group $P2_1$) (Fig. 1).

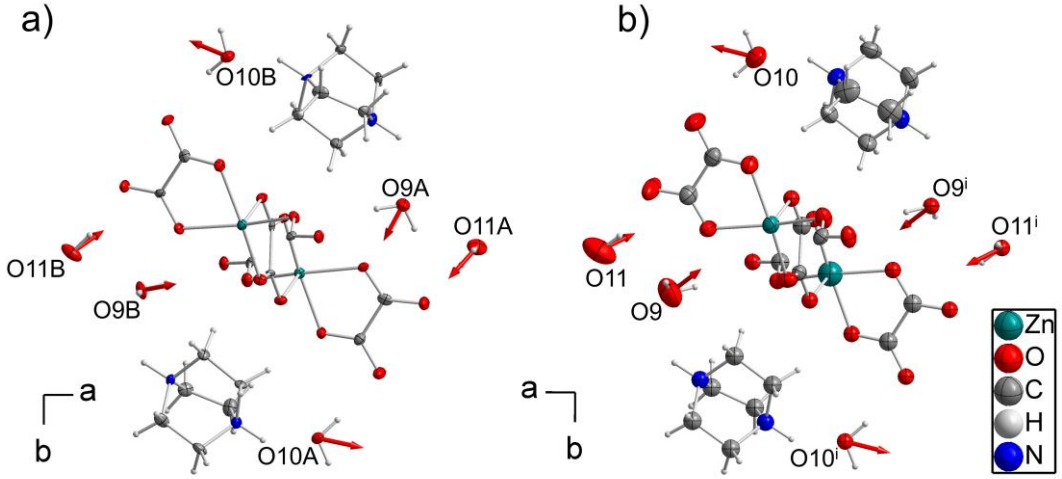



Fig. 1. Mutual orientation of the water molecule dipole moments along the [001] direction in phase I (b) and II (a) (vector representation). The direction of the dipole-moment vector goes from the O atom side to the H atom side of the water molecule. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

The microscopic mechanism of the phase transition is directly associated with displacements of the terminal oxalate oxygen atoms and rotation of water molecules, which rebuild hydrogen bond network.

We also present a reversible single-crystal to single-crystal transformation concerned with the removal of all water molecules. Dehydrated zinc oxalate does not

possess ferroelectric properties, which may point out that the anomalous behavior is closely related to the presence of water molecules.

**References**

[1] M. Du, C.-P. Li, C.-S. Liu and S.-M. Fang, *Coord. Chem. Rev*., **257** (2013) 1282.
[2] S. Bernard, P. Yu, J. P. Audiere, E. Riviere, R. Clement, J. Guilhem, L. Tchertanov and K. Nakatani, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 9444.
[3] J. Dalal and B. Kumar, *Opt. Mater*., **51** (2016) 139.
[4] B. Moulton and M. J. Zaworotko, *Chem. Rev*., **101** (2001) 1629.
[5] J. F. Scott, *Science*, **315** (2007) 954.
[6] S. Horiuchi and Y. Tokura, *Nat. Mater*., **7** (2008) 357.
[7] R. Vaidhyanathan, S. Natarajan and C. N. R. Rao, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., (2001) 699.

# B-36

## GROUP POLARIZABILITY OF A PEPTIDE BOND

**Angelika Jabłuszewska, Anna Krawczuk**

*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*

The desire to deepen the knowledge in the field of medicinal chemistry has contributed to rapid and fruitful search for more effective substances that can be used in pharmacology. In particular, a lot of attention is given to dipeptide group due to their high biological activity, low toxicity and lack of immunogenicity. Knowledge of the electrical and electrostatic properties of selected dipeptides allows an in-depth analysis of their structure and helps to understand how a peptide bond behaves depending on its conformation and chemical environment. It is also possible to analyze how properties of amino acids change due to the creation of the peptide bond. Knowledge of the exact electrostatic and electrical properties, in particular group polarizabilities[1], [2] can shed the light on which conformer could interact with the active site of a receptor in the most efficient way.

Here we focus on the analysis of four dipeptides: GLY-GLY, L-ALA-L-ALA, GLY-L-ALA, L-ALA-GLY. Particular attention is paid to the peptide bond and its behavior in terms of conformation, ionization form and dependence on the connected amino acids. In order to obtain a full picture with respect to the chemical environment, theoretical simulation is done taking into account four possible forms, in which dipeptide may exist: zwitterion, cation, anion and neutral form. Moreover, since reactions with the active site of a receptor occur in the water environment, all studied compounds are placed in an aqueous environment.

**Literatura**

[1] Krawczuk A. , Pérez D., Macchi A, *J. Appl. Crystallogr*. **2014**, 47,1452-1458
[2] Dos Santos L.H.R., Krawczuk A., Macchi P. *J. Phys. Chem. A*, **2015**, 119, 3285−3298

# B-37

## STRUKTURY KRYSTALICZNE HIPODIFOSFORANU MANGANU(II)

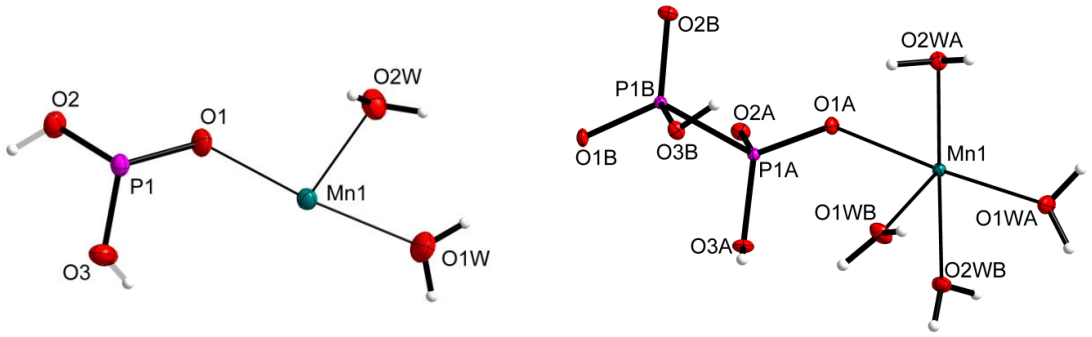
**Magdalena Stelmach i Katarzyna Ślepokura**

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

Wśród znanych (pod względem struktury krystalicznej) 39 nieorganicznych hipodifosforanów są sole i wodorosole kwasu hipodifosforowego oraz dihydrat kwasu krystalizujący w postaci soli oksoniowej, $(H_3O)_2[H_2P_2O_6]$ [1,2]. Większość z nieorganicznych hipodifosforanów to sole pierwiastków pierwszej i drugiej grupy układu okresowego oraz sole lantanowców. Wśród znanych połączeń jedynie trzy to sole metali przejściowych – kobaltu i niklu (nie licząc izomorficznych soli mieszanych o składzie $K_2[M(H_2P_2O_6)_2(H_2O)_2]\cdot H_2O$, gdzie $M$ = Co, Ni, Cu, Zn).

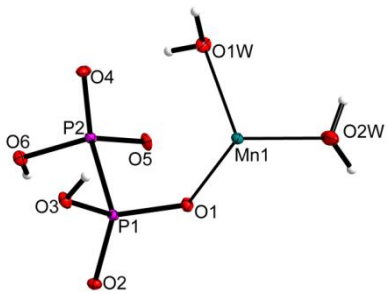
Otrzymano i wyznaczono strukturę krystaliczną dwóch soli hipodifosforanowych manganu(II) – $Mn(H_2P_2O_6)\cdot 4H_2O$ (układ jednoskośny: $C2/c$ w 300 K, $Cc$ w 100 K; Rys. 1) i $Mn(H_2P_2O_6)\cdot 2H_2O$ (układ jednoskośny, $P2_1/n$; Rys. 2). Obie formy otrzymano w wyniku reakcji uwodnionego octanu manganu(II) z kwasem hipodifosforowym.

Zostaną przedstawione struktury krystaliczne dwóch hydratów (dla $Mn(H_2P_2O_6)\cdot 4H_2O$ w 300 i 100 K) oraz ich wstępne badania fizykochemiczne.




(a) (b)

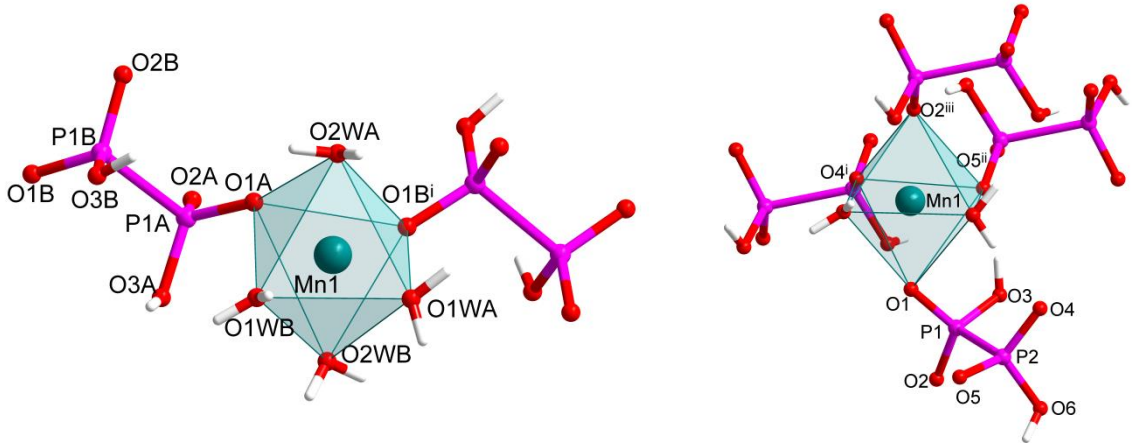
Rys. 1. Część niezależna komórki elementarnej $Mn(H_2P_2O_6)\cdot 4H_2O$ (a) w 300 K oraz (b) w 100 K, wraz z numeracją atomów. Liniami transparentnymi pokazano wiązania O2–H2 oraz O3–H3 (czynniki obsadzenia atomów H = 0.5). Elipsoidy drgań termicznych dla atomów niewodorowych narysowano z 50% prawdopodobieństwem.




Rys. 2. Część niezależna komórki elementarnej $Mn(H_2P_2O_6)\cdot 2H_2O$ wraz z numeracją atomów. Elipsoidy drgań termicznych dla atomów niewodorowych narysowano z 50% prawdopodobieństwem.

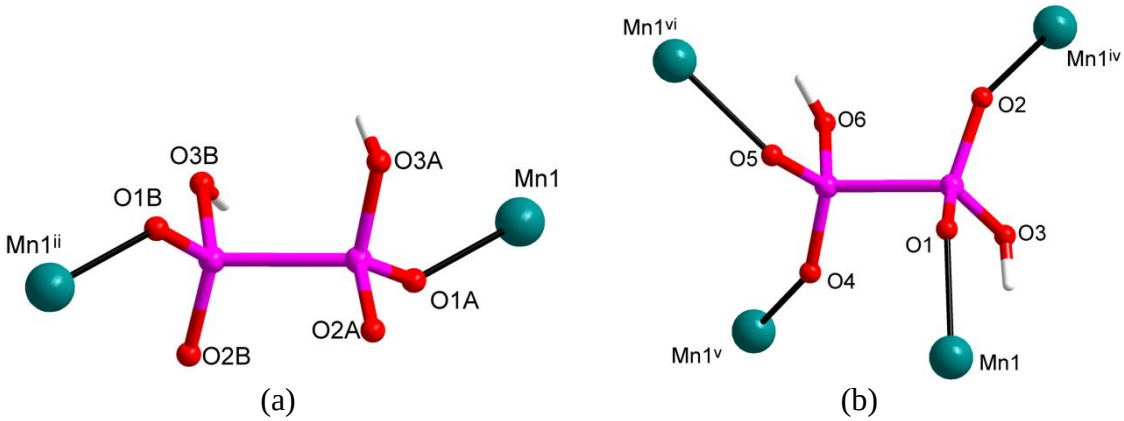
W obu solach sfera koordynacyjna kationu $Mn^{2+}$ przyjmuje kształt ośmiościanu. W $Mn(H_2P_2O_6)\cdot 4H_2O$ do jonu manganu(II) koordynują monodentnie dwa aniony $H_2P_2O_6^{2-}$ oraz cztery molekuły wody, zaś w $Mn(H_2P_2O_6)\cdot 2H_2O$ – cztery aniony hipodifosforanowe i dwie cząsteczki wody (Rys. 3).

Z punktu widzenia koordynacji kryształ $Mn(H_2P_2O_6)\cdot 4H_2O$ ma jednowymiarową strukturę polimeryczną (w krysztale obecne są łańcuchy utworzone w wyniku mostkującego sposobu koordynacji każdego dianionu hipodifosforanowego do dwóch sąsiednich centrów metalicznych; Rys. 4a), zaś $Mn(H_2P_2O_6)\cdot 2H_2O$ cechuje koordynacyjnie wyższy stopień organizacji – jest koordynacyjnym polimerem trójwymiarowym, w którym każdy anion $H_2P_2O_6^{2-}$ otoczony jest przez cztery kationy Mn(II) (Rys. 4b).




(a) (b)

Rys. 3. Otoczenie koordynacyjne Mn1 (a) w $Mn(H_2P_2O_6)\cdot 4H_2O$ w 100K i (b) w $Mn(H_2P_2O_6)\cdot 2H_2O$. Kody symetrii dla $Mn(H_2P_2O_6)\cdot 4H_2O$: (i) $x$, $-y+1$, $z+1/2$; dla $Mn(H_2P_2O_6)\cdot 2H_2O$: (i) $x+1/2$, $-y+1/2$, $z+1/2$; (ii) $-x+1/2$, $y-1/2$, $-z+1/2$; (iii) $x-1/2$, $-y+1/2$, $z+1/2$.




(a) (b)

Rys. 4. Otoczenie koordynacyjne dianionu hipodifosforanowego (a) w $Mn(H_2P_2O_6)\cdot 4H_2O$ (w 100 K) oraz (b) w $Mn(H_2P_2O_6)\cdot 2H_2O$. Kody symetrii: (ii) $x$, $-y+1$, $z-1/2$; (iv) $x+1/2$, $-y+1/2$, $z-1/2$; (v) $x-1/2$, $-y+1/2$,$z-1/2$; (vi) $-x+1/2$, $y+1/2$, $-z+1/2$.

**Literatura**

[1] G. Bergerhoff, I. D. Brown, in „Crystallographic Databases“, F.H. Allen et al. (Hrsg.) Chester, International Union of Crystallography, 1987.
[2] D. Mootz, H. Altenburg, Acta Cryst., **B27** (1971) 1520.

# B-38

# LOCAL STRUCTURE *IN SITU* INVESTIGATION OF DOPED CERIA OXIDES UNDER REDUCTION AND OXIDATION CONDITIONS

**Dorota Kowalska, Edyta Piskorska-Hommel, Michalina Kurnatowska**

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

Cerium oxides have been attracting much attention due to their unique structural properties. The ability of self-regeneration and the capability of adjusting their microstructure to the environment made doped ceria oxides very attractive materials. This was first shown for Pd doped materials [1].

Doping cerium oxide $CeO_2$ with Yb has a strong sintering inhibiting effect on cerium oxide crystallites during heating at high temperatures in a reducing and oxidizing conditions [2]. Such materials exhibit also stable defects presence in their oxide lattice. Additionally, doubly doped ceria revealed different properties than singly doped ones [3]. When considering the effect of doping ceria with Yb or Pd on mixed oxides properties, the doubly doped ceria are expected to combine the effect of highly structural stability and a good catalytic activity.

For better understanding of the difference in singly and doubly doped ceria oxides properties the XAFS (*X-ray Absorption Fine Structure*) measurements on Pd *K*-edge under reduction and oxidation conditions up to 500°C have been performed. Two samples were chosen: one doped with palladium – $Ce_{0.9}Pd_{0.1}O_2$ (CePd10) and the other palladium and ytterbium doped – $Ce_{0.7}Yb_{0.2}Pd_{0.1}O_2$ (CeYb20Pd10).

Experimental XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) Pd *K*-edge spectra as well as EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) were analysed for both samples. Figure 1 shows the comparison of EXAFS data for the two samples.

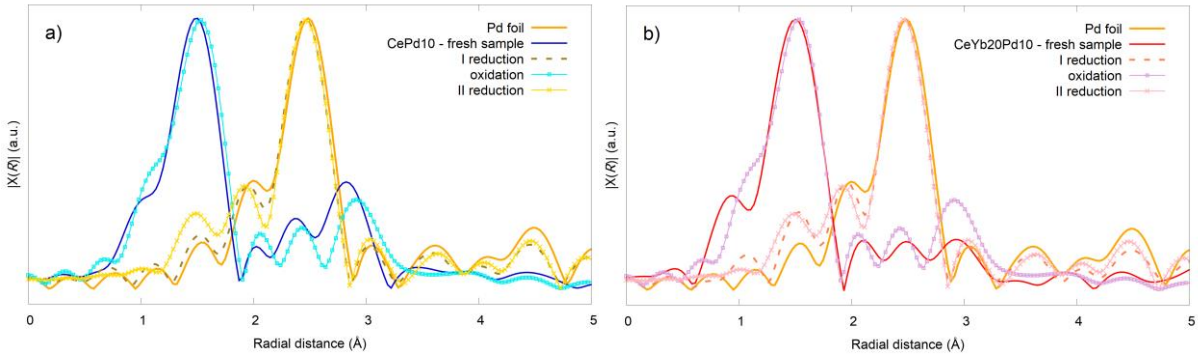



Fig. 1. Modulus of the Fourier transform of the *k*-weighted EXAFS oscillation collected at the Pd *K*-edge for two samples: CdPd10 (a) and CeYb20Pd10 (b), subjected reduction, oxidation and again reduction conditions. The normalized data are presented together with the Pd foil spectra for the comparison.

For fitting the EXAFS data a distorted structural model of cerium oxide was adopted [4]. In this model $Pd^{2+}$ atoms are moved off the perfect $Ce^{4+}$ site by 1/4 of

a unit cell to adjust a square planar coordination with four lattice oxygen atoms (Fig. 2). The results of data analysis will be presented.

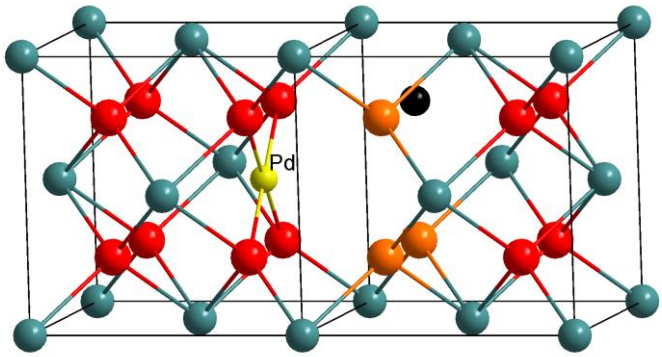



Fig. 2. Two unit cell of a $CeO_2$ structure with one $Ce^{4+}$ atom (teal) replaced by $Pd^{2+}$ atom (yellow). Oxygen atoms are shown in red except for three under-coordinated oxygen atoms which has orange colour. The oxygen vacancy is marked with black colour.

**References**

[1] Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada, *Nature*, **418** (2002) 164–167.
[2] M. A. Małecka, U. Burkhardt, D. Kaczorowski, M. P. Schmidt, D. Goran, L. Kępiński, *J. Nanopart. Res.*, **11** (2009) 2113–2124.
[3] M. Kurnatowska, E. Piskorska-Hommel, P. Kraszkiewicz, M. J. Winiarski, *Mat. Chem. Phys.*, **229** (2019) 49–55.
[4] C. I. Hiley, J. M. Fisher, D. Thompsett, R. J. Kashtiban, J. Sloan, R. I. Walton, *J. Mater. Chem. A*, **3** (2015) 13072–13079.

# B-39

## EXAFS CONFIRMATION OF MODAL DISORED IN THE STRUCTURE OF $RbNbWO_6$

**Dorota Kowalska, Edyta Piskorska-Hommel, Marek Wołcyrz**

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

Two different forms of $RbNbWO_6$ crystal stable at room temperature were selected based on single crystal syntheses: a cubic form (*Fd*-3*m* space group) with modal disorder affecting W/Nb and O atoms – C(mod), and tetragonal form (*I*-42*d* space group) – T. The peculiar disorder in the C(mod) sample is manifested by the appearance of specific streaks of diffuse scattering observed in the X-ray diffraction measurement. The disorder can be described in the atomic scale by the complex scheme of modal Nb and W atoms displacements (located statistically in the same crystallographic position) and O atoms.

To get the better insight in the local nature of atomic displacements in the investigated compound and to confirm our findings, the EXAFS analysis has been performed. The tungsten $L_3$-edge X-ray absorption spectra (XAS) were measured in transmission mode at SAMBA beamline at Soleil synchrotron facility, France. W $L_3$-edge EXAFS spectra, obtained using program *Athena*, registered for C(mod) and T samples, show strong similarity which indicate on the related arrangements of atomic displacements.

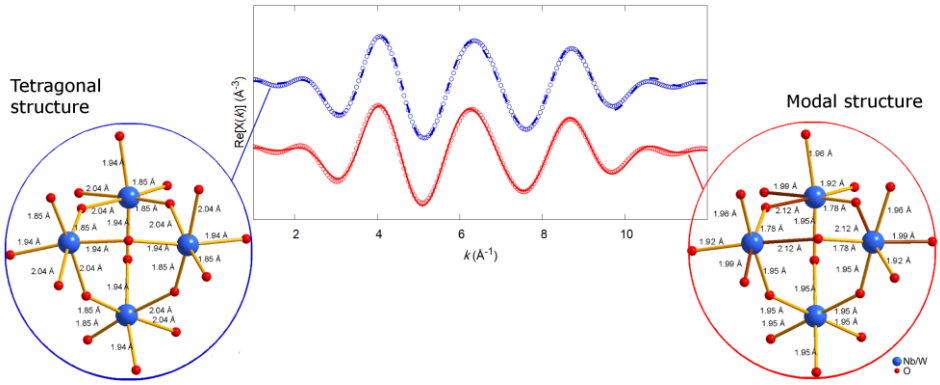



Fig. 1. Fitting and back-Fourier-filtered experimental signal (circles) of the samples: T – in blue and C(mod) – in red. The fitting analysis was carried out in the range between 1.0 Å and 2.4 Å.

The XRD and EXAFS studies showed differences in the global (X-ray average structure) and the local (EXAFS) view on the structure of the $RbNbWO_6$. It turned out that the disordered cubic structure C(mod) and tetragonal structure T, different in a global view, show similarities in the local arrangements of atoms. This is due to the effects related to the displacement of atoms in both structures.

**References**

[1] D. Komornicka, M. Wołcyrz, A. Pietraszko, W. Sikora, A. Majchrowski, *J. Sol. State Chem.* **230** (2015) 325-335.
[2] D. Kowalska, E. Piskorska-Hommel, A. Majchrowski, M. Wołcyrz, *J. Sol. State Chem.* **276** (2019) 146-151.
[3] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **12** (2005) 537–541.

# B-40

## COMPARISON OF THE CLUSTER STRUCTURES CONTAINING $[Mn^{II}_2Mn^{III}_2]$ UNITS WITH ALKOXYETHER LIGANDS

**Anna Władyczyn, Patrycja Wytrych, Józef Utko, Tadeusz Lis**

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

Coordinating manganese compounds (also called clusters [1]) are an interesting object of research because of their specific magnetic and electron properties. Investigations on the structure of these molecular fragments are an element necessary to understand the functioning of biological systems, i.e. metalloenzymes. [2] These systems may potentially have the ability to preserve magnetization in the external magnetic field, which makes them so-called molecular magnets (Single-Molecule Magnet, "SMM"). SMMs may become an alternative to currently used materials used for information storage.

The structure of two, tetrameric cluster systems have been synthesized and characterized: (1) $[Mn^{II}_2Mn^{III}_2Cl_4(\mu\text{-}OCH_3CH_2CHCH_3O)_6]$ and

(2) $[Mn^{II}_2Mn^{III}_2Cl_2(\mu\text{-}CH_3OCH_2CH_2OH)_8]$. Based on the results of experiments, i.e.: measurement of magnetic relaxation and X-ray diffraction measurement on a single crystal; it was found that the manganese atoms in these structures have two states of oxidation. Both compounds consist of $[Mn^{II}_2Mn^{III}_2]$ units with bridging alkoxyether groups: for (1): 2-methoxypropanol, and for (2) 2-methoxyethanol. This type of ligand provides a dicubane interior of the complex consisting of oxygen bridges. Compound (1) was obtained by direct reaction of a metallic Mn powder with $NH_4Cl$ and $CH_3O(CH_3)_2OH$. A second compound (2) was obtained in two steps. The first step is the synthesis of $[Mn_4Cl_4(CH_3OCH_2CH_2O)_4(CH_3OCH_2CH_2OH)_3]_2$ which forms in the direct reaction of metallic manganese with $NH_4Cl$ and $CH_3OCH_2CH_2OH$. In the second step, previously obtained compound is oxidized by air.

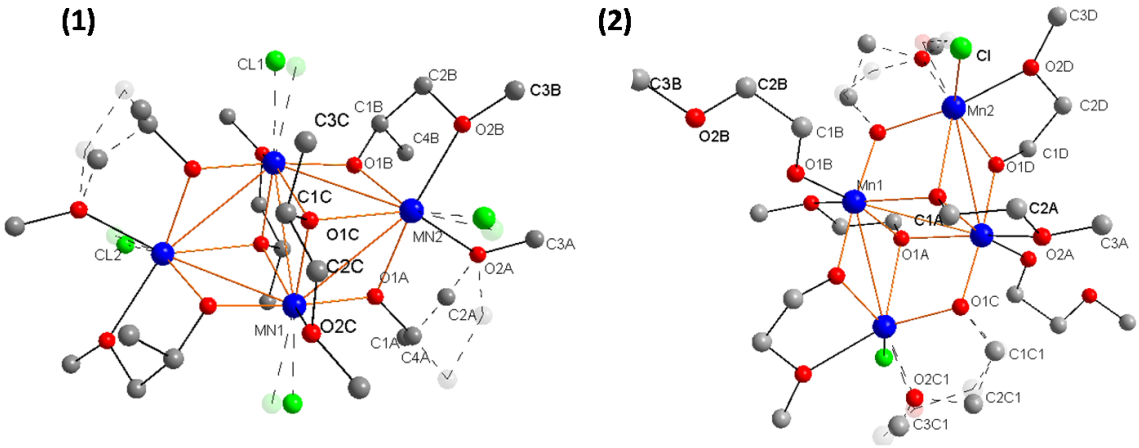



Fig. 1. Graphical visualization of the structure (1) $[Mn^{II}_2Mn^{III}_2Cl_4(\mu\text{-}OCH_3C(CH_3)_2O)_6]$ and (2) $Mn^{II}_2Mn^{III}_2Cl_2(\mu\text{-}CH_3OCH_2CH_2OH)_8$ with ellipsoids drawn with 50% probability. Hydrogen atoms (H) are omitted for clarity.

The results of X-ray diffraction measurements indicate that each center of $Mn^{II}$ and $Mn^{III}$ in (1) and (2) is in a distorted octahedral environment. The temperature

dependence on the magnetic relaxation of both compounds indicates that these molecules have paramagnetic properties similar to compound described by Sobocińska *et al.* [4].

**References**

[1] D. M Mingos, D. J Wales, *Introduction to cluster chemistry*. Englewood Cliffs, N.J: Prentice Hall. ISBN 0134743059, **2009,** 343-350
[2] K. Umena, J. Kawakami, J.R Shein, N. Kamiya, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2003,** 98-103
[3] M. Evangelisti, F. Luis, L. J. De Jongh and M. Affronte, *J. Mater. Chem*., *16*, **2006**, .2534
[4] M. Sobocińska, M. Antkowiak, M. Wojciechowski, G. Kamieniarz, J. Utko, T. Lis, *Dalton Trans.*, 45, **2016**, 7303

# B-41

## STUDIES ON DENTAL RESTORATIVE CEMENTS CONTAINING NANO-HYDROXYAPATITE PARTICLES

**Magdalena Fryc[1] , Małgorzata Karolus[1], Tomasz Kupka[2]**

*[1]Institute of Materials Science, University of Silesia, 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów, Polan;[1]magdalena_fryc@o2.pl,*
*[2]Medical University of Silesia, Plac Akademicki 17, 41-902 Bytom, Poland*

Hydroxyapatite(HAp) is one of the most widely investigated bioceramic materials. Recently, several hydroxyapatite composites have been developed for various biomedical uses[1]. HAp has a hexagonal structure and a stoichiometric Ca/P ratio of 1.67, (fig.1, tab.1) which is identical to bone apatite [2,3]. Nano-hydroxyapatite (nano-HAp) is attracting interest as a biomaterial for use in prosthetic applications due to its similarity in size, crystallography and chemical composition with human hard tissue [4]. There are many benefits of using nano-HAp in dentistry, especially for its preventive, restorative and regenerative applications [5,6]. The new dental materials contain the nano-HAp in its nano-crystalline form. In terms of restorative and preventive dentistry, nano-HAp has significant remineralizing effects on initial enamel lesions, certainly superior to conventional fluoride, and good results on the sensitivity of the teeth [2,3,5].

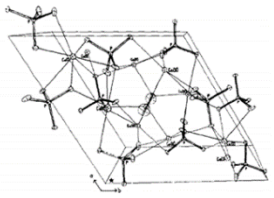


Fig. 1. The crystalline structure of hydroxyapatite biological [4].

| | |
|---|---|
| Name | hydroxyapatite |
| Chemical formula | Ca10 (PO4)6 (OH)2 |
| Molecular weight | 1004.6 g/mol |
| structure | Hexagonal |
| stoichiometric ratio | Ca/P 1,67 |

Table 1 The c haracterization of hydroxyapatite [4].

In 2008 Moshaverinia A.[3] showed that the nano-HAp/FAp added cements may exhibited higher compressive strength (177-179MPa), higher diametral tensile strength (19-20MPa) and higher biaxial flexural strength (26-28MPa) as compared with the control group (160MPa in CS, 14MPa in DTS and 18MPa in BFS). In 2019 Alatawia A.S.[7] proved that the addition of nano-HAp to Conventional glass ionomer cement (C-GIC) enhance: fluoride ion release, compressive strength and antibacterial effect. These results suggest that adding nano-HA particles to GIC can be used as suitable materials for improving its fluoride ion release, mechanical properties, inhibiting residual bacteria in dentine improved bond strength to dentin. A new group of materials based on glass-ionomers was recently introduced into dental practice; these are glass carbomer cement - GCC. GCC contains specially designed filler with hydroxyapatite (HAp) nanoparticles that may promote the remineralization of caries-damaged enamel and dentin[8-10]. The tested material in this work is a commercial Polialkein Glass-Carbomer (GCP) dental cement, (GCP dental, Netherlands). The obtained material was tested by X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM) to determine their structure and the presence of nano-HAp particles, at the Institute of Materials Science at the University of Silesia in Chorzów. Upon receipt, the material was stored in air at room temperature and analyzed: after 24 h and 7 days. The obtained X-ray diffraction patterns (Fig.2), indicate the

presence of both amorphous and crystalline phases. Phase analysis, made using the ICDD PDF4 + 2016 database, showed the presence of such phases as: $CaF_2$, CaO, $Na_2O_2$, $SiO_2$ and the amorphous phase. The peaks, on its amorphous background at $2\theta = 47°$ and $2\theta = 82°$ confirm the presence of nano-HAp particles in tested material. Using SEM, the microstructure of GCC was analyzed. Analysis of the microstructure (Fig.3) showed that the surface of the material is heterogeneous and porous. This was influenced by the storage conditions[10].

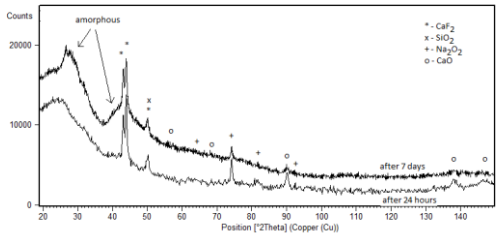



Fig. 2. X-ray diffraction patterns for the GCC sample after 24h and 7 days of storage in air at room temperature.

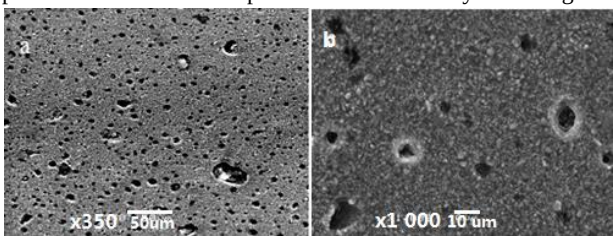



Fig. 3. SEM microstructure of tested material at various magnifications a) x350, b) x1000.

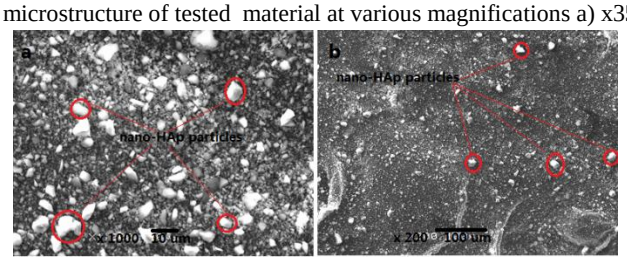



Fig. 4. SEM microstructure of glass filler with marked nano-HAp particles at various magnifications a) x1000, b) x200.

In order to identify the nano-HAp particles in the tested sample, the XRD and SEM analysis of the compressed glass filler was carried out. Analysis of the microstructure of glass filler(Fig.4) showed the presence of nano-HAp particles. Nano-HAp particles have been marked on microstructure(Fig.4) in each magnification. The identified nano-HAp particles on the SEM microstructure(Fig.4) have an oval and characteristic shape. The size of the nano-HAp particles is varied and falls within a fairly wide range from 1-10 μm. The presence of nano-HAp particles in the glass filler can have a positive influence on mechanical and biological properties of new GCC.

**References**

[1] Mazumder S. et al. , Appl. of Nanocomposite Mat. in Dentistry, 2019, 123-1435
[2] Pepla E. et al., Annali di Stomatologia 2014; V (3): 108-114
[3] Moshaverinia A., et al., Acta Biomaterialia, 2008, 4(2), 432-440
[4] Mostafa N.Y. et al., J of Physics and Chemistry of Solids, 2007, 68(3), p. 431
[5] Teixeira, M.A. et al., Mater Science and Engineering, 2009, 29(5), 1510
[6] Guo L. et al., J of Mater Science: Materials in Medicine, 2003,14(9), 817
[7] Alatawi A.S.et al., J of Mater Research and Technology, 2019, 89(1), 344-349
[8] Fryc M. et al., Badania i Rozwój Mł. Naukowców w PL Nauki tech. i inżynieryjne Cz.II, 2018, 52-58
[9] Fryc M. et al, EYEC Monograph 7th European Young Engineers Conference, 2018, 358 -365
[10] Fryc M. et al., Wybrane rozwiązania technologiczne w medycynie, Wyd. N. TYGIEL, 2018, 42-51

# B-43

## PRZEMIANA FAZOWA W TETRACHLOROMIEDZIANIE(II) METYLOUROTROPINIOWYM

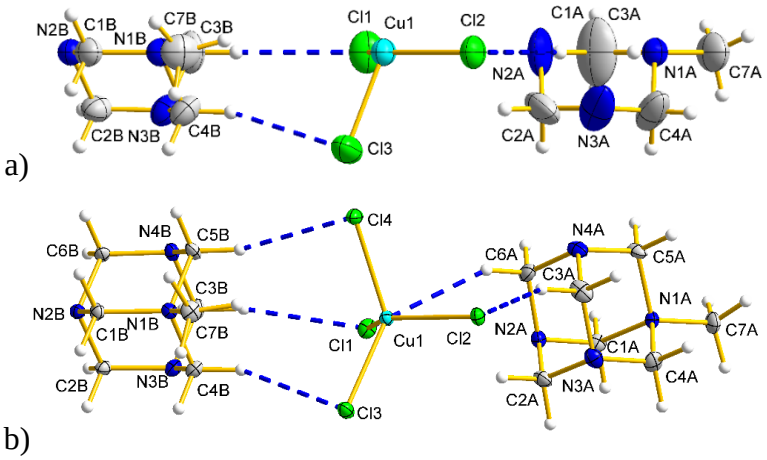
**Błażej Włodarczyk[a], Katarzyna Ślepokura[a], Vasyl Kinzhybalo[b]**

*[a]Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*
*[b]Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław*

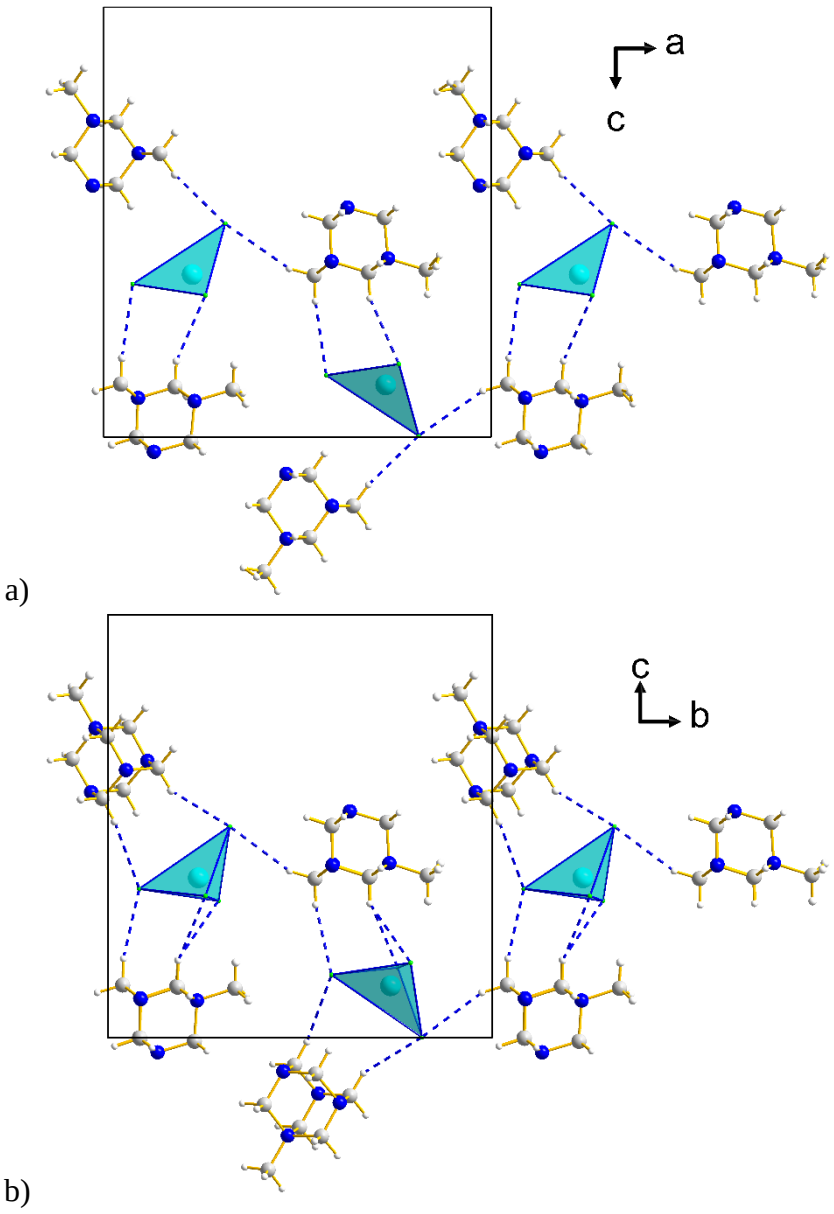
W bazie krystalograficznej CSD [1] zdeponowanych jest kilka struktur zawierających metylowaną formę urotropiny. Kation ten, ze względu na swój kulisty kształt, permanentny moment dipolowy oraz możliwość tworzenia tylko względnie słabych wiązań wodorowych, jest atrakcyjnym elementem budulcowym materiałów, w których poszukuje się przemian fazowych związanych z reorientacją elektrycznych momentów dipolowych. Użycie paramagnetycznych jonów miedzi(II) może prowadzić do niskotemperaturowych przemian fazowych związanych z magnetycznym oddziaływaniem jonów.

W reakcji jodku metylourotropiniowego z chlorkiem miedzi(II) w środowisku wodnym, otrzymano związek o składzie $[(CH_2)_6N_4CH_3]_2[CuCl_4]$, który poddano analizie rentgenostrukturalnej w dwóch temperaturach: 100 K oraz 300 K.

W temperaturze pokojowej tytułowy związek krystalizuje w typie grup przestrzennych *Pnma*, a w części asymetrycznej komórki elementarnej znajdują się dwie połowy kationu $[(CH_2)_6N_4CH_3]^+$ oraz połowa anionu $[CuCl_4]^{2-}$, które leżą na płaszczyźnie symetrii typu *m* (Rys. 1a). Badania rentgenograficzne w temperaturze 100 K wykazały, że układ zmienia się z rombowego na jednoskośny (typ grupy przestrzennej $P2_1/n$), natomiast kryształ ulega zbliźniaczeniu. Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu ulega podwojeniu, znajdują się w niej dwa kationy $[(CH_2)_6N_4CH_3]^+$ oraz jeden anion $[CuCl_4]^{2-}$ (Rys. 1b). Analiza zmian strukturalnych prowadzi do wniosku, że w fazie niskotemperaturowej jeden z kationów znacząco zmienia swoją orientację, co powoduje zanik płaszczyzny symetrii (Rys. 2).




Rys. 1. Części niezależne komórek elementarnych w krysztale w 300 K (a) i w 100 K (b). Elipsoidy drgań termicznych przedstawiono z prawdopodobieństwem 50%.




Rys. 2. Upakowanie jonów w krysztale w 300 K (a) i w 100 K (b). Linią przerywaną zaznaczono wiązania wodorowe.

**Literatura**

[1] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **B72** (2016) 171–179.

# B-43

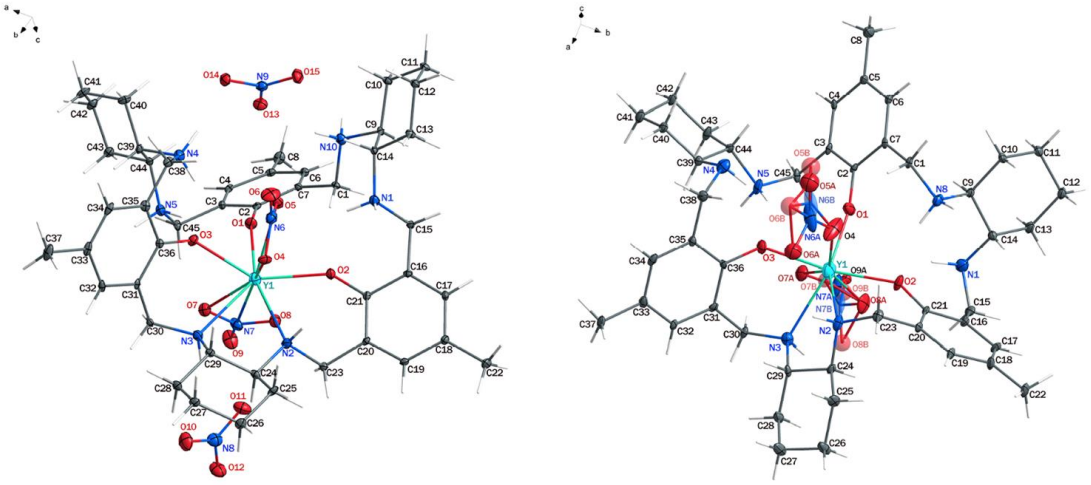
# JEDNORDZENIOWE KOMPLEKSY ITRU Z MAKROCYKLICZNYM LIGANDEM AMINOWYM [3+3] WYWODZĄCYM SIĘ Z 2,6-DIFORMYLO-4-METYLOFENOLU ORAZ CHIRALNEGO 1,2-DIAMINOCYKLOHEKSANU

**Karol Wydra, Jerzy Lisowski**

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

W niniejszej pracy prezentowane będą wyniki dotyczące syntezy oraz charakterystyki metodami jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) oraz rentgenografii strukturalnej dwóch jednordzeniowych kompleksów itru(III) z makrocyklicznym ligandem aminowym **$H_3L$** zawierającym w swojej strukturze trzy jednostki optycznie czynnego *trans*-(1*S*,2*S*)-1,2-diaminocykloheksanu.

Analiza struktury krystalicznej związków o wzorach $[Y(H_4L)(NO_3)_2](NO_3)_2$ (**I**) oraz $[Y(H_2L)(NO_3)_2]$ (**II**) pokazuje, że konformacja liganda **$H_3L$** wiążącego jon itru(III) silnie zależy od jego stopnia protonacji (rys. 1). Wykonane pomiary $^1$H NMR ($CD_3OD$, 500 MHz, 25 $^oC$) potwierdziły, że zmiana protonacji makrocyklu **$H_3L$** w równie istotny sposób wpływa na trwałość otrzymanych związków koordynacyjnych w roztworze [1, 2, 3].

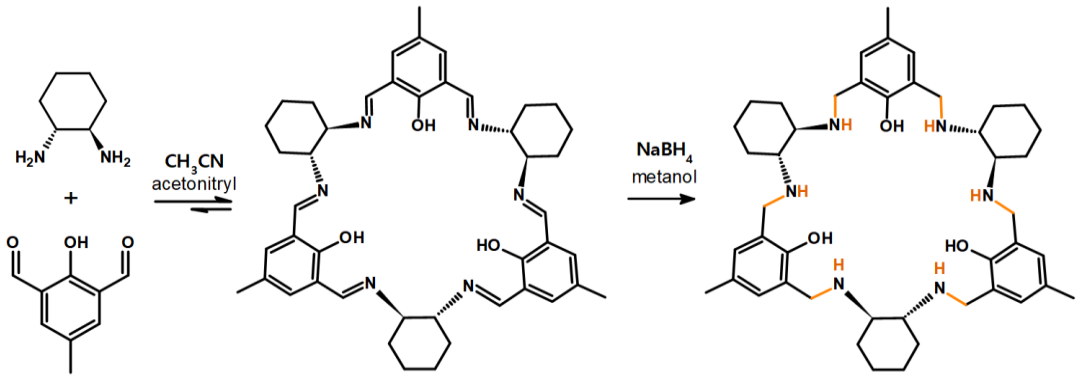


**(I)** **(II)**

Rys. 1. Struktura molekularna związków $[Y(H_4L)(NO_3)_2](NO_3)_2$ (**I**) i $[Y(H_2L)(NO_3)_2]$ (**II**).

Makrocykliczny ligand **$H_3L$** otrzymano w wyniku redukcji iminy typu [3+3] powstałej w reakcji kondensacji 2,6-diformylo-4-metylofenolu z *trans*-1,2-diaminocykloheksanem (rys. 2) [4]. W kryształach (**I**) i (**II**) makrocykl **$H_3L$** pełni rolę pentadentnego liganda koordynującego jon $Y^{3+}$ za pomocą trzech atomów tlenu oraz dwóch atomów azotu.

# B-43




Rys. 2. Otrzymywanie makrocyklicznego liganda **$H_3L$**.

**Literatura**


[1] M. Paluch, J. Lisowski, T. Lis, *Lanthanide Complexes of Chiral 3+3 Macrocycles Derived from (1R,2R)-1,2-diaminocyclohexane and 2,6-diformyl-4-methylphenol*. Dalton Trans. (**2006**) 381-388.

[2] M. Paluch, J. Lisowski, *New Lanthanide(III) Complexes of Chiral Nonadentate Macrocyclic Amine Derived from (1R,2R)-1,2-diaminocyclohexane and 2,6-diformyl-4-methylphenol*. Alloys Compounds (**2008**) 451, 443-447.

[3] M. J. Kobyłka, K. Ślepokura, M. A. Rodicio, M. Paluch, J. Lisowski, *Incorporation of Trinuclear Lanthanide(III) Hydroxo Bridged Clusters in Macrocyclic Frameworks*. Inorg. Chem. (**2013**), 52, 12893-12903.

[4] S. R. Korupoju, P. S. Zacharias, *New Optically Active Hexaaza Triphenolic Macrocyclic: Synthesis, Molecular Structure and Crystal Packing Features*. Chem. Commun. (**1998**), 1267-1268.

# B-44

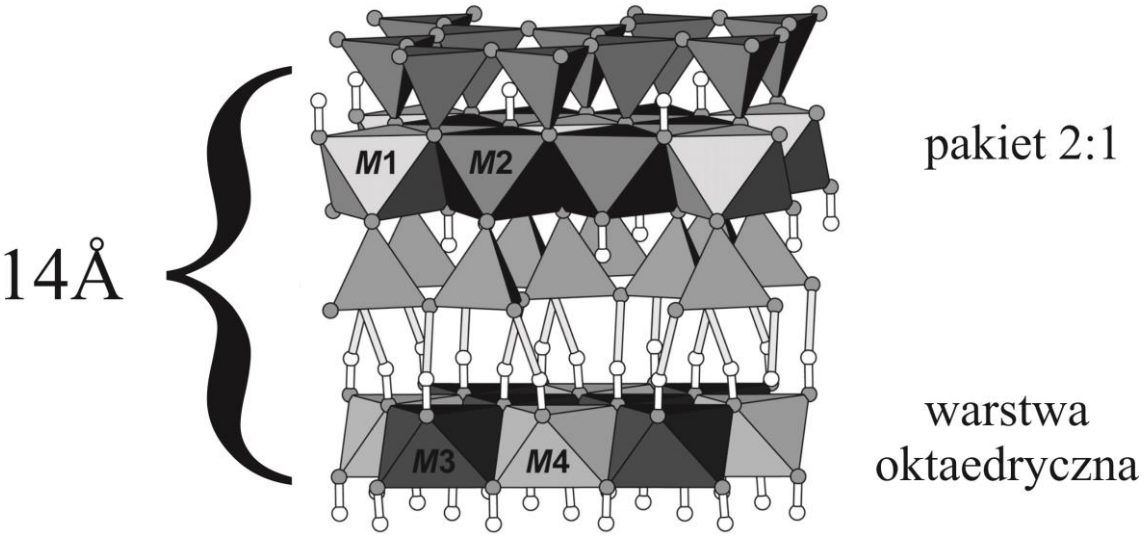
# MODELOWANIE NIEUPORZĄDKOWANIA W STRUKTURACH CHLORYTU W OPARCIU O PROSZKOWE DANE DYFRAKCYJNE

**Katarzyna Luberda-Durnaś[1], Marek Szczerba[2], Małgorzata Lempart[2], Arkadiusz Derkowski[2]**

*[1]Centrum Badań i Wdrożeń, Grupa Azoty S.A, Kwiatkowskiego 8, 33-101 Tarnów*
*[2]Instytut Nauk Geologicznych PAN, Senacka 1, 31-002 Kraków*

Nie ulega wątpliwości, że w oparciu o proszkowe dane dyfrakcyjne można uzyskać precyzyjne informacje o strukturze badanego materiału o ile posiada on uporządkowanie dalekiego zasięgu [1]. Problem pojawia się w przypadku materiałów nieuporządkowanych, często silnie zdefektowanych, gdzie otrzymanie jakiejkolwiek informacji strukturalnej jest bardzo utrudnione. Prezentowane tutaj wyniki stanowią próbę modelowania nieuporządkowania związanego z wbudowaniem w strukturę chlorytów ($d_{001}$=14Å), minerałów o $d_{001}$=7Å. W symulacjach wykorzystano zmodyfikowaną wersję programu Sybilla 2D© (program udostępniony przez firmę Chevron™).

Chloryty, należące do grupy minerałów ilastych, zbudowane są z naprzemiennie ułożonych: (**1**) ujemnie naładowanych **pakietów 2:1** - $(R^{2+}, R^{3+})_3(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$ i (**2**) dodatnio naładowanych **warstw oktaedrycznych** - $(R^{2+}, R^{3+})_3(OH)_6$, gdzie $R^{2+}$- $Mg^{2+}$, $Fe^{2+}$ oraz $R^{3+}$- $Al^{3+}$, $Fe^{3+}$, rzadziej $Cr^{3+}$, $Mn^{3+}$. Struktura ta jest zatem stabilizowana oddziaływaniami elektrostatycznymi, jak również wiązaniami wodorowymi pomiędzy pakietami i warstwami (Rys. 1) [2].




Rys. 1. Pakiet 2:1 i warstwa oktaedryczna w strukturze chlorytu.

Jak wskazują dane literaturowe, w warunkach naturalnych, pomiędzy 14Å-pakietami chlorytów, mogą pojawić się wtrącenia innych 7Å minerałów takich jak serpentyn [3-5] czy kaolinit [6]. Wówczas, w zależności od ilości tego 7Å minerału, sposobu jego uporządkowania (przyjętego prawdopodobieństwa $P_{ii}$ – prawdopodobieństwo, że po warstwie *i*-tego typu kolejna warstwa będzie tego samego

typu) oraz ilości żelaza w strukturze otrzymamy różne obrazy dyfrakcyjne a konkretnie różne stosunki intensywności w racjonalnej serii refleksów *00l*.

Przyjmując losowy model nieuporządkowania, typu R0 ($P_{ii}$ jest równe zawartości warstw *i*-tego typu w strukturze) wraz ze wzrostem ilości 7Å minerału, poszerzeniu ulegają nieparzyste refleksy z racjonalnej serii *00l*. Jest to efekt, obserwowany w naturalnych próbkach i opisany w literaturze [7]. Przeprowadzone modelowania potwierdziły tę zależność, założenie bowiem nawet niewielkiej ilości - 2%, 7Å minerału, powodowało znaczące poszerzenie nieparzystych refleksów *00l* w obliczanym obrazie dyfrakcyjnym.

Z kolei, w przypadku założenia uporządkowania typu R1 (wówczas $P_{ii}$ jest różne od zawartości warstwy *i*-tego typu), obliczone dyfraktogramy mogą różnić się znacząco. Dla modelu zakładającego znaczną segregację ($P_{ii}$ ~ 1.0), przy wzrastającej zawartości minerału 7Å zmianie ulegały intensywności nieparzystych refleksów *00l* ale w odróżnieniu od uporządkowania R0, nie obserwowano widocznego poszerzenia. Tego typu próbki, również zostały opisane w literaturze. Efekt spadku intensywności został jednak mylnie powiązany tylko z wzrastająca zawartością żelaza w próbkach [8].

Wykonane modelowania wskazują, na możliwość oszacowania ilości wbudowanych warstw 7Å minerałów w strukturę chlorytu oraz określenia rodzaju uporządkowania, bazując tylko na proszkowych danych dyfrakcyjnych. W szerszej perspektywie pozwoli to na interpretację warunków powstawania chlorytów, gdyż wysoka zawartość wtrąceń minerałów 7Å wskazuje na warunki diagenetyczne.

**Literatura**

[1] W. Łasocha, K. Luberda-Durnaś, *Wiadomości Chem.*, **68** (2014) 507-543.
[2] B.E. Brown, S.W. Bailey, *Am. Min.*, **47** (1962) 819- 850.
[3] H.J. Ahn, and D.R. Peacor, *Clays and Clay Min.*, **33** (1985) 228-236.
[4] P.C. Ryan and R.C. Reynolds Jr. *Am. Min.*, **81** (1996) 213-225.
[5] H. Xu and D.R.Veblen, *Contrib. Min. Petrol.*, **124** (1996) 291-301.
[6] S. Hillier and B. Velde, *Clay Min.*, **26(2)** (1997) 149–168.
[7] R.C. Reynolds Jr., M.P. DiStefano, and R.W. Lahann, *Clay and Clay Min.*, **40** (1992) 262-167.
[8] S. Inoue and T. Kogure, *Clay and Clay Min.*, **64** (2016) 131-144.

# B-45

## 2-(ALLYLTHIO)-1*H*-BENZIMIDAZOLE AS π,σ-LIGAND: SYNTHESIS AND STRUCTURAL FEATURES OF Ag(I) COORDINATION COMPOUND

**Oleksii Pavlyuk, Marian Mys'kiv**

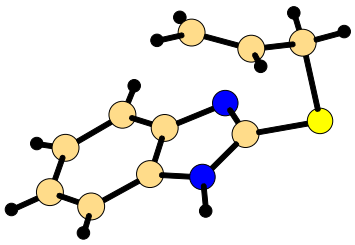
*Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya 6, 79005 Lviv, Ukraine*
*e-mail: pavalex@gmail.com*

Metal-organic coordination compounds are widely used in the field of modern science and industrial chemistry. Among them, copper and silver compounds possess a noticeable place in the diversity of studied substances [1–3].

Continuing our research on coordination behavior of some heterocyclic systems regarding to the Ag(I), novel crystalline compounds $[C_7H_5N_2S(C_3H_5)Ag_2(CF_3COO)_2]\cdot CH_3OH$ (**I**) and $[C_7H_5N_2S(C_3H_5)]$ (**II**, **III**) obtained. The diffraction data were collected on KUMA KM diffractometer equipped with an CCD detector, using graphite monochromated Mo–Ka radiation.

In the structure of **I**, the first silver atom possesses a four capped distorted coordination environment ($\tau'_4$ = 0.67 [4]) formed by the nitrogen atom of organic ligand (Ag–N 2.180 Å) and three oxygen atoms of trifluoroacetate ions (Ag–O 2.332-2.479 Å). The second one forms a distorted coordination environment constructed by three oxygen atom of $CF_3COO^-$ anions (Ag–O 2.322-2.426 Å) and sulfur of the ligand moiety (Ag–S 2.526 Å, $\tau'_4$ = 0.70). Two oxygens of different anions play a bridging function and together with weak Ag…Ag contacts 2.900 Å ($S_{Ang}$ – 9.66° [5]) connect two metal polyhedra into a dimeric unit. The latters due to $CF_3COO^-$ and 2-(allylthio)-1*H*-benzimidazole ambident function are connected into linear $\{C_7H_5N_2S(C_3H_5)Ag_2(CF_3COO)_2\}_n$ topological units lying in [0 1 0] cell direction.

In the structures of **II** and **III** 2-(allylthio)-1*H*-benzimidazole molecules possess slightly different conformation compared to compound **I**. The general nature of the distribution of covalent bonding lengths in the ligand is preserved, but the emplacement of the allylic group changes in the direction to approaching the double bond to the plane of the imidazole core (distance (terminal C) – ($C_3N_2$ centroid) lengthens up to 4.17-4.18 Å comparing to 3.65 Å in **I**).



**References**

[1] Y. Slyvka, E. Goreshnik, O. Pavlyuk, et al., *Open Chem. (Central. Eur. J. Chem.),***11** (2013) 43.
[2] O.R. Hordiichuk, V. V. Kinzhybalo, E.A. Goreshnik, et al., *J. Organomet. Chem.,***838** (2017) 1.
[3] Y. Slyvka, E. Goreshnik, G. Veryasov, et al., *Polyhedron,***133** (2017) 319.
[4] L. Yang, D.R. Powell, R.P. Houser, *Dalt. Trans.,* (2007) 955.
[5] V.A. Blatov, *IUCr CompComm Newsl.,***7** (2006) 4.

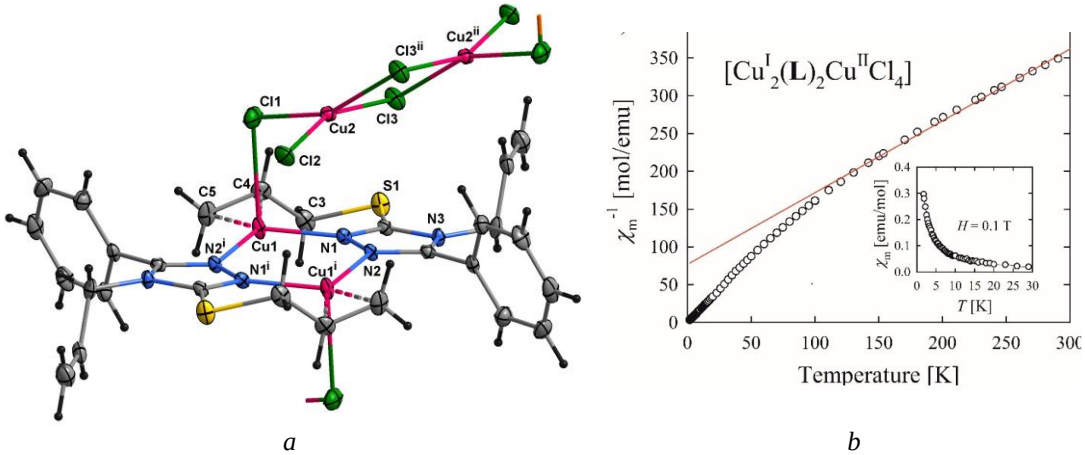
# B-46

# HETEROMETALLIC AND MIXED-VALENCE COPPER(I/II) π-COORDINATION COMPOUNDS WITH 1,2,4-TRIAZOLE ALLYL-DERIVATIVE: SYNTHESIS, STRUCTURE AND SOME PROPERTIES

**Yurii Slyvka[1], Oleh Hordiichuk[1], Vasyl Kinzhybalo[2], Tamara Bednarchuk[2], Oleksandr Bednarchuk[2], Jarosław Jędryka[3], Iwan Kityk[3], Marian Mys'kiv[1]**

*[1]Ivan Franko National University of Lviv, 79005 Lviv, Ukraine*
*[2]Institute of Low Temperature and Structure Research, 50-422 Wrocław, Poland*
*[3]Częstochowa University of Technology, 42-200 Częstochowa, Poland*
*e-mail: yurii.slyvka@lnu.edu.ua*

Copper(I)-olefin π-coordination compounds are becoming more and more appealing objects for modern interdisciplinary research in view of anticancer, catalytic, photoluminescent, ferroelectric and nonlinear optical properties of such compounds. By virtue of new synthetic approaches, based on allyl-substituted azoles, a number of π-coordination compounds with unknown or unstable in free state Cu(I) salts ($CuHSO_4$, $Cu_2SiF_6$, $Cu(NH_2SO_3)$ *etc*) have been obtained and unique inorganic fragments (such as the first case of Cu(I) – F($SiF_6^{2-}$) interaction) have been discovered [1]. We wondered whether it would be possible to incorporate other metal-based (Ni, Co, Zn *etc*) fragments into the structure while preserving π-coordination of Cu(I). Thus, we succeeded to obtain and to study a series of unique heterobimetallic $Cu^I$ – $Ag^I$, $Cu^I$ – $Zn^{II}$, $Cu^I$ – $Fe^{II}$ and mixed-valence $Cu^I$ – $Cu^{II}$ complexes with an 1,2,4-triazole allyl-derivative: $[Cu_2(\mathbf{L})_2Ag_2Cl_4]$ (**1**), $[Cu^I_2(\mathbf{L})_2Cu^{II}Cl_4]$ (**2**), $[Cu_2(\mathbf{L})_2ZnCl_4]\cdot 2CH_3CN$ (**3**) and $[Cu_2(\mathbf{L})_2FeCl_4]\cdot 2CH_3CN$ (**4**) (were **L** – is 3-allylsulfanyl-4-allyl-5-phenyl-4*H*-1,2,4-triazole). According to the Cambridge Structural Database, there have been no π-coordination compounds of Cu(I) with any allyl-derivatives containing silver or zinc and there has been only one structure containing iron chloride. The compound **2** is the first example of mixed-valence $Cu^I$ – $Cu^{II}$ complex with 1,2,4-triazole allyl-derivatives.




*a* *b*

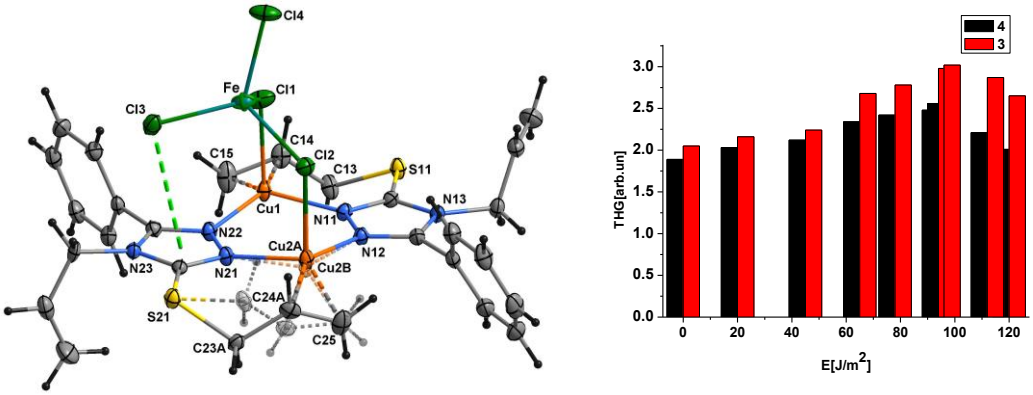
Fig. 1. The structure of heterovalent π-coordination compound **2** (*a*). Symmetry codes: (*i*) 1–*x*, –*y*, 1–*z*; (*ii*) 2–*x*, 1–*y*, 1–*z*. Temperature variation of inverse molar magnetic susceptibility for compound **2** (*b*).

Crystals of the heterometallic coordination compounds **1, 3** & **4** were obtained under conditions of the alternating-current electrochemical technique starting from the acetonitrile solution of **L**, copper(II) chloride on silver electrodes (for **1**) or from the acetonitrile

solution of **L**, the mixture of copper(II)/zinc chlorides or the mixture of copper(II)/iron(III) chlorides on copper electrodes (for **3** & **4**, correspondingly). Instead crystals of the mixed-valence coordination compound **2** were obtained by slow evaporation of the acetonitrile solution of ligand **L** and copper(II) chloride. The structures **1**-**4** were studied by single crystal X-ray diffraction and IR-spectroscopy.

Structures of the coordination compounds **1**-**4** may be considered as consisting of two subunits – the cationic organometallic core and an anionic inorganic fragment. The two parts are joined via the $\mu_2$-Cl ion. The organometallic part in all coordination compounds is represented by the $\{Cu_2(\mathbf{L})_2\}^{2+}$ dimers which are formed due to the chelating-bridging coordination behavior of the ligand **L** (Fig. 1 (*a*)). In the structure of **1** inorganic part is represented by almost flat and centrosymmetric $\{Ag_2Cl_4\}$ subunit, which is apically bonded to the two copper(I) ions through bridging Cl1 ions. Thus, $\{Cu_2(\mathbf{L})_2\}$ dimers are stitched through $\{Ag_2Cl_4\}$ bridges into the infinite ladder-like chain extended in [100] crystallographic direction. Replacement of a monovalent metal in the anionic $\{Me_2Cl_4\}^{2-}$ fragment by copper(II) ion leads to a modification of the inorganic subunit due to an appearance of the distorted tetrahedral environment of Cu(II) ion by inclusion of one more terminal chloride ion to the metal surrounding in structure of **2**. The structures of isomorphous π-coordination compounds **3** and **4** possess another construction principle - the inorganic part is represented by a tetrahedral anion $\{MeCl_4\}^{2-}$ (*Me* = Zn(II) or Fe(II)), which binds two copper(I) ions of the $\{Cu_2(\mathbf{L})_2\}^{2+}$ dimer in a bridging mode (Fig. 2(*a*)). Copper(I) ion adopts close to a trigonal pyramid coordination environment. Magnetic properties studies of mixed-valence Cu(I/II) (**2**) and heterometallic Cu(I)/Fe(II) (**4**) coordination compounds yielded the following parameters $\mu_{eff} = 2.52\ \mu_B$ ($\theta_p = 0.2$ K) and $\mu_{eff} = 5.58\ \mu_B$ ($\theta_p = 0.8$ K), respectively; both values of paramagnetic Curie temperatures hint on very weak character of magnetic interactions of ferromagnetic (positive) type.

Figure 2 (*b*) shows the dependences of the optical third harmonic generation (THG) described by fourth rank polar tensors for complexes **3** and **4** versus the photoinducing two beam coherent pulsed laser densities treatment at wavelength of 1064 nm using 7 ns pulse laser duration with pulse frequency repetition about 10 Hz. The THG signal is higher for **3**, than for **4**, that may be attributed to the fact that the 3*d*-localized Fe states might be an additional source of the third order hyperpolarizabilities due to enhancement of differences between the excited and ground states. .




*a* *b*

Fig. 2. The molecular structure of heterometallic π-coordination compound **4** (*a*). Disordered noncoordinated allyl groups with lower s.o.f. are omitted for clarity. Dependence of the THG (for **3** & **4** complexes) versus the photoinducing energy density at fundamental wavelength of 1064 nm (*b*).

**Reference**

[1] Yu. Slyvka, E. Goreshnik, G. Veryasov, D. Morozov, A. A. Fedorchuk, N. Pokhodylo, I. Kityk, M. Mys'kiv, *J. Coord. Chem.* **2019**. *72*, 1049.

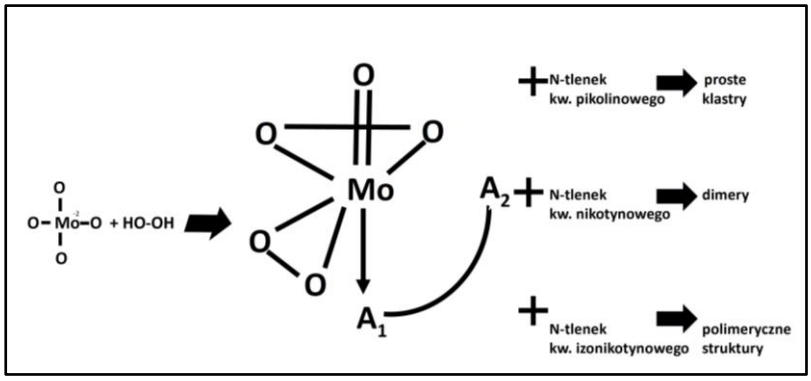
# B-47

## HYBRYDOWE PEROKSOMOLIBDENIANY ZAWIERAJĄCE POCHODNE PIRYDYNY

**Adrianna Sławińska[1], Paweł Serda[2], Marcin Oszajca[2], Katarzyna Pamin[1], Wiesław Łasocha[1,2]**

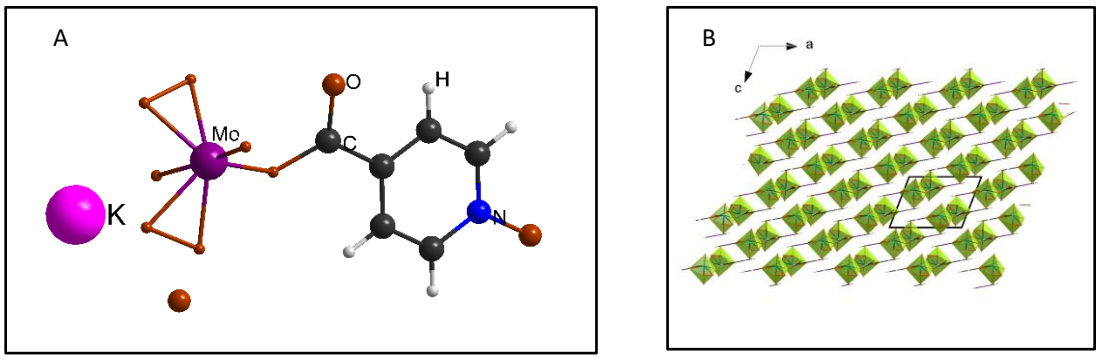
*[1]Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków;*
*[2]Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków.*

Peroksomolibdeniany z kwasami pirydyno karboksylowymi syntezowane są w naszej grupie od 2013 roku [1,2]. Stanowią one podgrupę polioksometalanów. Związki te tworzą hybrydy organiczno-nieorganiczne. Część nieorganiczną tworzy rdzeń typu bipiramidy pentagonalnej: centrum metaliczne stanowi atom molibdenu, otoczony przez siedem atomów tlenu. Cześć organiczną stanowią pochodne pirydyny: N-tlenk kwasu nikotynowego, N-tlenek kwasu pikolinowego lub N-tlenek kwasu izonikotynowego. Nowa rodzina związków organicznych wbudowana w rdzeń peroksomolibdenianowy, pozwoliła otrzymać różne typy struktur przestrzennych (Rys.1).




Rys. 1. Schemat tworzenia nowych hybrydowych peroksomolibdenianów.

Najnowszą strukturę wyznaczoną metodami dyfrakcji polikryształów przedstawia rysunek 2. Związek ten; (K-iso-N-oxide) charakteryzuje się budową polimeryczną.




Rys. 2. Blok budulcowy K-iso-N-oxide(A) oraz upakowanie molekuł(B).

# B-47

Dla otrzymanego związku wykonano również testy katalityczne w reakcji utlenienia cyklooktanu, przeprowadzono badania IR i XRPD w funkcji temp.

**Literatura**

[1] A.Szymańska, rozprawa doktorska „Polioksometalany i peroksokompleksy jako materiały do zastosowań w katalizie,medycynie i przemyśle", 2014, Kraków
[2] A.Slawinska,P. Serda, K. Pamin, J. Połtowicz, W. Łasocha, (2017), Synthesis, crystal structure and selected properties of a group of new peroxomolybdates, Polyhedron,121, 10, 191-198.

# B-48

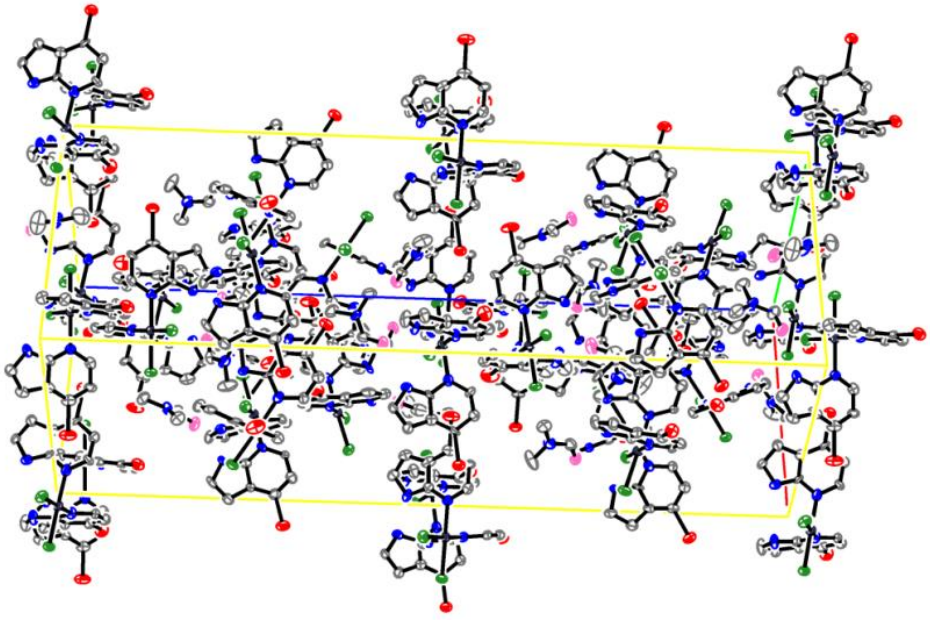
## STRUKTURA KRYSTALICZNA I MOLEKULARNA KOMPLEKSU 4-BROMO-7-AZAINDOLU Z JONEM PLATYNY(II)

**Karolina Dysz[1], Ksenia Szmigiel-Bakalarz[1], Markus Nentwig[2], Oliver Oeckler[2], Barbara Morzyk-Ociepa[1]**

*[1]Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy im. Jana Długosza, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa,*
*[2]Wydział Chemii i Mineralogii, Uniwersytet w Lipsku, Scharnhorststr. 20, 04275 Lipsk*

W ostatnim dziesięcioleciu związki oparte na 7-azaindolu przyciągają coraz większą uwagę w medycynie jako obiecujące leki przeciwnowotworowe. Kompleksy *trans*-[$PtCl_2(L)_2$] i *trans*-[$PdCl_2(L)_2$] (gdzie L = 7-azaindolo-3-karboksyaldehyd) wykazują znaczącą cytotoksyczność w warunkach *in vitro* przeciwko różnym liniom komórek nowotworowych [1, 2]. Kompleksy *cis*-[$PtCl_2(L)_2$] z halogenopochodnymi 7-azaindolu wykazują również silne działanie przeciwnowotworowe [3]. Jak dotąd analiza XRD została opublikowana jedynie dla dwóch kompleksów *cis*-[$PtCl_2(L)_2$] (gdzie L = 7-azaindol lub 3-chloro-7-azaindol) [4,5].

W tej pracy otrzymano związek kompleksowy 4-bromo-7-azaindolu (4Br7AIH) z jonem Pt(II), *cis*-[$PtCl_2$(4Br7AIH)$_2$]·DMF, zgodnie z procedurą opublikowaną przez Starha i in. [4, 5]. Badania krystalograficzne wykazały, że związek ten krystalizuje w układzie tetragonalnym (grupa przestrzenna $P4_3$, $a$ = 14.775(2), $c$ = 41.640(8) Å, V = 9090(3) Å$^3$ i Z = 16). W otrzymanym kompleksie platyny(II), dwa pirydynowe atomy azotu ligandów 4Br7AIH i dwa ligandy chlorkowe są skoordynowane z atomem centralnym. Strukturę krystaliczną kompleksu stabilizują międzycząsteczkowe wiązania wodorowe typu N–H···O oraz C–H···Cl.



Rys. 1. Upakowanie cząsteczek w komórce elementarnej.

# B-48

**Literatura**


[1] B. Morzyk-Ociepa, K. Szmigiel, I. Turowska-Tyrk, M. Malik-Gajewska, J. Banach, J. Wietrzyk, Polyhedron 153 (2018) 88–98.

[2] B. Morzyk-Ociepa, K. Szmigiel-Bakalarz, M. Nentwig, O. Oeckler, M. Malik-Gajewska, E. Turlej, J. Wietrzyk, D. Michalska, Inorg. Chim. Acta 490 (2019) 68-77.

[3] Z. Trávnícek, P. Starha, Z. Dvorák, Dichlorido complexes of platinum with 7-azaindole halogeno-derivatives for use in the treatment of tumour diseases, No. EP 2 636 410 B1.

[4] P. Starha, J. Marek, Z. Trávnícek, Polyhedron 33 (2012) 404–409.

[5] P. Starha, Z. Trávnícek, A. Popa, I. Popa, T. Muchova, V. Brabec, J. Inorg. Biochem. 115 (2012) 57–63.

# B-49

# STRUKTURA KRYSTALICZNA KOMPLEKSU SREBRA(I) Z LIGANDEM SILANOTIOLANOWYM ORAZ 4,4' - BIPIRYDYLEM

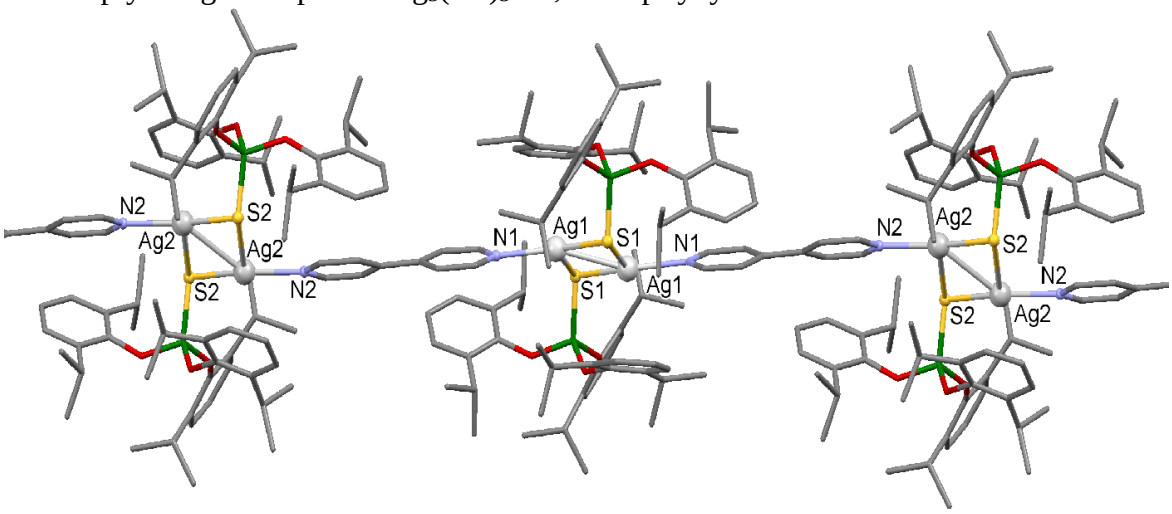
**Anna Ciborska, Karolina Gutmańska, Anna Dołęga***

*Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny,*
*Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*
**anndoleg@pg.edu.pl*

Zainteresowanie chemią tiolanów srebra wynika z ich strukturalnej różnorodności i potencjalnego zastosowania jako prekursorów materiałów i leków przeciwdrobnoustrojowych lub przeciwnowotworowych [1,2]. Związki te są również badane ze względu na ich właściwości optyczne i elektryczne [3,4].

Przedmiotem naszych badań było zbadanie reaktywności trójrdzeniowego silanotiolanowego kompleksu srebra(I) z ligandem silanotiolanowym $Ag_3(RS)_3$, gdzie R – tris(2,6-diizopropylofenoksy)silyl [5,6] w stosunku do różnych ligandów N–donorowych. W reakcjach z fosfinami i pochodnymi pirydyny wyodrębniliśmy i określiliśmy strukturę całego szeregu nowych, głównie jednordzeniowych silanotiolanowych kompleksów srebra(I).

W niniejszym komunikacie przedstawiamy wyniki badań strukturalnych polimeru koordynacyjnego **I** otrzymanego w reakcji wspomnianego wyżej homoleptycznego kompleksu $Ag_3(RS)_3$ z 4,4' – bipirydylem.




Rys. 1. Struktura molekularna związku **I**. Dla czytelności rysunku pominięto atomy wodoru..

Związek **I**, którego strukturę przedstawiono na Rys. 1, krystalizuje w postaci bezbarwnych bloczków w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej *P*-1 o parametrach komórki elementarnej a=15,717(3), b=16,498(6), c=18,474(4) Å oraz α=84,35(2), β=77,027(16), γ=72,12(2)˚. Co ciekawe z roztworu wypadają dwa rodzaje kryształów: bloczki oraz bardzo cienkie igły, w których również występuje ten sam związek kompleksowy, a różnica polega jedynie na pozycji solwatujących cząsteczek toluenu. W komunikacie nie porównujemy obu struktur, ponieważ dane rentgenostrukturalne uzyskane dla kryształów w formie igieł są bardzo niskiej jakości,

natomiast dla obu form kryształów uzyskano również niemal identyczne widma FT-IR. Rentgenowska analiza strukturalna monokryształu wykazała, iż na część symetrycznie niezależną składa się układ dwurdzeniowy, gdzie elementem mostkującym jony srebra(I) jest cząsteczka 4,4'-bpy, zaś dodatkowo z każdym atomem srebra związany jest ligand silanotiolanowy. Powtarzającej się w polimerze jednostce związku kompleksowego towarzyszą dwie cząsteczki toluenu, przy czym jedna z nich jest nieuporządkowana wokół środka symetrii i zajmuje dwie pozycje o zbliżonym obsadzeniu. Układ polimeryczny, generowany poprzez jedną z dwóch możliwych w tej grupie przestrzennej operację symetrii, tworzą bimetaliczne pierścienie $Ag_2S_2$ połączone cząsteczkami bipirydylu; środek symetrii znajduje się w środku czteroczłonowego pierścienia. Koordynację Ag(I) w tym układzie możemy określić jako zniekształconą *pseudo*-tetraedryczną. Obok dwóch wiązań Ag-S oraz jednego Ag-N, ułożenie jednego z pierścieni fenylowych podstawników sililowych sugeruje występowanie oddziaływania Ag---π, a najkrótsze kontakty wynoszą: Ag1-C1 3,234 Å oraz Ag2-C61 3,140 Å. Oprócz mostkujących atomów siarki, nieco asymetryczne, czteroczłonowe pierścienie $Ag_2S_2$ spajane są oddziaływaniami argentofilowymi, na co wskazują bardzo krótkie kontakty Ag1-Ag1 (2,881 Å) oraz Ag2-Ag2 (2,937 Å). Zjawisko homoatomowych oddziaływań $d^{10}$–$d^{10}$ kationów metali zostało po raz pierwszy podsumowane w pracy przeglądowej M. Jansena [7]. Ponieważ zjawisko to jest dobrze rozpoznane i opisane dla miedziowców proponowano nawet dla niego nazwę „numizmofilowość" (łac. *numisma* - moneta) [8], jednak powszechnie zaakceptowane zostało określenie zaproponawane przez Pyykkö „metalofilowość" [9]. Występujące w związku **I** kontakty Ag---Ag należą do bardzo krótkich, najkrótszych spośród molekularnych związków zestawionych w pracy przeglądowej Schmidbaura i Schier [10].

**Literatura**


[1] S. Silver, L. T. Phung, G. Silver, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **33** (2006) 627.
[2] E. Barreiro, J. S. Casas, M. D. Couce, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, A. Sánchez, J. Sordo, J. M. Varela, E. M. Vázquez López, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2011) 1322.
[3] G. Li ,Z. Lei, Q.-M. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 17678.
[4] H. Yang, J. Lei, B. Wu, Y. Wang, M. Zhou, A. Xia, L. Zheng, N. Zheng, *Chem. Commun.*, **49** (2013) 300.
[5] A. Dołęga, W. Marynowski, K. Baranowska, M. Śmiechowski, J. Stangret, *Inorg. Chem.*, **51** (2012) 836.
[6] A. Ciborska, Z. Hnatejko, K. Kazimierczuk, A. Mielcarek, A. Wiśniewska, A. Dołęga: *Dalton Trans.*, **46** (2017) 11097.
[7] M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26** (1987) 1098.
[8] J. Vicente, M.-T. Chicote, M.-C. Lagunas, *Inorg. Chem.*, **32** (1993) 3748.
[9] P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **97** (1997) 597.
[10] H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54** (2015) 746.

# B-50

## TWO DIMENSIONAL COPPER(II) COORDINATION POLYMER

**Marcin Erdanowski[a], Oskar Ronda[b], Anna Dołęga[c]***

*[a]SSOGPTChem "Hybryda" and Department of Inorganic Chemistry,*
*Gdansk University of Technology,*
*[b]NKChSPG and Department of Inorganic Chemistry,*
*Gdansk University of Technology,*
*[c]Department of Inorganic Chemistry,*
*Gdansk University of Technology, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*
**anndoleg@pg.edu.pl*

The purposeful synthesis of heterometallic coordination polymers is not simple due to the differences of ionic radii and preferred coordination geometries of the participating metal ions. We have undertaken the task encouraged by the catalytic properties of the heterometallic systems - both artificial and natural [1-4]. We aimed at the synthesis of a Zn/Cu compound with the use of a relatively simple but so far unexplored ligand 3-aminomethylpyridine. Though instead of a heterometallic complex out of the mixture of zinc(II) and copper(II) nitrates in methanolic solution we have obtained a copper(II) coordination complex, we would like to present and describe its interesting molecular structure. The Fig. 1 shows two-dimensional, folded layers of the title compound. The positive charge of the layers is balanced by the nitrate ions located between them.

.

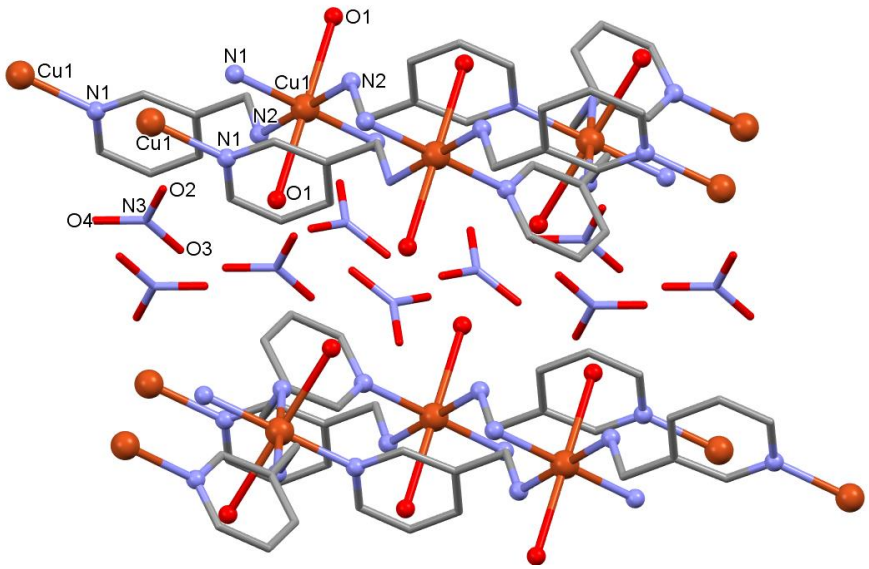



Fig. 1. 2-D coordination polimer obtained in the reaction of $Cu(NO_3)_2$ with 3-aminopyridine in methanol/water mixture of solvents.

**References**

[1] D. Bansal, S. Pandey, G. Hundal, R. Gupta, *New. J. Chem.*, **39** (2015) 9772.
[2] B. Gere, E. Goure, J. Fortage, J. Pecaut, M.-N. Collomb, *Coord. Chem. Rev.*, **319** (2016) 1.
[3] R. A. Baglia, J. P. T. Zaragoza, David P. Goldberg, *Chem. Rev.* **117** (2017) 13320.
[4] D. S. Nesterov, O. V. Nesterova and A. J. L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.*, **355** (2018) 199.

# B-51

## TETRAPROPYLAMMONIUM HYPODIPHOSPHATES

**Tomasz Gałan[a], Katarzyna Ślepokura[a], Vasyl Kinzhybalo[b]**

[a]*Department of Chemistry, University of Wroclaw, Joliot-Curie 14, 50-383 Wroclaw*
[b]*Institute of Low Temperature and Structure Research, 50-422 Wroclaw*

Studies on hypodiphosporic acid ($H_4P_2O_6$) and its salts intensified during last few years after the discovery of ferroelectricity in diammonium hypodiphosphate [1]. Recently in crystals of alkylammonium salts of hypodiphosphoric acid antielectrostatic hydrogen bonds (AEHB) were observed [2]. For this reason we decided to continue research in this area to obtain tetraalkylammonium salts of hypodiphosphoric acid and study their properties. We obtained two substances: $[(C_3H_7)_4N](H_3P_2O_6)$ (**1**) and $[(C_3H_7)_4N](H_5O_2)(H_3P_2O_6)_2$ (**2**). They were structurally characterized and their physicochemical parameters were examined. The compounds were prepared by addition of tetrapropylammonium bromide to an aqueous solution of hypodiphosphoric acid. Substance (**1**) was obtained by using substrates in molar ratio 1:2 (acid:tetrapropylammonium bromide), whereas substance (**2**) was obtained by using the same substrates in 1:1 molar ratio.

Substance (**1**) undergoes a reversible isostructural phase transition in low temperature region. Independent part of (**1**) unit cell contains two halves of hypodiphosphate monoanions (both laying on inversion centers) and tetrapropylammonium cation in both room and low temperature phases (Fig. 1). Hypodiphosphate monoanions are organized in chains running along *a* axis direction (Fig. 2). These chains are stabilized by rather short hydrogen bonds of AEHB type. Every monoanion chain is surrounded by four stacks of tetrapropylammonium cations, which separate chains from each other. The most prominent changes in crystal structure during phase transition are: conformational change of cations, the collapse of voids and reorganization of H-bond network (Fig. 2).

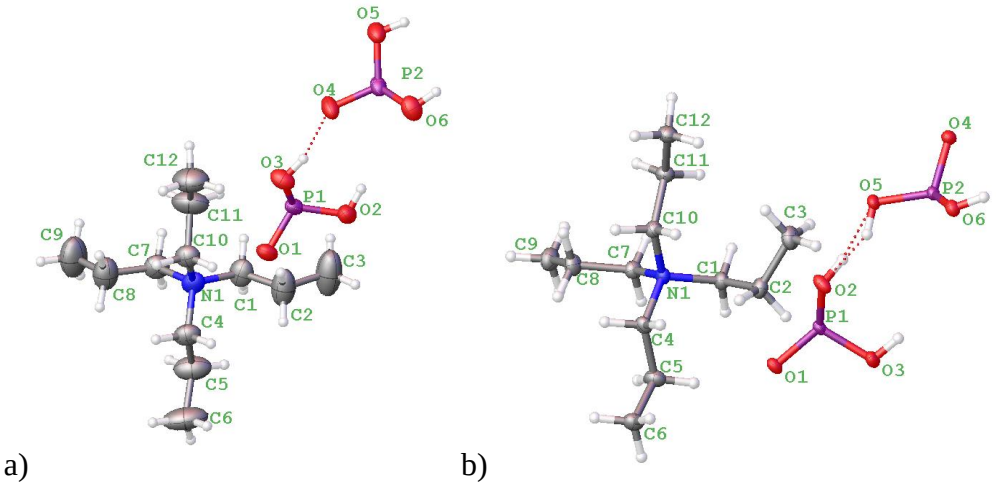
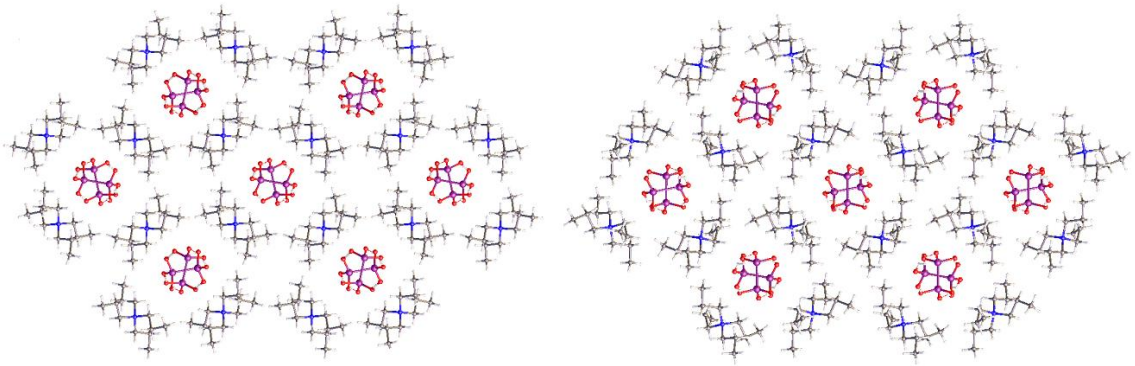



Fig. 1. Independent part of (**1**) unit cell at 240 K (a) and at 100 K (b). Occupation factors of H atoms connected with O2 and O5 are equal to 0.5.



a) b)

Fig. 2. Inorganic chains and organic stacks in (**1**) at 240 K (a) and at 100 K (b). View along *a*.

Independent part of unit cell of substance (**2**) contains hypodiphosphate monoanion, half of $H_5O_2^+$ cation (Zundel cation) and half of tetrapropylammonium cation (Fig. 3). Zundel cation lays on inversion center whereas tetrapropylammonium cation on 2-fold axis. Hypodiphosphate monoanions are organized in chains along *b* axis direction. They are linked by hydrogen bonds with Zundel cations to form layers perpendicular to *c* axis direction (Fig. 4).

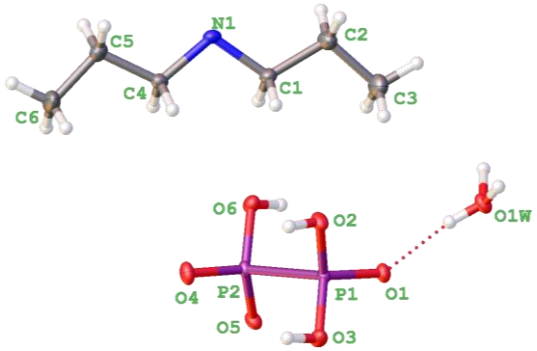



Fig. 3. Independent part of (**2**) unit cell.

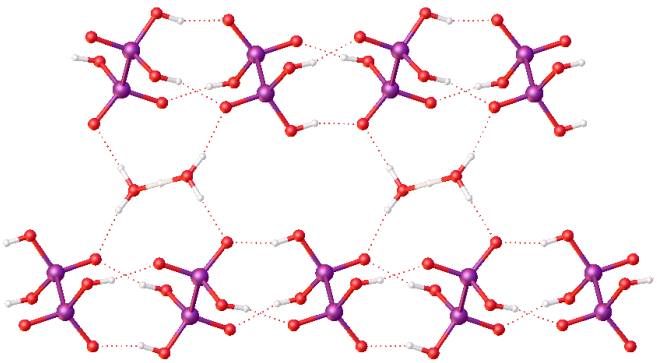


Fig. 4. Hydrogen bonds between hypodiphosphate monoanions and Zundel cations within the layers in (**2**).

**Literature**

[1] P. Szklarz, M. Chański, K. Ślepokura, T. Lis, *Chem. Mater.*, **23** (2011) 1082.
[2] M. Emami, K. A. Ślepokura, M. Trzebiatowska, N. Noshiranzadeh, V. Kinzhybalo, *CrystEngComm*, **20** (2018) 5209.

# B-52

## STRUCTURAL HETEROGENEITY OF THIN-WALLED AREAS IN SINGLE-CRYSTALLINE CORED TURBINE BLADES

**Robert Paszkowski, Jacek Krawczyk, Włodzimierz Bogdanowicz**

*University of Silesia in Katowice, Institute of Materials Science,*
*1a 75 Pułku Piechoty St., 41-500 Chorzów, Poland*
**e-mail: robert.paszkowski@us.edu.pl*

Nickel-based superalloys due to unique strength properties are used for production of the high pressure turbines blades in aircraft engines. Because of complex loading conditions, they must meet many requirements concerning their quality, for example heat and corrosion resistance and high mechanical strength on complex loads [1]. These high requirements are met by second generation of single crystalline CMSX-4. Necessity to reduce the temperature of the blades during operation cause that they are often produced with cooling bores [2].

Due to the specific dendrite structure of superalloys and complex shape of the blades, various growth defects may be formed during crystallization process, that are not eliminated in subsequent stages of production. Even a small number of defects arising during crystallization may cause a decrease in strength properties [3]. The most sensitive to damage parts of the blades are thin-walled areas, which necessarily must be devoid of defects [4]. Defects creation cause a heterogeneity of dendrite structure. For this reason, it is important to analyse the as-cast structural heterogeneity of the blades.

The as-cast single-crystalline cored turbine blades made of industrial nickel-based superalloy of CMSX-4 were studied. Single-crystalline cored turbine blades were produced by directional solidification using the Bridgman technique. The ALD Vacuum Technologies furnace in Research and Development Laboratory for Aerospace Materials, Rzeszów University of Technology was used [5]. Scanning Electron Microscopy, X-ray diffraction topography, X-ray diffraction mapping of primary crystal orientation and lattice parameter $a_0^{\gamma'}$ were used. The dendrites morphology within thin-walled areas of cored blades and beyond it, were analysed by SEM macro images.

Based on the results it was found that the dendritic structure of cored turbine blades is not homogenous. There are differences in the size of dendrite arms most frequently depending on the location relative to the selector. All used methods confirm the presence of growth defects mostly in thin-walled areas, around the cooling bores located near the blade surface and in the critical area of root-airfoil connection. Based on the results it can be concluded that the misorientation angles values of low-angle boundaries are higher when farther away from the selector extension area.

**References**

[1] R.C. Reed, The Superalloys, Fundamentals and Applications, Cambridge University Press, Cambridge 2006.
[2] M. J. Donachie, S. J. Donachie, Superalloys, A Technical Guide, ASM International, Materials Park, OH 2002.
[3] M. Newell, K. Devendra, P.A. Jennings, N. D'Souza, Mat Sci Eng A-struct.,412, 307 (2005).
[4] L. Li, L. Ao, G. Xie, X. Wang, G. Cao, Adv. Mater. Sci. Eng., 2013 (2013).
[5] A. Onyszko, K. Kubiak, J. Sieniawski, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 32, 66 (2009).

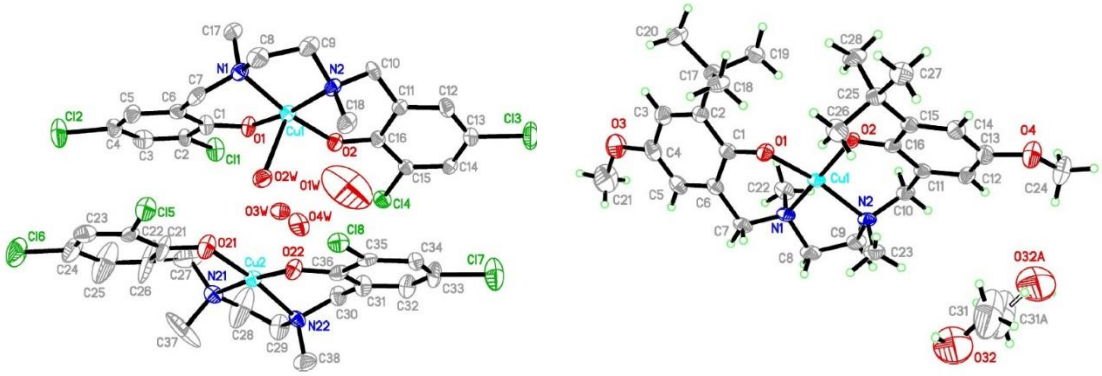
# B-53

# BIOMIMETYCZNE ZWIĄZKI KOMPLEKSOWE METALI D-ELEKTRONOWYCH O WŁAŚCIWOŚCIACH KATALITYCZNYCH

**Karolina Kałduńska[1], Elham Safei[2], Anna Kozakiewicz[1], Andrzej Wojtczak[1]**

*[1]Wydział Chemii UMK w Toruniu, 87-100 Toruń, Polska*
*[2]Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), 45195 Zanjan, Iran*

Metale d-elektronowe są szeroką grupą kofaktorów różnych klas enzymów, w tym oksydoreduktaz. Klasa ta skupia enzymy katalizujące reakcje utleniania substratów połączonych z redukcją tlenu atmosferycznego do wody lub nadtlenku wodoru. Metaloenzym oksydaza galaktozowa (GOAza) w centrum katalitycznym zawiera jony miedzi. Główną rolą GOAzy jest utlenianie D-galaktozy przy jednoczesnej redukcji tlenu cząsteczkowego do nadtlenku wodoru. Oksydaza galaktozowa w systemach biologicznych katalizuje także aerobowe 2-elektronowe utlenianie innych pierwszorzędowych alkoholi. [1]



$CuL^{NEC}$ $CuL^{NEOB}$

Rys. 1. Struktury biomimetycznych kompleksów miedzi z ligandami $N_2O_2$ donorowymi.

Wykonano badania strukturalne dla kompleksów miedzi z ligandami $N_2O_2$ donorowymi – związki $CuL^{NEC}$ i $CuL^{NEOB}$ (Rys. 1). Atomy centralne w obu kompleksach odznaczają się zdeformowaną tetragonalną sferą koordynacyjną tworzoną przez ligandy aminodifenylowe. W kompleksie $CuL^{NEC}$ ligand $N_2O_2$ donorowy związany jest w jednej płaszczyźnie i tworzy otoczenie płaskokwadratowe. Sfera koordynacyjna jest uzupełniana przez aksjalnie wiązaną cząsteczkę wody ($d_{Cu1\text{-}O2W}$=2,385(6)Å i $d_{Cu2\text{-}O3W}$= 2,550(5)Å), która w obecności substratu zostaje przez niego zastąpiona. $CuL^{NEC}$ w części asymetrycznej zawiera dwa diastereoizomery (S,S)-$N_1N_2$ i (R,S)-$N_{22}N_{21}$. W jednym z nich obserwuje się nieuporządkowanie mostka etylenodiaminowego i jednego z pierścieni aromatycznych. Obserwowane nieuporządkowanie wydaje się być związane z brakiem liganda aksjalnego oraz upakowania w sieci krystalicznej. Zmiana konfiguracji absolutnej na atomach azotu związana jest ze zmianą kąta dwuściennego pomiędzy pierścieniami aromatycznymi, w izomerze RS kąt wynosi 2,35° i jest mniejszy od kątu obserwowanego w izomerze SS - 30,28°. Drugi kompleks $CuL^{NEOB}$ w części

asymetrycznej zawiera jedną cząsteczkę (izomer RR) nie wykazującą nieuporządkowania, kąt dwuścienny pomiędzy pierścieniami aromatycznymi wynosi 32,28°.

Zbadano aktywność katalityczną obu związków wobec alkoholu benzylowego i jego pochodnych, postęp reakcji badano metodą chromatografii gazowej. Kompleks $CuL^{NEC}$ wykazał wyższy stopień konwersji do aldehydu niż drugi związek $CuL^{NEOB}$. Wyniki wskazują, że efekty elektronowe podstawników są istotne dla aktywności katalitycznej katalizatora.

Kolejnym etapem prac w poszukiwaniach nowych biomimetyków było uzyskanie innych kompleksów metali d-elektronowych o sferze koordynacyjnej analogicznej do zbadanych związków miedziowych i kofaktora GOAzy. Podobieństwo strukturalne uzyskanych kompleksów żelaza, manganu, miedzi i niklu do kompleksów $CuL^{NEC}$ i $CuL^{NEOB}$ wskazuje, że te związki mogą wykazywać podobne właściwości katalityczne. [2,3]

Rozszerzeniem prezentowanych badań strukturalnych będą badania aktywności katalitycznej kompleksów Fe, Cu i Ni w reakcji utleniania pochodnych alkoholu benzylowego.

**Literatura**

[1] E. Safei, L. Hajikhanmirzaei, B. Karimi, A. Wojtczak, P. Coticˇ, Y. Lee, *Polyhedron*, 2016, 106, 153-162.
[2] E. Safei, L. Hajikhanmirzaei, S. Alavi, Y. Lee, A. Wojtczak, Z. Jaglicˇic´, *Polyhedron*, 2016, 118, 171-179.
[3] E. Safei, N.Naghdi, A. Wojtczak, Z. Jaglicˇic´, *Polyhedron*, 2016, 190-198.

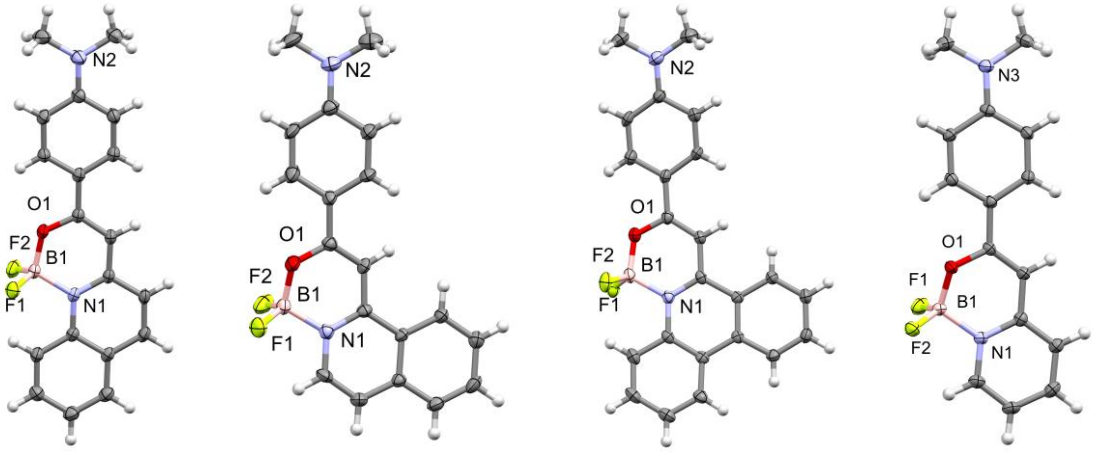
# B-54

## STRUKTURA KRYSTALICZNA I FLUORESCENCJA W CIELE STAŁYM PIERŚCIENIOWYCH DIFLUOROBORANÓW

**Andrzej Wojtczak[1], Anna Kozakiewicz[1], Karolina Kałduńska[1], Damian Plażuk[2] i Borys Ośmiałowski[1]**

*[1]Wydział Chemii, Uniwersytet M. Kopernika w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń*
*[2]Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, ul. Tamka 12, 91-403 Łódź*

Spektroskopia fluorescencyjna jest istotną metodą analityczną w medycynie i biochemii. Synteza i zastosowanie molekularnych sond fluorescencyjnych jako sensorów jest przedmiotem intensywnych badań. Użyteczność tych sond zależy m.in. od wydajności kwantowej $\phi$ i przekroju czynnego na absorpcję $\sigma_2$ [1]. Przekrój czynny można zwiększać przez modyfikacje cząsteczek zwiększające wewnątrzcząsteczkowy transfer ładunku (ICT) np. przez zwiększenie delokalizacji i sprzężenia elektronów $\pi$, wymuszenie planarności cząsteczek lub wprowadzenie silnie elektronodonorowych lub elektronoakceptorowych podstawników [2]. W tej grupie $NBF_2O$ ketoiminiano difluoroborany wykazują absorpcję w wąskim pasmie w zakresie widzialnym z wysokim współczynnikiem ekstynkcji, silną emisję w wąskim zakresie energii z wysoką wydajnością kwantową oraz nanosekundowym czas życia.




**1** **2** **3** **4**

Rys. 1. Cykliczne difluoroborany**1-3** oraz związek referencyjny **4**

Zbadano strukturę pochodnych cyklicznych difluoroboranów **1-3** zawierających elektronodonorową grupę $NMet_2$ oraz elektronoakceptorowy układ $NBF_2O$. Porównanie geometrii cyklicznego fluoroboranu wskazuje na utworzenie formy rezonansowej z wiązaniem kowalencyjnym B-O i wiązaniem koordynacyjnym B-N we wszystkich strukturach. Dla związków **1,2** i referencyjnego **4** kąt dwuścienny między płaszczyznami grupy $NMet_2$ i pierścienia fenylowego zawiera się w przedziale 3.2 – 4.3°, dla **3** wynosi 7.3°. Kąty między płaszczyznami Phe i układu N-Ar wynoszą 2.5° dla **1**, 13.9° dla **3**, 15.1-18.0° dla **2** oraz 12.9° dla **4.** Wychylenie atomu B1 z płaszczyzny $NC_3O$ cyklicznego difluoroboranu wynosi 0.05, 0.26-0.36, 0.01 i 0.33 Å dla **1-4**. Badania fluorescencji w ciele stałym [3] wykazały, że pochodna

fenantrydynowa **3** ma najwyższą wydajność kwantową fluorescencji, a pochodna chinolinowa **1** ma także wydajność kwantową wyższą niż referencyjna pochodna pirydynowa **4**. Wszystkie badane związki mają duży przekrój czynny $\sigma_2$. Znaczące odchylenia od płaszczyznowości i wychylenie atomu B1 z płaszczyzny $NC_3O$ układu akceptorowego obserwowane w **2** tłumaczą słabsze właściwości fotofizyczne tego związku. Te wyniki są zgodne z modelem opartym na zmianach delokalizacji elektronów w układzie zawierającym cykliczny difluoroboran, wywołanych wzbudzeniem przez absorpcję promieniowania.

**Literatura**

[1] H. Kobayashi, M. Ogawa, R. Alford, PL. Choyke and Y. Urano, *Chem. Rev*. **110** (2010) 2620.
[2] M. Pawlicki, HA. Collins, RG. Denning and HL. Anderson, *Angew. Chem., Int. Ed*. **48** (2009) 3244.
[3] A. Zakrzewska et al, *Dyes and Pigments* **99** (2013) 957; J. Bednarska et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, (2017) 5705.

# B-55

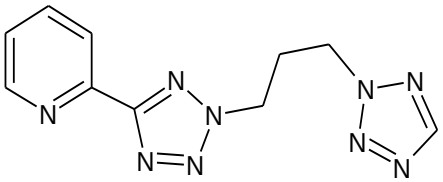
## STRUKTURA KRYSTALICZNA JEDNOWYMIAROWEGO POLIMERU KOORDYNACYJNEGO $[Fe^{II}(tptp)_2](BF_4)_2$

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

*[1]Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot – Curie 14, 50 – 383 Wrocław*
*[2]Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul 75 Pułku Piechoty 1, 41 – 500 Chorzów*

2-(azolylo)pirydyny (azol = pirazol, imidazol, triazol, tetrazol) należą do bardzo często wykorzystywanych ligandów chelatujących. Szeroki wybór rodzaju pierścienia azolu pociąga za sobą znaczną swobodę kształtowania szkieletu 2-(azolylo)pirydyn. Dalej idąc, możliwe jest sprzężenie kolejnego pierścienia azolu z pirydyną lub też przyłączenie w układzie sprzężonym drugiego fragmentu pirydynowego od strony pierścienia azolu. W efekcie tworzy się tri- lub tetradentny układ chelatujący. Należy przy tym zwrócić uwagę, że w praktyce nie są eksplorowane układy, w których fragment pirydyloazolowy jest połączony z kolejnym pierścieniem azolowym lub pirydynowym łącznikiem alkilowym dłuższym niż grupa metylenowa. W chemii koordynacyjnej Fe(II) 2-(azolylo)pirydyny odgrywają szczególną rolę, ponieważ mogą one tworzyć związki koordynacyjne wykazujące termicznie indukowaną przemianę spinową. Biorąc ten fakt pod uwagę postanowiliśmy wykorzystać pirydyloazole do syntezy ligandów odpowiednich do konstrukcji związków koordynacyjnych Fe(II) o strukturze polimeru koordynacyjnego. W tym celu spięliśmy układ pirydyloazolu z pierścieniem azolu za pomocą łącznika alkilowego dłuższego niż grupa metylenowa [1] zmniejszając tym samym prawdopodobieństwo tworzenia się układów trójkleszczowych.

Cząsteczka 2-{2-[3-(2H-tetrazol-2-ylo)propylo]-2H-tetrazol-5-ylo}pirydyny (**tptp**) zbudowana jest z układu chelatującego 5-(2-pirydylo)tetrazolu połączonego z pierścieniem 2-podstawionego tetrazolu za pomocą łańcucha 1,3-propylenowego (Rys. 1). Reakcja pomiędzy **tptp** a $Fe(BF_4)_2$ w etanolu (przy zachowaniu stechiometrii **tptp**:Fe(II)-2:1) prowadzi do powolnej krystalizacji kompleksu $[Fe(\mathbf{tptp})_2](BF_4)_2$ w postaci ciemnoczerwonych kryształów (P-1) o parametrach sieciowych (250 K): **a**=8.6908(4)Å, **b**=8.8452(4)Å, **c**=9.9142(5)Å, **α**=84.541(4)°, **β**=77.184(4), **γ**=84.008(4)°, **V**=737.04(6)Å$^3$. Związek ten jest polimerem koordynacyjnym. Pierwszą sferę koordynacyjną tworzą dwa fragmenty pirydylotetrazolu skoordynowane w płaszczyźnie równikowej. Długości wiązań Fe-N(pirydyna) i Fe-N(tetrazol) wynoszą odpowiednio 2.037Å i 1.975Å. Pozycje aksjalne zajmują izolowane pierścienie tetrazolu pochodzące z innych cząsteczek liganda, a długość wiązania Fe-N wynosi 1.978Å. Stwierdzono, że ogrzaniu próbki towarzyszy pojawienie się żółtego zabarwienia, co wskazuje na możliwość wystąpienia termicznie indukowanej przemiany LS→HS. Na posterze zostanie przedstawiona szczegółowo struktura krystaliczna niskospinowej formy kompleksu $[Fe(\mathbf{tptp})_2](BF_4)_2$.



Rys. 1. Struktura 2-{2-[3-(2H-tetrazol-2-ylo)propylo]-2H-tetrazol-5-ylo}pirydyny.

**Literatura**

[1] A. Białońska, R. Bronisz, *Tetrahedron*, **64** (2008) 9771.

# B-56

## STRUKTURA KRYSTALICZNA $[Fe(mbtz)_2(CH_3CN)_2](BF_4)_2$ (mebtz – 1,2-DI(METYLOTETRAZOL-1-YLO)ETAN)

**Aleksandra Tołoczko[1], Vladyslav Maliuzhenko[1], Marcin Kaźmierczak[1], Marek Weselski[1], Maria Książek[2], Joachim Kusz[2], Robert Bronisz[1]**

*[1]Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*
*[2]Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul 75 Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów*

Właściwości koordynacyjne pochodnych tetrazolu w przeważającym stopniu zależą od położenia podstawnika oraz stopnia podstawienia pierścienia. 5-podstawione pierścienie mogą być ligandami monodentnymi, lecz także mogą wykorzystać do wiązania się z jonami metalu 2, 3, a nawet 4 atomy azotu. 1-podstawione pochodne przeważnie koordynują monodentnie wiążąc się z jonem metalu poprzez atom azotu N4, aczkolwiek znane są także związki, w których mostkują sąsiednie jony metalu poprzez atomy azotu N3, N4. 2-podstawione regioizomery także wykazują zdolność do monodentnej koordynacji poprzez atom azotu N4, aczkolwiek w odróżnieniu od 1-podstawionych pochodnych nie odnotowano dotąd przypadków, w których tak podstawiony pierścień pełniłby rolę mostka. Zatem N-podstawione tetrazole, ze względu na monodentny sposób koordynacji, doskonale nadają się do projektowania di- i polidentnych układów ligandowych, odpowiednich do konstruowania polimerów koordynacyjnych. 1-podstawione tetrazole bardzo chętnie tworzą kompleksy homoleptyczne, w których jon metalu posiada sferę koordynacyjną złożoną z sześciu pierścieni tetrazolu. Podobnie zachowują się 2-podstawione regioizomery, lecz w tym wypadku częściej powstają kompleksy heteroleptyczne. Nasze badania nad zastosowaniem 2-podstawionych tetrazoli wykazały, że chętnie tworzą one układy o rdzeniach $[Fe^{II}(tetrazol\text{-}2\text{-}yl)_4(RCN)_2]$ (R - alkil) [1].

W celu zwiększenia zatłoczenia przestrzennego, a tym samym podniesienia efektywności tworzenia się układów zawierających w pierwszej sferze koordynacyjnej obok tetrazolu, także cząsteczek nitryli, wprowadziliśmy dodatkowy podstawnik zlokalizowany na atomie węgla. W reakcji 1,2-di(5-metylotetrazol-1-ylo)etanu (mebtz) z czterofluoroboranem żelaza (II), prowadzonej w acetonitrylu, tworzy się bezbarwny, krystaliczny kompleks $[Fe(mebtz)_2(CH_3CN)_2](BF_4)_2$. Pierwszą sferę koordynacyjną tworzą cztery pierścienie tetrazolu skoordynowane poprzez atomy azotu N4 oraz dwie aksalnie położone cząsteczki acetonitrylu. Długości wiązań Fe-N(tetrazol) oraz Fe-N(acetonitryl) w temperaturze 250 K wynoszą odpowiednio 2.198(1) i 2.193(1) oraz 2.174(2)Å. Wartości te są charakterystyczne dla wysokospinowego jonu Fe(II) w polu o symetrii oktaedrycznej. Jony Fe(II) są mostkowane za pomocą dwóch cząsteczek liganda. Ten sposób mostkowania zachodzi w jednym kierunku, co prowadzi do powstania jednowymiarowej polimerycznej struktury. Na posterze zostaną przedstawione szczegółowo struktury krystaliczne wyznaczone w temperaturach 250 i 80 K.

Praca została sfinansowana przez Narodowe Centrum Nauki Grant No. DEC-2014/15/B/ST5/04771.

**Literatura**

[1] M. Książek, M. Weselski, M. Ilczyszyn, J. Kusz, R. Bronisz, *Chem. Eur. J*. 25 (2019) 2250; A. Białońska, R. Bronisz *Inorg. Chem*. 51 (2012) 12630.

# B-57

## SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE OKTAMOLIBDENIANU 4,*N*,*N*-TRIMETYLOANILINY

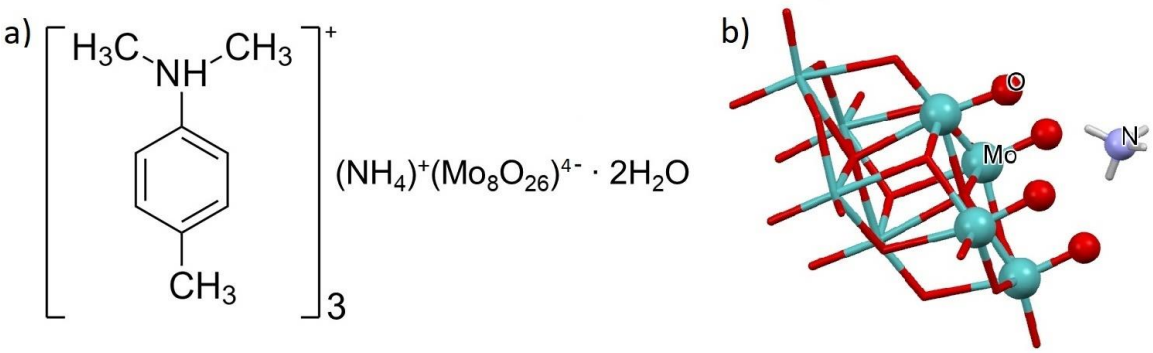
**Michał Duda[1], Wojciech Nitek[1], Wiesław Łasocha[1,2]**

[1]*Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*
[2]*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków*

W ramach przedstawionych badań zsyntezowano oraz rozwiązano strukturę krystaliczną nowego oktamolibdenianu 4,*N*,*N*-trimetyloaniliny.

Badany związek został otrzymany przez reakcję wodnego roztworu kwasu molibdenowego z roztworem 4,*N*,*N*-trimetyloaniliny w kwasie octowym. Otrzymano zielone kryształy, spośród których wybrano kryształ do pomiarów dyfrakcyjnych. Przeprowadzono również analizę składu chemicznego (analiza spaleniowa), oraz badania stabilności termicznej.

Zsynetzowany związek, o wzorze $(C_9H_{14}N)^+_3$ $(NH_4)^+$ $(Mo_8O_{26})^{4-} \cdot 2H_2O$, jest związkiem jonowym, w którym ujemny ładunek anionu kompensowany jest przez trzy kationy 4,*N*,*N*-trimetyloanilinowe oraz jon amonowy. Jon amonowy koordynowany jest przez osiem atomów tlenu dwu sąsiadujących jednostek $Mo_8O_{26}^{4-}$ (Rys. 1).




Rys. 1. a) wzór chemiczny; b) fragment struktury krystalicznej badanego związku

Zsyntezowany związek krystalizuje w układzie jednoskośnym ($a$ = 10,18680(10) Å; $b$ = 18,4650(3) Å; $c$ = 12,3105(2) Å; $\beta$ = 92,6420(10)°; $V$ = 2313,13 Å$^3$), w grupie przestrzennej $P2_1$.

Molibdeniany stanowią interesujący przedmiot badań ze względu na ich właściwości katalityczne w reakcjach utleniania i epoksydacji węglowodorów cyklicznych, zaś ich synteza jest stosunokowo tania, prosta i cechuje się wysoką wydajnością [1,2].

**Literatura**

[1] B. Bożek , P. Neves, A. A. Valente, W. Łasocha, *Appl. Catal. A, Gen.*, **564** (2018) 13–25.
[2] A. Szymańska, W. Nitek, M. Oszajca, K. Pamin, J. Połtowicz, W. Łasocha, *Catal. Letters*, **146** (2016) 998–1010.

# B-58

## WPŁYW ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZY PIERŚCIENIAMI AROMATYCZNYMI NA STRUKTURĘ I WŁAŚCIWOŚCI KOMPLEKSÓW W UKŁADZIE Cu-BPY/PHEN –$Cr(C_2O_4)_3$

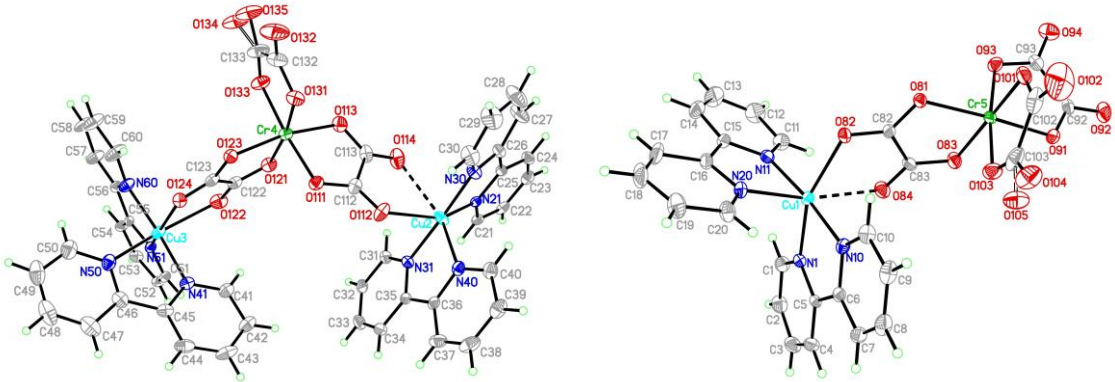
**Tadeusz M. Muziol[1], Natalia Tereba[1], Robert Podgajny[2], Dariusz Kędziera[1], Piotr Romanowski[1], Grzegorz Wrzeszcz[1]**

*[1]Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Gagarina 7, 87-100 Toruń, Polska*
*[2]Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Poland*

Chemia supramolekularna i inżynieria krystalograficzna są stosunkowo nowymi i prężnie rozwijającymi się dziedzinami, które zajmują się wpływem słabych oddziaływań na tworzenie struktur krystalicznych. Do oddziaływań takich zalicza się także oddziaływania między pierścieniami aromatycznymi. Analizy bazy danych CCDC wskazuje, że poszczególne pierścienie mogą przyjmować różnorodne orientacje określane angielskimi terminami: offset-face-to-face (off), edge-to-face (ef) i vertex-to-face (vf). Pierwsze systematyczne badania zostały przeprowadzone dla soli z kationami $PPh_4^+$ [1]. Na ich podstawie zostały zdefiniowane pewne typowe wzajemne ułożenia pierścieni (embrace). Oprócz potwierdzenia tych struktur w innych grupach związków określano także nowe organizacje pierścieni aromatycznych [2,3].

Przeprowadziliśmy syntezę trzech kompleksów o wzorach
$[Cu_2(bpy)_4Cr(ox)_3][Cu(bpy)_2Cr(ox)_3]\cdot 7H_2O$ (**1**),
$[Cu_2(phen)_4Cr(ox)_3][Cu(phen)_2Cr(ox)_3]\cdot 19.5H_2O$ (**2**) and
$[Cu(phen)_3]_2[Cr(ox)_3]NO_3\cdot 14.25H_2O$ (**3**) (bpy – 2,2'-bipirydyna, phen – 1,10-fenantrolina).

Wszystkie związki zostały scharakteryzowane pod względem składu, metodami spektroskopii IR oraz przeprowadzono dla nich pomiary podatności magnetycznej. Metodami dyfrakcji rentgenowskiej dla monokryształów określono także struktury tych związków.




Rys. 1. Struktura kompleksowego kationu (po lewej) i anionu (po prawej) dla (**1**).

# B-58

Dla związków (**1**) i (**2**) stwierdzono występowanie bardzo rzadkiego w chemii szczawianów układu z dwoma blokami, którymi są trimer (będący kationem) oraz dimer (będący anionem) (Rys. 1). W trimerze do centralnej jednostki $[Cr(ox)_3]^{3-}$ przyłączone są dwa bloki $[Cu(bpy/phen)_2]^{2+}$ poprzez mostki szczawianowe wykazujące znaczącą asymetrię wiązań Cu-O. Sięga ona aż 0.55 Å. Znacząca asymetria występuje także w przypadku dimerów. Tak znaczące zróżnicowanie długości wiązań w obrębie mostka odbija się na osłabieniu stałej sprzężenia $J_{Cu-Cr}$, które wynoszą od -0.11 do 1.58 $cm^{-1}$, co wskazuje na słaby antyferromagnetyczny lub słaby ferromagnetyczny (przeważający) charakter oddziaływań między centrami paramagnetycznymi. Obliczenia przeprowadzone metodami DFT są zgodne z danymi wyznaczonymi w oparciu o pomiary podatności magnetycznej i zaproponowane modele. Pod względem upakowania bardzo istotną rolę pełnią wiązania wodorowe oraz oddziaływania między pierścieniami aromatycznymi. Te ostatnie wykazują kilka motywów opisanych w literaturze (m.in. orthogonal quadrupole aryl embrace, OQAE i parallel quadrupole aryl embrace, PQAE), decydujące o odmiennym ustawieniu bloków w obu mostkowanych związkach.

**Literatura**

[1] I. Dance, M. Scudder, *Chem. Eur. J.*, **2**, (1996), 481–486.
[2] I. Dance, M. Scudder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., (1998), 1341–1350.
[3] I. Dance, M. Scudder, *CrystEngComm*, **11**, (2009), 2233–2247.

# B-59

## $Ca_3Er_2(BO_3)_4$ STRUCTURE AT HIGH TEMPERATURES

**Katarzyna M. Kosyl[1], Wojciech Paszkowicz[1], Andrew N. Fitch[2], Maciej Chrunik[3]**

*[1] Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw, Poland*
*[2] Institute for Single Crystals, Nauky Avenue 60, 61001 Kharkov, Ukraine*
*[3] European Synchrotron Radiation Facility, 71 avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France*
*[4] Institute of Applied Physics, Military University of Technology, Gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warsaw, Poland*

Borates of $A_3RE_2(BO_3)_4$ (A = Ca, Sr or Ba; RE = rare earth atom or Bi) formula are an isostructural family of an orthorhombic crystal system (space group *Pnma*, lattice constants about 7, 15 and 8 Å). In a structure of this kind, calcium and rare earth ions share three non-equivalent crystallographic sites, surrounded by 8 or 9 oxygen ions. These oxygen polyhedra separate three boron sites. The boron atoms are surrounded by three oxygen ions. Due to sharing of cationic sites by Ca and RE, these materials are considered as potentially applicable in optoelectronics.

The sub-family of calcium borates, $Ca_3RE_2(BO_3)_4$, was described for the first time by Bambauer [1], reporting constants at ambient conditions for a set of samples with different rare earths. Later on, few of those materials were re-synthesized, i.a. by Czochralski method, which allowed to perform several optical studies and successful laser operations at ambient conditions for the doped materials [2, 3, 4].

There were only several studies regarding $A_3RE_2(BO_3)_4$ materials at high temperatures – some of strontium, barium and calcium borates of this structure were investigated, either by dilatometry or XRD [3, 5, 6, 7]. All of these compounds revealed thermal expansion anisotropy, but in different crystallographic directions.

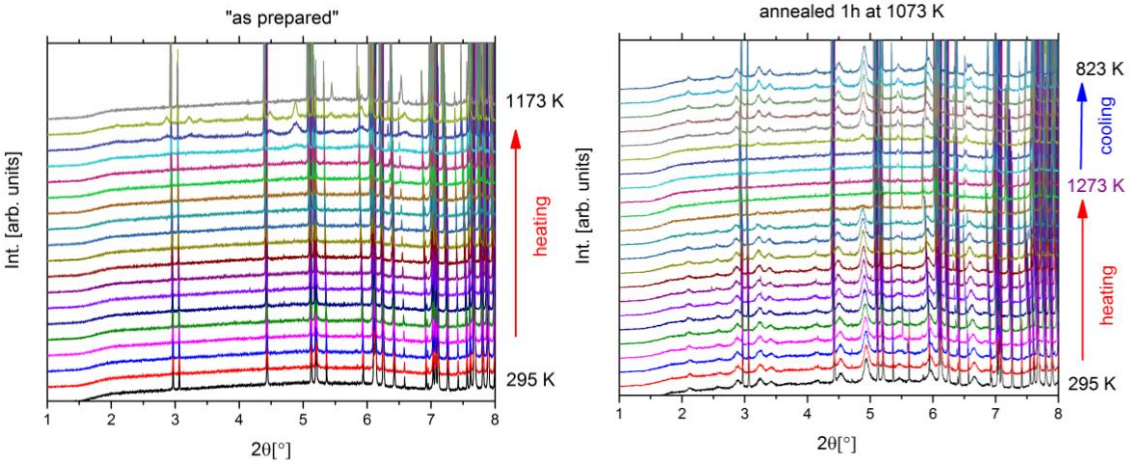



Fig. 1. Close-up view on low-angle peaks of minor phases (small and broad peaks as compared to intense and sharp peaks of the main phase) in variable-temperature diffractograms of $Ca_3RE_2(BO_3)_4$ sample - as prepared (left, λ = 0.400218 Å) and after annealing (right, λ = 0.400040 Å).

# B-59

In this study, we present a high-temperature high-resolution powder XRD study of $Ca_3Er_2(BO_3)_4$, obtained by Pechini method. The "as prepared" sample exhibits the expected thermal expansion anisotropy, but above some temperature an onset of a partial decomposition can be observed, with simultaneous strong variations in anisotropy tendencies and sharpening of some peaks of the main structure. The pre-annealed sample at a temperature below those variations behaves in a different way during heating and cooling ramp than the "as prepared" powder (Fig. 1). In the poster we present several hypotheses explaining the observed features.

**References**


[1] Bambauer H. U., Kindermann B. (1978). *Z Kristallogr Cryst Mater*., 147, 63-74.
[2] Xu J. L., Tu C. Y., Wang Y., He J. L. (2011). *Opt. Mater*., 33, 1766-1769.
[3] Pan Z., Cong H., Yu H., Tian L., Yuan H., Cai H., Zhang H., Huang H., Wang J. Wang Q., Wei Z, Zhang. Z. (2013). *Opt. Express*, 21(5), 6091-6100.
[4] Pan Z., Ma J., Xu H., Tang D., Cai H., Yu H.,Zhang H. Wang, J. (2015). *RSC Adv*., 5, 44137-44141.
[5] Shablinskii A. P., Bubnova R. S., Kolesnikov I. E., Krzhizhanovskaya M. G., Povolotskiy A. V., Ugolkov V. L., Filatov, S. K. (2017). *Solid State Sci*., 70, 93-100.
[6] Volkov S. N., Bubnova R. S., Filatov S. K., Krivovichev S. V. (2013). *Z Kristallogr Cryst Mater*., 228, 436-443.
[7] Wang D., Shen C., Pan Z., Wu K., Zhang T., Yu H., Zhang H., Wang J. (2014). *Opt. Mater.*, 36, 2044-2048.

# B-60

# ANALIZA DEFEKTÓW MONOKRYSTALICZNYCH ŁOPATEK TURBIN Z WYKORZYSTANIEM DYFRAKCYJNEJ TOPOGRAFII RENTGENOWSKIEJ I SPEKTROSKOPII CZASU ŻYCIA POZYTONÓW

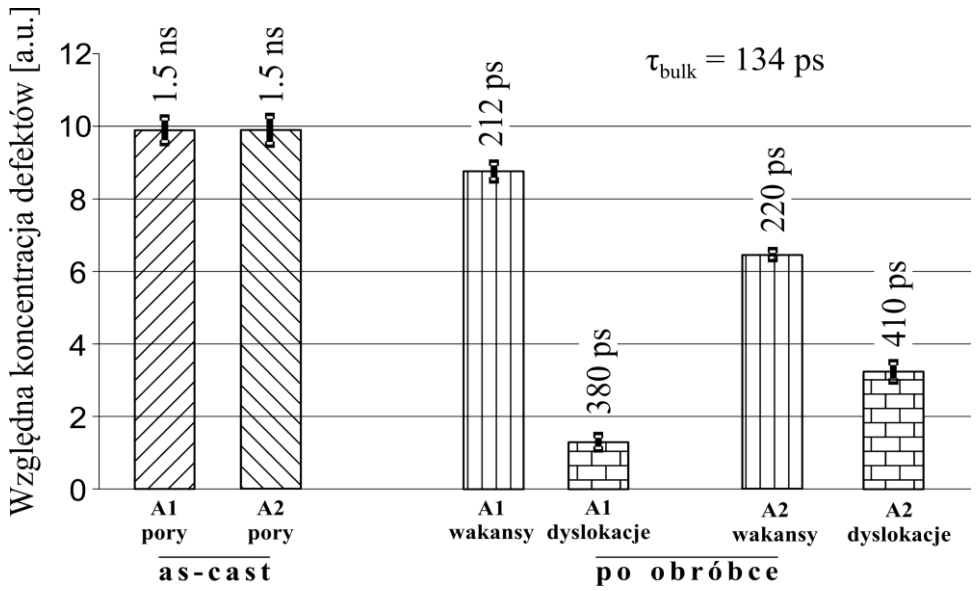
**Jacek Krawczyk, Włodzimierz Bogdanowicz i Aneta Hanc-Kuczkowska**

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

Nadstopy na bazie niklu, szczególnie CMSX-4®, mają obecnie szerokie zastosowane do produkcji monokrystalicznych elementów turbin silników lotniczych oraz generatorów energetycznych. Ze względu na ekstremalnie trudne warunki pracy tych elementów, w szczególności duże naprężenia mechaniczne i wysoką temperaturę, wymaga się od nich specyficznych właściwości, m.in. niskiego stężenia defektów strukturalnych, mogących powstawać podczas krystalizacji kierunkowej. Jednymi z takich elementów są łopatki sekcji wysokociśnieniowej turbiny wytwarzane techniką Bridgmana w piecu indukcyjnym o pionowym gradiencie temperatury. Technologia produkcji i złożony kształt łopatek ułatwiają powstanie wielu defektów związanych z niejednorodnością składu chemicznego, morfologii i wielkości cząstek γ′ oraz dodatkowo z niejednorodnością orientacji krystalograficznej. Z tego powodu łopatki *as-cast* w dalszym etapie wytwarzania poddaje się złożonej obróbce cieplnej celem wyeliminowania części defektów wzrostowych. W wyniku procesu obróbki niektóre defekty o rozmiarach makro-, mikro- i nanometrycznych mogą pozostać w materiale, jak również mogą powstawać nowe. Makroskopowa niejednorodność orientacji kryształów (np. granice bloków lub błędnie zorientowane pasma dendrytów) może być jednym z pozostających po obróbce cieplnej defektów. Celem badań była analiza i porównanie struktury defektowej zamków monokrystalicznych łopatek turbin wykonanych z nadstopu niklu CMSX4® w stanie *as-cast* i po obróbce cieplnej, przy użyciu rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej (XDT) i spektroskopii czasu życia pozytonów (PALS).

Przygotowane zgłady metalograficzne powierzchni poprzecznej zamków badano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) z zastosowaniem mikroskopu JEOL JSM 6480. Obserwacje struktury prowadzono używając techniki elektronów wstecznie rozproszonych (BSE). Próbki poddano badaniom metodą XDT w geometrii Auleytnera stosując rozbieżną wiązkę charakterystycznego promieniowania $Cu_{K\alpha}$, generowaną przez quasi-punktowe ($40\times40$ $\mu m^2$) źródło rentgenowskie PANalytical. Topogramy rejestrowano na kliszy AGFA Structurix D7. Dla porównania struktury defektowej ujawnionej metodą XDT zastosowano technikę PALS. Opiera się ona na skłonności pozytonów do lokalizowania się w wolnych obszarach ciała stałego i emisji promieniowania γ w wyniku ich anihilacji na defektach. Kwant promieniowania γ niesie informację o środowisku elektronowym wokół miejsca anihilacji. Pomiary czasu życia pozytonów wykonano w dwóch obszarach (A1, A2) każdej z próbek w temperaturze pokojowej za pomocą konwencjonalnego spektrometru czasu życia pozytonów typu „fast-fast” o rozdzielczości 270 ps. Obszar A1 odnosi się do strefy przedłużenia

selektora w zamku łopatki, a A2 do strefy poza nią. Zastosowano niklowe źródło pozytonów o aktywności około 370 kBq. Dla każdego zestawu warstwowo ułożonych próbek rejestrowano serię widm. Dane analizowano metodą numeryczną za pomocą programu z zaimplementowanym trójstanowym modelem pułapkowania, który opisuje anihilację pozytonów w materiale litym oraz na dwóch rodzajach defektów. Określono typy defektów występujące w badanych obszarach oraz ich stężenie podparte obliczeniem wartości czasu życia pozytonów (Rys. 1) dla próbek *as-cast* i po obróbce cieplnej.




Rys. 1. Stężenie defektów z ustalonymi wartościami czasu życia pozytonów dla różnych typów defektów, określone w dwóch obszarach próbek *as-cast* i po obróbce cieplnej.

Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że obróbka cieplna nie eliminuje większości makroskopowych defektów związanych z dezorientacją dendrytów. Obróbka cieplna powoduje wzrost maksymalnego kąta dezorientacji granic niskokątowych. Obszary zamka łopatki znajdujące się w pobliżu przedłużenia selektora zawierają wysokie stężenie mikro-porów i porów. Na podstawie wyników PALS określono, że w przypadku zamków łopatek poddanych obróbce cieplnej występują różnice w stężeniu i typie defektów między strefą przedłużenia selektora w zamku łopatki i poza nią. Zaobserwowano, że w strefie przedłużenia selektora stężenie dyslokacji jest niższe niż poza nią, a koncentracja wakansów jest wyższa. Ponadto stwierdzono, że podczas obróbki cieplnej może następować migracja dyslokacji do obszaru granic niskokątowych. Wskazuje na to wyższy kąt dezorientacji wybranych bloków po obróbce cieplnej. Wykazano, że połączenie dyfrakcyjnej topografii rentgenowskiej i spektroskopii czasu życia pozytonów pozwala na wieloskalowe badanie struktury defektowej, w tym obszarów granic niskokątowych oraz defektów w skali nano- i mikrometrycznej [1,2].

**Literatura**

[1] J. Krawczyk, R. Paszkowski, W. Bogdanowicz, A. Hanc-Kuczkowska, J. Sieniawski, B. Terlecki, *Materials*, **12** (2019) 870.

[2] J. Krawczyk, W. Bogdanowicz, A. Hanc-Kuczkowska, A. Tondos, J. Sieniawski, *Metall and Mat Trans A*, **49** (2018) 4353.

# B-61

## ISOTYPISM AND POLYMORPHISM OF 2-(N-ARYLIMINO)COUMARIN-3-CARBOXAMIDES

**Svitlana V. Shishkina[1,2], Irina S. Konovalova[1]**

*[1]SSI "Institute for Single Crystals", National Academy of Science of Ukraine, Kharkiv, Ukraine*
*[2]V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine*

Crystal prediction and crystal engineering, being the newest areas of chemistry, are based on the knowledge of molecular crystal packing principles. Similarly to organic molecules which can be constructed from different fragments and functional groups due to chemical bonds formation, the organic crystals can be constructed from molecules due to intermolecular interactions between them. Properties of solid drugs are known to depend on both molecular and crystal structure. Therefore crystallization of as much as possible crystal structures of one compound gives opportunity to choose the most appropriate crystal form with the best combination of biological activity and manufacturability. While being the closest structural analogues of coumarines possessing a wide range of different types of biological activity, 2-iminocoumarines have been studied much less. However, recent studies have shown that aryl-substituted 2-iminocoumarines have revealed high antitumor and anticancer properties.

During a comprehensive study of a series of 2-(N-arylimino)coumarin-3-carboxamides with aryl group substituted in *ortho*-position by halogen atom, methyl or methoxy groups the existence of three groups of isotypic crystal structures has been revealed in it:

- unsubstituted, methyl-substituted and a polymorphic modification of fluoro-substituted 2-(N-arylimino)coumarin-3-carboxamide;
- structures of a different polymorphic modification of fluoro-substituted derivative, chloro-substituted and a polymorphic modification of bromo-substituted 2-(N-arylimino)coumarin-3-carboxamide;
- structures of still another polymorphic modification of bromo-substituted derivative, iodine- and methoxy-substituted 2-(N-arylimino)coumarin-3-carboxamides.

Structures of the same type group have extremely close parameters of the unit cell, molecular and crystal structures. Polymorphic modifications of fluoro- and bromo-substituted 2-(N-arylimino)coumarin-3-carboxamides belong to different crystal types mainly due to different arrangement of basic structural motifs.

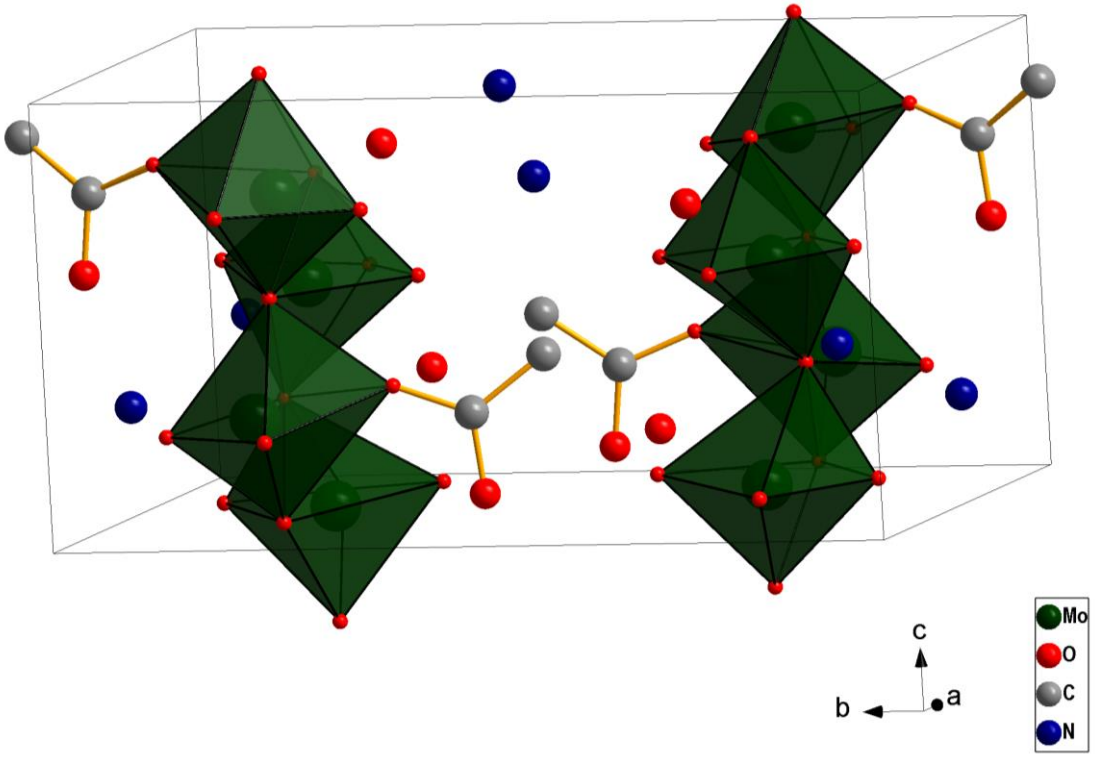
# B-62

## ZWIĄZKI POLIMOLIBDENIANOWE MODYFIKOWANE CZĄSTECZKAMI ZAWIERAJĄCYMI GRUPY KARBOKSYLOWE

**Marcin Oszajca, Anabel Gonzalez Guillen i Wiesław Łasocha**

*Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*

Polimolibdeniany stanowią zróżnicowaną grupę związków, w których jednostki, przeważnie oktaedryczne złożone z centrów molibdenowych typowo otoczonych atomami tlenu, agregują tworząc polianiony o złożonych formach takich jak wielocentrowe klastry, włókna oraz warstwy. Bogactwo możliwych do uzyskania związków dodatkowo zwiększa możliwość stosowania różnorodnych przeciwjonów (zarówno organicznych jak i nieorganicznych) jak również wprowadzanie cząsteczek wiążących się bezpośrednio z centrami molibdenowymi uzupełniając ich otoczenie poprzez różnorodne atomy donorowe [1].

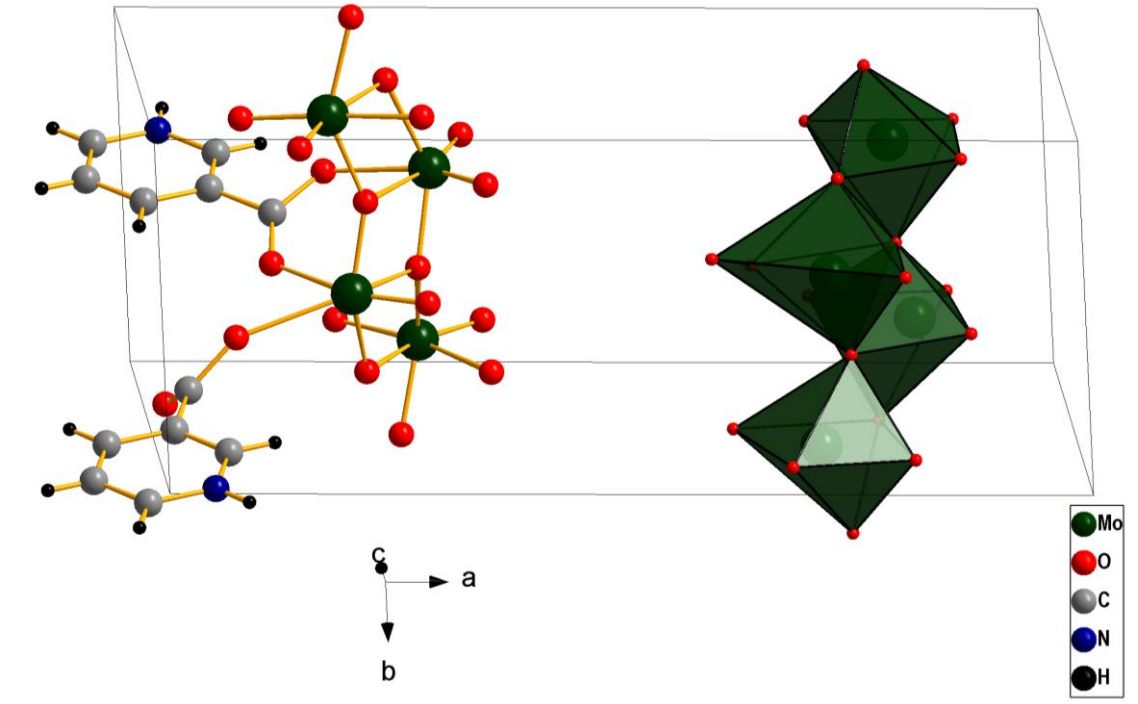



Rys. 1. Komórka elementarna związku **1**.

Niniejsza prezentacja dotyczy związków polimolibdenianowych modyfikowanych cząsteczkami zawierającymi grupy karboksylowe na przykładzie związków uzyskanych z kwasem octowym **1** oraz kwasem nikotynowym **2**, w których atomy tlenu z grup karboksylowych wiążą się bezpośrednio z centrami molibdenowymi. Wspomniane materiały zostały zsyntezowane w ramach badań mających na celu określenie reguł rządzących syntezami materiałów tego typu. Struktura krystaliczna obydwu związków została określona z wykorzystaniem danych z eksperymentów dyfrakcji rentgenowskiej na próbkach proszkowych.

# B-62

Materiał zawierający cząsteczki kwasu octowego krystalizuje w układzie rombowym (grupa Pnc2), a zawierający kwas nikotynowy w układzie jednoskośnym (grupa Pn). Obydwa materiały zawierają włókniste polianiony, a różnice pomiędzy nimi występują w charakterze przeciwjonów oraz sposobach wiązania grup karboksylowych do centrów molibdenowych (Rys 1.i Rys 2.)




Rys. 2. Fragment komórki elementarnej związku **2**.

**Literatura**

[1] A. Szymańska, W. Nitek, M. Oszajca, W. Łasocha, K. Pamin, J. Połtowicz, *Catal. Letters* **146** (2016) 998–1010.

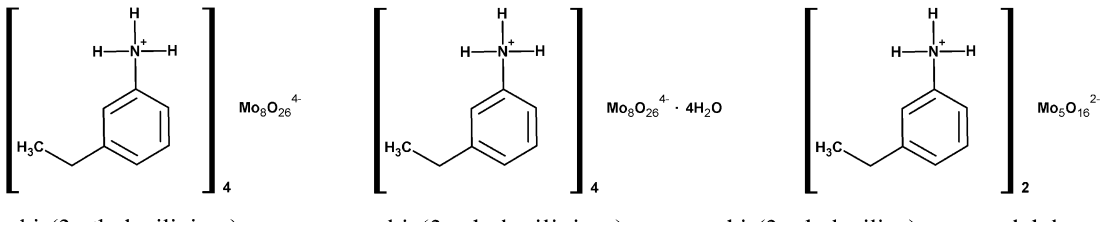
# B-63

## SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE MOLIBDENIANÓW 3-ETYLOANILINY

**Alicja Rafalska-Łasocha[1], Michał Duda[1], Wiesław Łasocha[1,2]**

*[1]Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*
*[2]Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków*

Molibdeniany są często używane jako składniki katalizatorów stąd zainteresowanie syntezą nowych połaczeń molibdenu jest dość duże [1,2]. W ostatnim okresie czasu zsyntezowaliśmy nowe, nieopisane dotychczas w literaturze, molibdeniany 3-etyloaniliny [3]. W zależności od warunków syntezy, używając tych samych substratów (3-etyloanilina i kwas molibdenowy) otrzymano oktamolibdenian 3-etyloaniliny (A), czterowodny oktamolibdenian 3-etyloaniliny (B) i pentamolibdenian 3-etyloaniliny (C). Wzory strukturalne badanych połączeń przedstawiono poniżej.




**A/** **B/** **C/**

W tabeli 1 zestawiono wybrane parametry strukturalne badanych molibdenianów.

| **compound** | **$Mo_8O_{26}$ $(C_8H_{12}N)_4$** | **$Mo_8O_{26}$ $(C_8H_{12}N)_4{\cdot}(H_2O)_4$** | **$Mo_5O_{16}$ $(C_8H_{13}N)_2$** |
|---|---|---|---|
| system | Triclinic | Monoclinic | Monoclinic |
| space group | *P* -1 | $P2_1/m$ | *I* 2/*a* |
| *Z* | 1 | 2 | 4 |
| $D_{calc}$ (g·cm$^{-3}$) | 2.24 | 2.37 | 2.38 |
| *a* (Å) | 10.682(4) | 18.801(7) | 34.643(6) |
| *b* (Å) | 16.589(5) | 17.943(6) | 5.5796(7) |
| *c* (Å) | 7.307 (2) | 7.334(3) | 14.200(3) |
| $\alpha$ (°) | 92.79(2) | | |
| $\beta$ (°) | 97.99(3) | 98.50(5) | 96.20(2) |
| $\gamma$ (°) | 103.89 | | |
| *V* (Å$^3$) | 1240.27 | 2446.99 | 2728.69 |
| *M*(30) | 10.65 | 9.39 | 16.73 |
| *F*(30) | 30.26 | 25.13 | 31.11 |

Tabela 1. Parametry krystalograficzne badanych molibdenianów 3-etyloaniliny

**Literatura**

[1] A. Szymańska, W. Nitek, M. Oszajca, K. Pamin, J. Połtowicz, W. Łasocha, *Catal. Letters*, **146** (2016) 998–1010.
[2] B. Bożek , P. Neves, A. A. Valente, W. Łasocha, *Appl. Catal. A, Gen.*, **564** (2018) 13–25.
[3] A. Rafalska-Lasocha, M. Duda, W. Lasocha, sent to Powder Diffraction Journal.

# B-64

## NOWE OCTAMOLIBDENIANY AMIN- SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE

**Wiesław Łasocha[1,2], Alicja Rafalska-Łasocha[1], Michał Duda[1], Paweł Serda[1]**

[1]*Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*
[2]*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków*

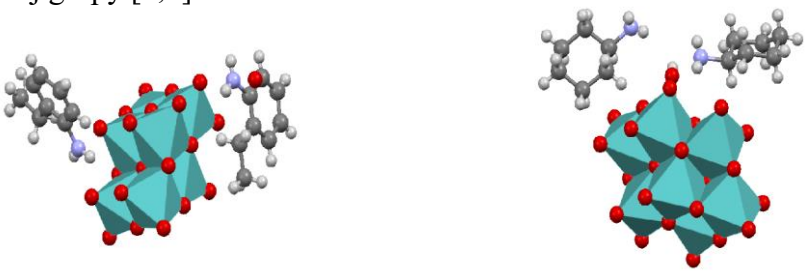
W ramach systematycznych badań polioksomolibdenianów amin otrzymaliśmy kilka nowych związków z grupy tri-, penta i oktamolibdenianów. Celem uzyskania nowych połączeń zmienianymi parametrami są czas syntezy i rodzaj środka zakwaszającego (kwas octowy bądź HCl). Pomimo podobieństwa warunków syntez, uzyskujemy różne wyniki dla podobnych amin. W prezentacji przedstawimy wyniki badań układów: 1) kwas molibdenowy –$H_2O$- 2-metyloanilina oraz 2) kwas molibdenowy –$H_2O$- cykloheksylamina. W układzie 1) uzyskaliśmy dwa różne hydraty oktamolibdenianu 2-etyloamoniowego; fazy **a** i **b**. W układzie 2) jedyna uzyskiwaną fazą był oktamolibdenian cykloheksylaminy; faza **c**. Podstawowe dane krystalochemiczne uzyskanych połączeń to:

**a**) P-1, a 7.4299(3) b 14.9344(5) c 15.2541(5), α 118.021(4) β 95.326(3) γ 100.609(3), V 1436.95, Z 2, tetrakis(2-ethylanilium) octamolybdate tetrahydrate

**b**) P-1, a 10.9927(2) b 11.2728(4) c 11.7447(4), α 63.968(4) β 71.367(3) γ76.888(2), V 1232.76, Z 1, R 3.51, tetrakis(2-ethylanilium) octamolybdate dhydrate

**c**) P-1, a 8.7255(2) b 10.5278(2) c 14.4778(4), α 75.019(2) β 76.273(2) γ 69.550(2), V 1187.79, Z 1, R 3.19, tetrakis(cyclohexylamonium) octamolybdate dihydrate

Poniższe rysunki przedstawiają podstawowe bloki budulcowe oraz upakowania molekuł w komórkach elementarnych. Tabelaryczny opis dyfraktogramów proszkowych badanych połączeń zdeponowano w bazie danych ICDD PDF. Przewidywane są dalsze badania uzyskanych połączeń pod kątem własności katalitycznych w procesach utleniania i epoksydacji, celem porównania z innymi związkami tej grupy [1,2].



b) c)

Rys. 1. Bloki budulcowe (anion oktamolibdenianowy i kationy) związku b) i c).

**Literatura**

[1] B. Bożek , P. Neves, A. A. Valente, W. Łasocha, *Appl. Catal. A, Gen.*, **564** (2018) 13–25.
[2] A. Szymańska, W. Nitek, M. Oszajca, K. Pamin, J. Połtowicz, W. Łasocha, *Catal. Letters*, **146** (2016) 998–1010.

# B-65

## MEAN ATOMIC WEIGHT AND SPECIFIC HEAT OF KILABO LL6 CHONDRITE

**Marian Antoni Szurgot**

*Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej,*
*Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl*

Investigations of physical properties of meteorites are important to characterize extraterrestrial rocks, planets, moons, and asteroids. On July 21, 2002, a bright fireball exploded over the countryside around Kilabo Nigeria. The meteorite had fragmented on impact into many pieces, and stones were recovered in five villages in the region, with the largest piece in Kilabo. Selected mineralogical, petrological, and physical studies of Kilabo meteorite have been conducted since its fall [1-4]. It was established that the Kilabo belongs to ordinary chondrites, and is one of LL6 chondrites.

An analysis of literature data shows that certain physical properties: bulk density [3,4], grain density [3,4], porosity [3,4], and magnetic susceptibility [3] were measured, and certain thermal properties [4] were predicted. Our earlier studies of Kilabo meteorite included troilite content, α/β and β/γ troilite phase transitions, specific heat, volumetric heat capacity, thermal conductivity, and thermal diffusivity [4].

Mean atomic weight *Amean*, *Fe/Si* atomic ratio, and density of various meteorites, asteroids, and terrestrial planets have been studied by the author. The aim of this paper was to determine mean atomic weight, verify grain density, and predict specific heat of the Kilabo meteorite.

Literature data on bulk composition [5], on bulk density *dbulk* [3], and on grain density *dgrain* [3] have been used to calculate mean atomic weight, *Fe/Si* atomic ratio, grain density *dgrain*, and specific heat *Cp* of Kilabo chondrite.

To determine mean atomic weight *Amean* the bulk composition data [5] have been first used:

$$Amean(Bulk\ compos) = \sum wi / \sum (wi/Ai), \quad (1)$$

where *wi*(wt%) is the mass fraction of i*th* element, and *ith* oxide, and *Ai* is atomic weight of *ith* element and/or *ith* oxide.

The calculations show that mean atomic weight of Kilabo chondrite is equal to: *Amean(Bulk compos)* = 23.52, and iron to silicon atomic ratio *Fe/Si* = 0.558.

Apart from the bulk composition, relationships between mean atomic weight *Amean* and various physical properties of meteorites such as: grain density, and *Fe/Si* ratio, recently established and applied by the author [e.g. 6,7] have been used. They are expressed by the equations:

$$Amean(Fe/Si) = 6.25 \cdot Fe/Si + 20.19, \quad (2)$$

and

$$Amean(dgrain) = 7.51 \cdot dgrain - 2.74. \quad (3)$$

These equations enable one to predict *Amean* values of ordinary chondrites by *Fe/Si* ratio and by *dgrain*. Substituting the value *Fe/Si* = 0.558 into eq. (2) leads to *Amean(Fe/Si)* = 23.68, and substituting *dgrain* = 3.51 g/cm$^3$ measured by Macke [3] on a large sample (58 g) into eq. (3) gives *Amean(dgrain)* = 23.77 for the Kilabo meteorite. It can be seen that both equations (2) and (3) predict Kilabo *Amean* values correctly.

Mean atomic weight of Kilabo is close to *Amean* of Stubenberg (LL6) chondrite [6], which fell on March 6th, 2016 in Germany. However, Kilabo *Amean* values are high, and are characteristic of LL/L or even L chondrites rather than LL chondrites.

To verify grain density of Kilabo chondrite two relationships, recently established by Szurgot have been used. First relationship [8] is given by the equation:

$$dgrain(g/cm^3) = 0.133 \cdot Amean + 0.37, \quad (4)$$

and second relationship by equation:

$$dgrain(Fe/Si,g/cm^3) = 0.83 \cdot Fe/Si + 3.06. \quad (5)$$

Substituting *Amean* = 23.52 into eq. (4) gives *dgrain* = 3.50 g/cm$^3$, and substituting *Fe/Si* = 0.558 into eq. (5) gives *dgrain* = 3.52 g/cm$^3$ for the Kilabo meteorite. This means that the value of *dgrain* of Kilabo chondrite: 3.51±0.01 g/cm$^3$ measured by Macke [3] confirms these predictions.

Knowledge of bulk density and mean atomic weight enable one to predict specific heat capacity *Cp* of meteorites, and meteorite parent bodies. Macke's measurements have shown that bulk density of the Kilabo meteorite equals to: *dbulk* = 3.14 g/cm$^3$ [3].

Firstly, specific heat capacity *Cp* was determined using relationship between *Cp* and bulk density *dbulk* of a meteorite discovered by Szurgot in 2011 [8]:

$$Cp(dbulk) = a + b/dbulk, \quad (6)$$

where constant *a* = 306 J/(kg·K), and constant *b* = 1310 J/(m$^3$·K) [8].

To predict room temperature (300 K) value of *Cp* of Kilabo chondrite *Cp(Amean)* dependence has been also used. The following formula has been applied:

$$Cp(Amean) = Catom/Amean, \quad (7)$$

where *Catom* is the mean atomic heat of the meteorite, and *Amean* is the mean atomic weight (*Amean* is in eq. (7) expressed in g/mol). Author's analysis of various meteorites values of *Catom* has shown that the average value of *Catom*, common for ordinary chondrites is equal to: 17.5±0.6 J/(mol·K).

Specific heat capacity of Kilabo meteorite predicted by *Cp(dbulk*) dependence is *Cp(dbulk*) = 723 J/(kg·K) at 300 K, and predicted by *Cp(Amean*) dependence is *Cp(Amean*) = 744±25 J/(kg·K) at the same temperature. Average value of two specific heats predicted for Kilabo chondrite at 300 K is equal to: 733±15 J/(kg·K).

Since specific heat at 200 K for ordinary chondrites is about 1.33 times lower than *Cp* at 300 K we can expect that Kilabo *Cp(200 K)* = 551±11 J/(kg·K).

**Conclusions:** Mean atomic weight of Kilabo LL6 chondrite is close to the mean atomic weight of Stubenberg LL6 chondrite. Kilabo's grain density predicted by *Amean*, and by *Fe/Si* ratio confirms *dgrain* measured by Macke. Specific heat of Kilabo predicted by *Cp(dbuk)* and *Cp(Amean)* dependences is real and is within the ordinary chondrites.

**References**


[1] S.S. Russell S.S. et al., *Meteoritics & Planetary Science* **38**(2003)A189.
[2] A. Tsuchiyama A. et al., *Meteoritics & Planetary Science* **49**(2014)172.
[3] R.J. Macke, *PhD Thesis*, Univ. Central Florida, Orlando, 2010.
[4] R.A. Wach., M. Szurgot, M. Matusiak, *Meteoritics & Planetary Science* **49**(Suppl.)(2014) #5010.pdf.
[5] H. Pourkhorsandi et al., *Meteoritics & Planetary Science* (2019), doi: 10.1111/maps.13311.
[6] M. Szurgot, *Modern Analytical Methods II 2017, LPI Contrib. No. 2021*, #6005.pdf.
[7] M. Szurgot, *49th Lunar & Planetary Science Conference* 2018, *LPI Contrib. No. 2083*, Abstract #1039.pdf.
[8] M. Szurgot, *42nd Lunar & Planetary Science Conference* 2011, #1150.pdf.

# B-66

## WPŁYW PODSTAWNIKÓW PIERŚCIENIA NA MOŻLIWOŚĆ TWORZENIA HYDRATÓW – KRYSTALIZACJA I BADANIA FIZYKOCHEMICZNE POCHODNYCH PIPERYDYNY

**Paweł Socha, Łukasz Dobrzycki, Roland Boese, Michał K. Cyrański**

*Laboratorium Zaawansowanej Inżynierii Krystalicznej im. Jana Czochralskiego, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa*

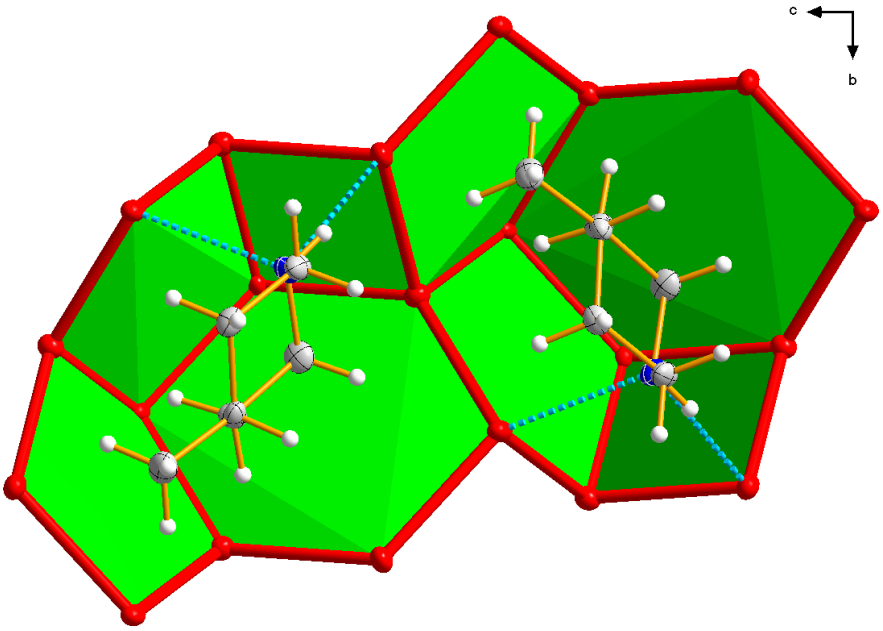
Piperydyna jest alifatyczną aminą heterocykliczną o sześcioczłonowym pierścieniu. Struktura wolnej aminy jest znana, w sieci krystalicznej cząsteczki układają się w kolumny [1]. Związek ten współkrystalizuje z wodą dając szereg hydratów o różnym stopniu uwodnienia [2]. Hydraty piperydyny zawierające najwięcej cząsteczek wody są układami o dużym stopniu nieuporządkowania i przypominają klatraty gazów [3]. W przeciwieństwie do klatratów-hydratów, w bogatych w wodę hydratach piperydyny występują jednak słabe wiązania wodorowe między cząsteczkami aminy i $H_2O$.

Celem badań było sprawdzenie wpływu podstawników ($CH_3$ i Cl) w czwartej pozycji pierścienia piperydyny na możliwość tworzenia hydratów i ich strukturę. Zarówno badane aminy jak i ich mieszaniny z wodą są w warunkach standardowych cieczami. Aby otrzymać odpowiedniej jakości kryształy do badań na dyfraktometrze monokrystalicznym dla ciśnienia atmosferycznego zastosowano technikę krystalizacji *in situ* wspomaganą laserem IR [4].

W trakcie badań uzyskano struktury wolnych amin: 4-metylopiperydyny i 4-chloropiperydyny, a także dwa hydraty (hemihydrat i trihydrat) 4-metylopiperydyny oraz dwa hydraty (monohydrat i trihydrat) 4-chloropiperydyny. Okazało się, że trihydraty 4-metylopiperydyny i 4-chloropiperydyny tworzą struktury warstwowe o identycznym motywie strukturalnym cząsteczek wody. W trakcie eksperymentów nie udało się zaobserwować tworzenia hydratów o większej ilości cząsteczek wody jak miało to miejsce w przypadku niepodstawionej piperydyny. Jest to prawdopodobnie związane z nieodpowiednim rozmiarem podstawnika utrudniającym dopasowanie trójwymiarowej sieci cząsteczek wody do 4-metylo oraz 4-chloropiperydyny.

Otrzymane kryształy scharakteryzowano dodatkowo przy pomocy spektroskopii Ramana. W trakcie tych badań zaobserwowano, że w 4-chloropiperydynie występuje subtelne przejście fazowe - wraz z obniżaniem temperatury kryształu w strukturze zachodzi inwersja pozycji wodoru na atomie azotu.

# B-66




Rys. 1. Fragment warstwy cząsteczek wody i wiązania wodorowe w trihydracie 4-metylopiperydyny.

**Literatura**

[1] A. Parkin, I. D. H. Oswald, S. Parsons *Acta Crystallogr .B.* **2004**, *60*, 219-227.
[2] Ł. Dobrzycki, P. Socha, A. Ciesielski, R. Boese, M. K. Cyrański, *Crystal Growth & Design*, **2019**, *19*, 1005-1020.
[3] E. D. Sloan, "*Clathrate Hydrates of Natural Gases*", Marcel Dekker, New York, USA, **1990**.
[4] R. Boese, *Z. Kristallogr.*, **2014**, *229*, 595-601.

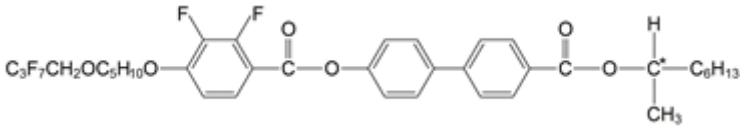
# B-67

# KINETYKA KRYSTALIZACJI CIEKŁOKRYSTALICZNEGO ZWIĄZKU 3F5FPHF BADANA METODAMI XRD I POM

**A. Deptuch[1,*], T. Jaworska-Gołąb[1], M. Urbańska[2], M. Tykarska[2], M. Marzec[1]**

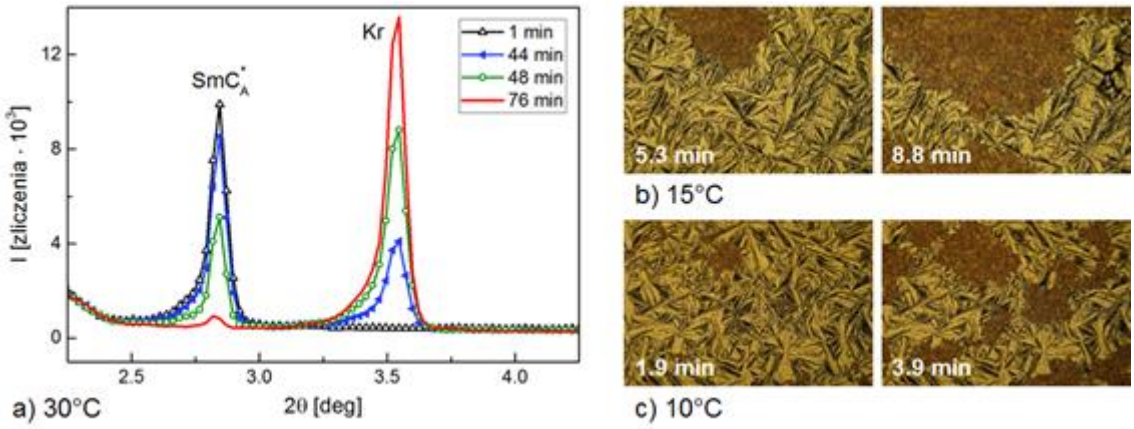
*[1]Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński, Kraków*
*[2]Instytut Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa*
*[*]aleksandra.deptuch@doctoral.uj.edu.pl*

Ciekłokrystaliczny związek 3F5FPhF (Rys. 1) wykazuje bogaty polimorfizm chiralnych faz smektycznych, występując w paraelektrycznej fazie SmA*, sub-fazie $SmC_\alpha$*, ferroelektrycznej fazie SmC* oraz antyferroelektrycznej fazie $SmC_A$*. Sekwencja fazowa podczas ogrzewania przedstawia się następująco: kryształ (52.4°C) $SmC_A$* (107.1°C) SmC* (107.5°C) $SmC_\alpha$* (108.3°C) SmA* (109.1°C) ciecz izotropowa [1]. Mimo wysokiej temperatury topnienia, antyferroelektryczna faza $SmC_A$* może ulec przechłodzeniu nawet poniżej temperatury pokojowej [1,2].




Rys. 1. Wzór strukturalny związku 3F5FPhF.

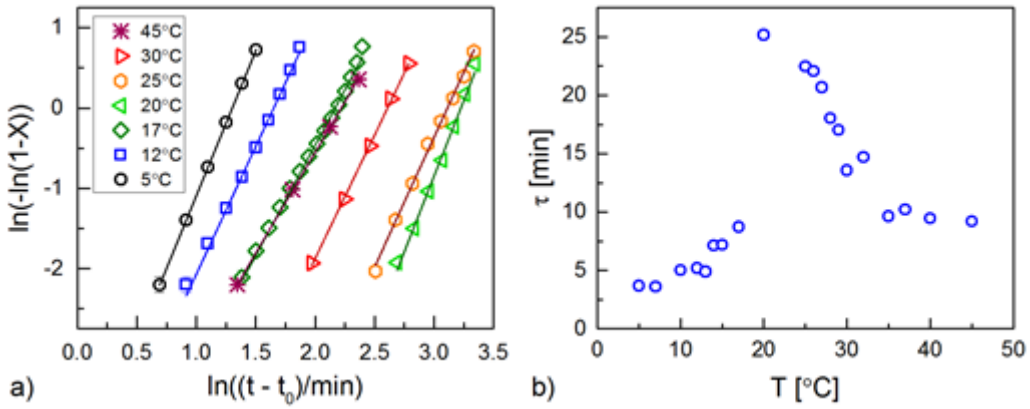
Kinetyka izotermicznej krystalizacji 3F5FPhF badana była metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) w zakresie od 20°C do 45°C. Pomiary XRD (CuKα) dla próbki w kapilarze przeprowadzono na dyfraktometrze Empyrean 2 (PANalytical) z przystawką temperaturową Cryostream 700 Plus (Oxford Cryosystems). Próbkę ogrzewano do fazy cieczy izotropowej, a następnie ochładzano do wybranej temperatury z szybkością 6°C/min i po 5 min stabilizacji temperatury rejestrowano dyfraktogramy w zakresie 2θ = 2-4.5° (Rys. 2a). Stopień krystalizacji *X* w funkcji czasu obliczano jako natężenie integralne refleksu przy 2θ = 3.5° znormalizowane do natężenia tego refleksu po zakończeniu krystalizacji [3]. Dyfraktogramy zebrane w zakresie 2θ = 2-30° wskazują, że w 20-45°C występuje tylko jedna faza krystaliczna.




Rys. 2. Dyfraktogramy zebrane podczas krystalizacji 3F5FPhF w 30°C (a) oraz krystalizacja 3F5FPhF widoczna pod mikroskopem polaryzacyjnym w 15°C (b) i 10°C (c).

Poniżej 20°C krystalizacja zachodzi zbyt szybko, by można było ją badać metodą XRD, zatem w zakresie temperatur od 5°C do 17°C posłużono się metodą mikroskopii polaryzacyjnej (POM), która umożliwia również zbadanie samej nukleacji. Pomiary przeprowadzono przy użyciu mikroskopu Nikon Eclipse LV100POL z przystawką grzewczo-chłodzącą Fine Instruments WTMS-14C. Przed każdym pomiarem próbkę ogrzewano do fazy cieczy izotropowej i ochładzano do zadanej temperatury z szybkością 6°C/min. Stopień krystalizacji wyznaczano jako powierzchnię zajętą przez fazę krystaliczną w stosunku do całego obserwowanego obszaru [4] (Rys. 2b,c).

Analizę wyników przeprowadzono w oparciu o model Avramiego, gdzie stopień krystalizacji w funkcji czasu jest opisany wzorem $X = 1 - exp(-((t-t_0)/\tau)^n)$ [5,6]. Wartości czasu charakterystycznego $\tau$ oraz wykładnika Avramiego $n$ wyznaczono metodą dopasowania prostej do wykresu Avramiego (Rys. 3a). W zakresie od 5°C do 20°C wartości $\tau$ rosną ze wzrostem temperatury, natomiast w wyższych temperaturach wykazują przeciwną zależność (Rys. 3b). Biorąc pod uwagę, że liczba rosnących krystalitów w polu widzenia maleje gwałtownie ze wzrostem temperatury (Rys. 2b,c), można stwierdzić, że poniżej 20°C szybkość krystalizacji zależy głównie od szybkości nukleacji, natomiast w wyższych temperaturach większe znaczenie ma dyfuzja cząsteczek na powierzchnię rosnących krystalitów [7]. Uzyskane wartości wykładnika Avramiego wynoszą 2.5-3.5. Ponieważ obserwacje mikroskopowe wykazują, że nukleacja zachodzi jedynie w początkowym etapie krystalizacji, taka wartość $n$ świadczy o wzroście krystalitów o prawie izotropowym kształcie [6].




Rys. 3. Wykresy Avramiego dla 3F5FPhF w wybranych temperaturach (a) i charakterystyczny czas krystalizacji w funkcji temperatury (b).

**Literatura**

[1] S. Lalik, A. Deptuch, P. Fryń, T. Jaworska–Gołąb, D. Dardas, D. Pociecha, M. Urbańska, M. Tykarska, M. Marzec, *Liq. Cryst.* (2019), https://doi.org/10.1080/02678292.2019.1622044.

[2] A. Deptuch, *Wpływ struktury molekularnej na właściwości termotropowych chiralnych związków ciekłokrystalicznych badany metodami eksperymentalnymi i obliczeniowymi*, rozprawa doktorska, WFAIS UJ, Kraków (2019).

[3] A. Deptuch, T. Jaworska-Gołąb, M. Marzec, M. Urbańska, M. Tykarska, *Phase Trans.*, **92** (2019) 126-134.

[4] T. Rozwadowski, M. Massalska-Arodź, Ł. Kolek, K. Grzybowska, A. Bąk, K. Chłędowska, *Cryst. Growth Des.*, **15** (2015) 2891-2900.

[5] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7** (1939) 1103-1112; M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **8** (1940) 212-224.

[6] I. Avramov, K. Avramova, C. Rüssel, *J. Cryst. Growth.*, **285** (2005) 394-399.

[7] M. Massalska-Arodź, G. Williams, I.K. Smith, C. Conolly, G.A. Aldridge, R. Dąbrowski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94** (1998) 387-394.

# B-68

# WYSOKOTEMPERATUROWE POMIARY DYFRAKCYJNE (HTXRD) POLIKRYSTALICZNYCH PRÓBEK LITYCH I PROSZKOWYCH W KAMERZE KOPUŁKOWEJ DHS1100

**Ryszard Diduszko[1,2], Agnieszka Malinowska[1], Edyta Wierzbicka[1] i Monika Michalska[1]**

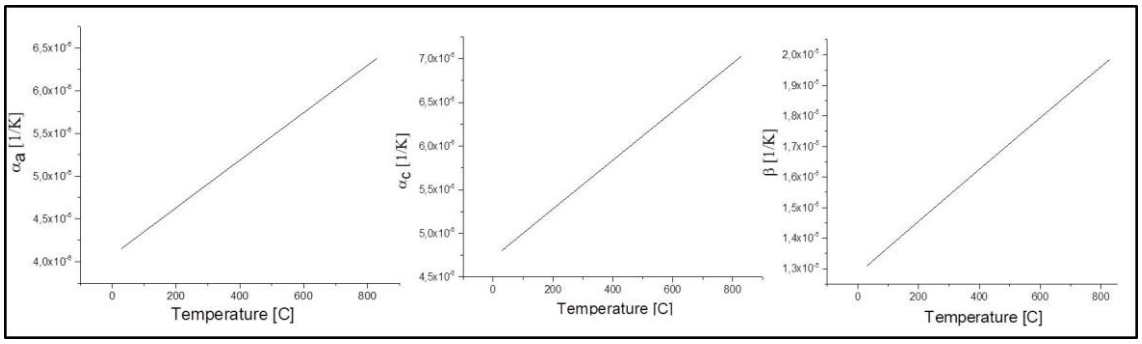
*[1]Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa*
*[2]Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Tele- i Radiotechniczny, ul. Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa*

Pomiary wysokotemperaturowe metodą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (HTXRD) poszerzają znacznie możliwości charakteryzacji struktury materiałów polikrystalicznych. Badania *in-situ* XRD umożliwiają bezpośrednią obserwację analizowanego materiału w warunkach dynamicznych. Pozwalają na uzyskanie niedostępnych podczas badań *ex-situ* XRD dodatkowych, często unikalnych informacji na temat współczynnika rozszerzalności temperaturowej oraz zmian strukturalnych w zależności od temperatury, takich jak: temperaturowe przejścia fazowe, ilościowe zmiany składu fazowego, zarodkowanie zależne od temperatury, zmiany wymiarów krystalitów, tworzenie się wydzieleń, itp.

W Sieci Badawczej Łukasiewicz - Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych (SBŁ-ITME) zaadoptowano uniwersalny dyfraktometr proszkowy Rigaku SmartLab 3kW do badań wysokotemperaturowych z wykorzystaniem kamery DHS1100 firmy A.PAAR, dedykowanej fabrycznie do dyfraktometrii wysokorozdzielczej materiałów monokrystalicznych i warstw epitaksjalnych. Kamera ta, wraz z panelem sterującym, przystosowana jest do pracy w zakresie temperatur od pokojowej do 1100$^{o}$C w próżni, powietrzu lub przy przepływie wybranego gazu (np. azotu). Przeprowadzono pomiary testowe dla materiałów polikrystalicznych zarówno w postaci preparatów proszkowych jak i litych. Jako podłoże do sproszkowanych próbek wykorzystano cienkie (0.5 mmm) monokrystaliczne płytki krzemowe wykonane w SBŁ-ITME, o orientacji zbliżonej do (510) tzw. „beztłowe". Płytki krzemowe z preparatem umieszczano bezpośrednio na grzejniku z ceramiki AlN DHS110. Taki sposób preparatyki umożliwia minimalizację efektu tła oraz uniknięcie sygnału związanego z dyfrakcją na materiale grzejnika przy równoczesnym zachowaniu równomiernego nagrzewania próbki. Pewnym utrudnieniem w analizie wyników jest obecność na mierzonych dyfraktogramach przesuniętych linii dyfrakcyjnych pochodzących od kopułki grafitowej, ale w analizie Rietvelda po prostu wyłącza się przedziały w których występują te linie.

W ramach pomiarów testowych przebadano preparat proszkowy korundu $Al_2O_3$ w zakresie temperatur 30-830˚C, płytkę grafitową w temperaturach 30-1030˚C oraz przeprowadzono syntezę tlenku $Li_4Ti_5O_{12}$:Eu podczas wygrzewania mieszaniny prekursorów $Li_2CO_3$, $TiO_2$ oraz $Eu_2O_3$ w zakresie temperatur 25-1000˚C.

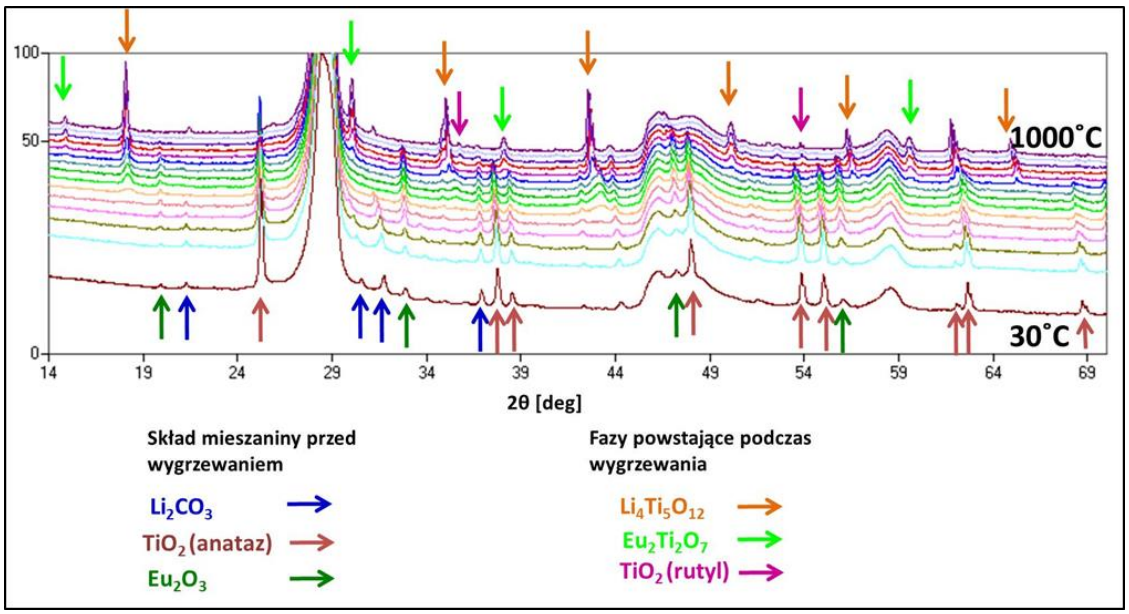
Analiza Rietvelda mierzonych co 100˚C dyfraktogramów dla proszkowego korundu, wykazała małą anizotropowość współczynnika rozszerzalności liniowej oraz wykazała zależność współczynników rozszerzalności linowej i objętościowej od temperatury, co przedstawiono na rys.1.




Rys. 1. Zależność od temperatury współczynnika rozszerzalności liniowej wzdłuż osi a (rys. a) i wzdłuż osi c (rys. b) oraz rozszerzalności objętościowej (rys. c) dla $Al_2O_3$.

Pomiary temperaturowe próbki grafitowej potwierdziły brak przemian struktury krystalicznej w zakresie temperatur od pokojowej do 1030˚C. Analiza przesunięć położeń linii odpowiadających refleksom typu 001 wykazała niemal liniową zależność parametru *c* od temperatury. Natomiast brak przesunięć linii odpowiadających refleksom 100 i 110 wskazuje, iż płaszczyzny heksagonalne w tym preparacie praktycznie nie zmieniają swoich rozmiarów wraz ze wzrostem temperatury.

Analiza dyfraktogramów otrzymanych podczas wygrzewania mieszaniny prekursorów $Li_2CO_3$, $TiO_2$ (anataz) oraz $Eu_2O_3$ pokazała dynamikę tego procesu: sukcesywne zanikanie faz związanych z prekursorami oraz stopniową krystalizację faz $Li_4Ti_5O_{12}$, $Eu_2Ti_2O_7$ oraz $TiO_2$ (rutyl), co schematycznie przedstawiono na rys.2. Tego rodzaju analiza przeprowadzana dla różnych składów chemicznych i różnych parametrów jest cenną wskazówką podczas optymalizacji technologii.




Rys. 2. Rentgenowskie dyfraktogramy proszkowe wykonane podczas syntezy LTO - wygrzewanie mieszaniny prekursorów $Li_2CO_3$, $TiO_2$ oraz $Eu_2O_3$ w zakresie temperatur 25-1000˚C. Pomiary wykonane dla temperatur 30˚C (dolny dyfraktogram), 200˚C, 300˚C, 400˚C, 500˚C, 550˚C, 600˚C, 650˚C, 700˚C, 750˚C,800˚C, 850˚C, 900˚C, 950˚C, 1000˚C (górny dyfraktogram).

# B-69

## THE EFFECTS OF DIAMOND ANVIL CELL INDUCED LOW COMPLETENESS ON HIRSHFELD ATOM REFINEMENT

**Daniel Tchoń and Anna Makal**

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

"Quantum crystallography methods" and "high-pressure studies" overlap very rarely, even in modern publications. An application of extreme conditions requires use of devices which effectively limit an accessible volume of reciprocal space, causing the diffraction data to be systematically incomplete [1]. On the other hand, majority of elaborate refinement techniques requires a supreme quality datasets.

Hirshfeld Atom Refinement (HAR) is a refinement technique, which utilises aspherical structure factors obtained from theoretical calculations in order to retrieve structural information from a single X-ray diffraction experiment. Recent works prove that HAR is capable of precise and accurate hydrogen atom position and displacement characterisation even for low resolution data [2]. Futhermore, preliminary studies performed show that a few picometer precision might be also available for incomplete datasets, such as those obtained in a course of a high pressure diffraction experiment..

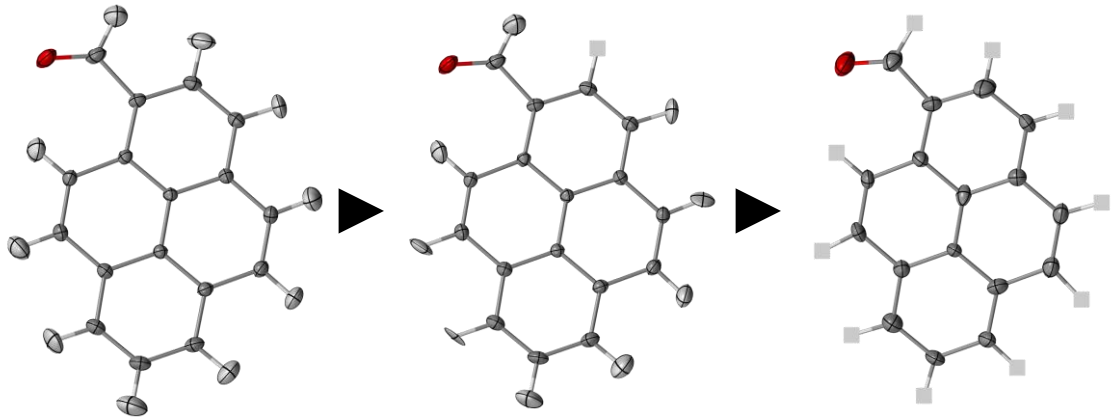


Fig. 1. Full anisotropic HAR models of 1-aldehydepyrene obtained using complete ambient pressure dataset (left), incomplete ambient pressure dataset (centre) and incomplete high-pressure dataset (right).

In order to investigate the potential of HAR for studies of materials under extreme conditions, a series of experimental and theoretical diffraction datasets for 1-aldehydepyrene have been prepared and refined using both constrain-supported IAM and HAR approaches. While the method is known to supposedly require very redundant and complete data, refinements against trimmed reflection sets have been successful. High discrepancy was introduced by an application of experimental reflection intensities instead. Obtained results suggest that meticulous reduction of data might be the main key to reliable application of HAR in high-pressure material studies.

This study was financially supported by the Polish National Science Centre (NCN) based on decision UMO-2015/17/B/ST4/04216.

**References**

[1] L. Merrill and W. Basset, Rev. Sci. Instrum. **45** (1974), 290.
[2] S. C. Capelli et al., IUCrJ, **1** (2014), 361.

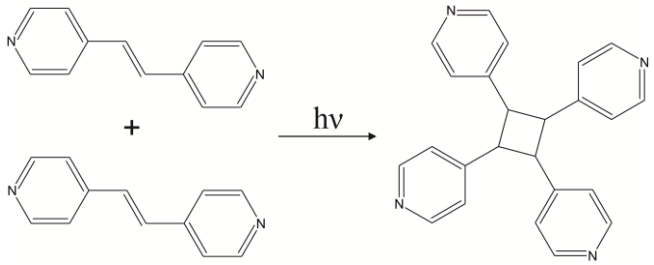
# B-70

# INŻYNIERIA KRYSTALICZNA ZWIĄZKÓW PROMIENIOCZUŁYCH – KWASY BORONOWE I BOROKSYNY JAKO BLOKI BUDULCOWE W KRYSZTAŁACH 1,2-DI(4-PIRYDYLO)ETYLENU

**Krzysztof A. Konieczny i Ilona Turowska-Tyrk**

*Katedra Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

Reaktywność związków chemicznych w kryształach w znacznym stopniu zależy od budowy sieci krystalicznej. Modyfikując sieć możliwe jest więc wpływanie na reaktywność cząsteczek. Prezentowane badania dotyczą analizy strukturalnej kokryształów 1,2-di(4-pirydylo)etylenu (BPE) z kwasami boronowymi lub boroksynami. BPE w sprzyjających warunkach może ulegać fotodimeryzacji [2+2]. [1-3] Naszym początkowym celem było sprawdzenie, czy stosując związki boru jako bloki budulcowe w kokryształach z BPE można w przewidywalny sposób otrzymać sieć krystaliczną, w której BPE będzie ulegał reakcji fotochemicznej. W dalszej kolejności planujemy przeprowadzić monitorowanie zmian strukturalnych powodowanych przez ową reakcję w warunkach różnych ciśnień.




Rys. 1. Schemat fotodimeryzacji [2+2] w BPE.

Dotychczasowe wyniki wskazują, że związki boru chętnie tworzą kokryształy z BPE, w tym otrzymaliśmy takie, w których reakcja fotodimeryzacji [2+2] powinna przebiegać bez przeszkód.

**Literatura**

[1] L. R. MacGillivray, J. L. Reid, J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 7817-7818.
[2] G.S. Papaefstathiou, A.J.Kipp, L.R.MacGillivray, *Chem.Commun.* (2001) 2462-2463.
[3] B.R.Bhogala, B.Captain, A.Parthasarathy, V.Ramamurthy, *J.Am.Chem.Soc.*, **132** (2010) 13434-13442.

# B-71

## ISOSTRUCTURALITY IN MULTICOMPONENT MATERIALS OF SULFATHIAZOLE AND PARA SUBSTITUTED 2-AMINOPYRIDINE

**Joanna Wojnarska, Marlena Gryl i Katarzyna Marta Stadnicka**

*Jagiellonian University in Kraków, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*

The possibility to control assembly of molecules in crystalline solids is of huge technological importance, mostly for designing materials with desired properties and applications. For this purpose, extensive studies are performed to understand polymorphism, the phenomenon in which identical molecular species have different arrangements in crystal structures. Much less attention is given to isostructurality, phenomenon occurring between solids composed of different molecular species having similar structural arrangement. Isostructural solids provide a possibility to tune material properties by exchange of substituents of starting crystal building blocks [1].

Here we present four multicomponent materials containing sulfathiazole and para substituted 2-aminopyridine (STZpA). All obtained materials crystallize in $P2_1/n$ space group and the exchange of substituents between $H/CH_3/Cl/Br$ in substituted 2-aminopyridine does not alter crystal structure arrangement. Structural motifs and weak interactions present in STHZpA are compared using graph set theory [2], Hirshfeld Surfaces and fingerprint plots [3]. The results show that in all structures $R^2_2(8)$ motif between derivative of 2-aminopyridine and thiazole ring of sulfathiazole is recognized. π-π interactions are also present in each of the crystal structure. The influence of substituent size on crystal parameters are discussed using Cell Similarity Index and Volumetric Isostructurality Index [4].

**References**

[1] D. Cinčić et al, *New J. Chem*., **32**, (2008), 1776–1781.
[2] M. Etter, *Am. Chem. Soc.*, **23**, (1990), 120-126; J. Bernstein et.al *Angew. Int. Ed.* **34**, (1995) 1555-1573.
[3] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, **11**, (2009), 19-32.
[4] P. Bombicz, *Cryst. Reviews*, 23, (2017), 118-151.

# B-72

## SEED-SKEWNESS ALGORITHM FOR X-RAY DIFFRACTION SIGNAL DETECTION IN THE TIME-RESOLVED SYNCHROTRON LAUE PHOTOCRYSTALLOGRAPHY

**Dariusz K. Szarejko, Radosław Kamiński, Katarzyna N. Jarzembska**

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

Efficient 1-dimensional seed-skewness algorithm adapted for X-ray diffraction signal detection together with signal integration procedure are presented. The method was shown to work well for both the standard single-crystal X-ray diffraction data, as well as, for more specific photocrystallographic time-resolved Laue data collected at Advanced Photon Source and European Synchrotron Radiation Facility. It enables reasonable separation of signal from the background in single 1-dimentional data vectors, it is capable of determining small changes of reflection shapes and intensities resulting from exposure of the sample to laser light, and allows for extracting relatively weak reflections from the background. The last is possible through adjusting of "trust level" and "signal level" parameters in the algorithm. Otherwise, the procedure is objective and does relay only on skewness computation and its subsequent minimisation, which enable the best possible background estimation. The intensities of strong reflections are determined comparably as via the Kruskal-Wallis test method [1], whereas weak reflections are more sensitive to the algorithm setting parameters. In turn, both methods estimate the background level equally-well.

D.K.S. and K.N.J. would like to thank the SONATA grant (2014/15/D/ST4/02856) of the National Science Centre in Poland for financial support. The time-resolved X-ray diffraction experiments were performed at the ID09 beamline of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France. The research used resources of the Advanced Photon Source, a U.S. Department of Energy (DOE) Office of Science User Facility operated for the DOE Office of Science by Argonne National Laboratory under contract No. DE-AC02-06CH11357. Use of BioCARS was also supported by the National Institute of General Medical Sciences of the National Institutes of Health (NIH) under grant No. R24GM111072. Time-resolved set-up at Sector 14 was funded in part through collaboration with Philip Anfinrud (NIH/NIDDK).

**Reference**

[1] J. A. Kalinowski, et al., J. Synchrotron Rad. 2012, 19, 637.

# B-73

# CHARAKTERYSTYKA RUD DARNIOWYCH KAWAŁKOWYCH JAKO POTENCJALNEGO SORBENTU SIARKOWODORU METODAMI XRD, BET ORAZ SEM-EDS

**Andrzej Żarczyński, Joanna Bojarska, Kamila Płacheta, Magdalena Szymczak, Marcin Zaborowski, Małgorzata I. Szynkowska, Wojciech M. Wolf, Magdalena Nowosielska, Jakub Kubicki, Piotr Anielak**

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

W przeszłości rudy darniowe stosowano w hutnictwie jako niskoprocentowy surowiec do otrzymywania żelaza, a także lokalnie jako kamień budowlany przy wznoszeniu obwarowań, kościołów i pałaców [1]. Obecnie w Polsce i w wielu krajach świata zwiększa się znaczenie rud darniowych w procesach usuwania siarkowodoru ($H_2S$) z biogazu. Oczyszczanie biogazu z $H_2S$ jest konieczne, gdyż podczas spalania utlenia się on do ditlenku siarki ($SO_2$), działającego korozyjnie na urządzenia wytwarzające energię elektryczną i cieplną, a także powodującego zanieczyszczenie atmosfery. Z kolei produkcja biogazu umożliwia zagospodarowanie odpadowej biomasy z rolnictwa, przemysłu rolno-spożywczego, bioodpadów komunalnych oraz osadów ściekowych, co stanowi ważny element gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ) [2-4]. Rudy darniowe w przyrodzie występują w kilku postaciach morfologicznych, tj. jako materia sypka (ziarnista), karnikowa (gruzełkowata) lub kawałkowa (zbita). Wszystkie formy rud darniowych są uważane od strony mineralogicznej za odmiany limonitu, tj. żelaziaka brunatnego [1, 5].

Celem doświadczeń była analiza fazowa oraz charakterystyka właściwości powierzchniowych trzech prób (I-III) rudy darniowej kawałkowej występującej w miejscowości Popielawy (Gmina Rokiciny, województwo łódzkie) [6], a także próby rudy darniowej o zbliżonej morfologii, przygotowanej przez firmę Wytwórnia Chemiczno-Mineralogiczna w Bytomiu, nazywanej jako Bytom [7]. Do charakterystyki stanu powierzchni prób badanych rud stosowano rentgenowską dyfraktometrię proszkową (XRD), niskotemperaturową adsorpcję/desorpcję azotu (BET) i skaningową mikroskopię elektronową z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej (SEM-EDS) [6]. 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 oceny danych dyfrakcyjnych wykorzystano program X`Pert High Score Plus oraz bazę danych proszkowych ICDD PDF2. Analizy zawartości wybranych metali w rudach wykonano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA), po uprzednim roztworzeniu prób sorbentów w wodzie królewskiej. Ponadto oznaczono powierzchnię właściwą, porowatość i dominujący promień porów badanych prób sorbentów metodą BET, za pomocą aparatu ASAP 2020 firmy Micrometrics.

Badania krystalograficzne wykazały obecność goethytu (lub getytu, goethite - (FeO(OH)) w rudzie darniowej z Popielaw, a także krzemionki ($SiO_2$), tritlenku glinu ($Al_2O_3$) oraz węgla. Z kolei w rudzie darniowej Bytom stwierdzono oprócz tlenków żelaza (FeO i $Fe_2O_3$) oraz krzemionki, także substancję krystaliczną nazywaną diopsydem ($CaMgSi_2O_6$). Analizy rudy z Popielaw z użyciem mikroskopii skaningowej

z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej (SEM-EDS) wykazały, że badany sorbent zawiera głównie żelazo i krzem, a w nieznacznych ilościach także glin, węgiel, wapń, magnez, mangan, potas, oraz fosfor. Rozkład pierwiastków na powierzchni rudy z Popielaw nie był jednorodny, bowiem stwierdzono skupiska żelaza, krzemu i glinu. Metodą BET stwierdzono, że obydwie badane rudy darniowe miały powierzchnie właściwe wymagane od sorbentów przemysłowych, mieszczące się w zakresie 81,3-122,0 $m^2/g$ (ruda z Popielaw) i 126,0 $m^2/g$ (Bytom).

**Literatura**

[1] T. Ratajczak, G. Rzepa, *Polskie rudy darniowe*, Wydawnictwa AGH, Kraków 2011.
[2] E. Kociołek-Belawejder, Ł. Wilk, *Przem. Chem.*, **90(3)** (2011) 389.
[3] A. Żarczyński, K. Rosiak, P. Anielak, W. Wolf, *Acta Innov.*, **12** (2014) 24.
[4] N. Abatzoglou, S. Boivin, *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, **3** (2009) 42.
[5] A. Bolewski, A. Manecki, *Mineralogia szczegółowa*, Wydawnictwo PAE, Warszawa 1993.
[6] K. Płacheta, Praca dyplomowa magisterska (w przygotowaniu), IChOiE PŁ, Łódź 2019.
[7] M. Szymczak, Praca dyplomowa inżynierska, IChOiE PŁ, Łódź 2019.

# B-74

## ANALIZA SKŁADU FAZOWEGO MODYFIKOWANYCH RUD DARNIOWYCH METODAMI XRD, SEM-EDS, ASA & BET

**Andrzej Żarczyński, Joanna Bojarska, Waldemar Maniukiewicz, Kamila Płacheta, Marcin Zaborowski, Małgorzata I. Szynkowska, Wojciech M. Wolf, Magdalena Nowosielska, Jakub Kubicki, Piotr Malinowski**

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

W celu zapewnienia bezpiecznej pracy urządzeń technicznych utylizujących biogaz, konieczne jest wcześniejsze usunięcie z niego zanieczyszczeń, którymi są m. in. siarkowodór, markaptany, siloksany, para wodna i ditlenek węgla. O jakości biogazu często decyduje obecność w nim siarkowodoru - związku wysoce toksycznego, utrudniającego techniczne wykorzystanie tego paliwa i mogącego prowadzić do zanieczyszczenia środowiska. Do odsiarczania biogazu stosuje się liczne metody, fizyczne, fizykochemiczne i biologiczne, spośród których szczególnie preferowaną jest metoda adsorpcji z reakcją chemiczną przy użyciu związków żelaza(III), których tanim źródłem w Polsce jest stosunkowo łatwo dostępna ruda darniowa [1-7]. Warunkiem przebiegu procesu jest występowanie żelaza(III) w postaci hydroksytlenku, np. goethytu FeO(OH) lub wodorotlenku $Fe(OH)_3$, które to łatwo ulegają reakcji z siarkowodorem, a powstający siarczek żelaza można następnie utlenić do siarki elementarnej, otrzymując powtórnie aktywną postać hydroksytlenku żelaza(III) [3]. Oprócz stosowania kopalnej rudy darniowej, niekiedy dokonuje się modyfikacji tego sorbentu, prowadzącej do zwiększenia jego reaktywności, np. poprzez alkalizację struktury [3, 4, 7-11].

Celem badań było określenie właściwości i ocena przydatności czterech preparatów rudy darniowej uprzednio modyfikowanej następującymi chemikaliami (I - $FeCl_3$+KOH, II - KOH, III - $Na_2CO_3$ i IV - ZnO+KOH), według metodyki własnej. W badaniach składu fazowego sorbentów stosowano dyfraktometr polikrystaliczny X`PERT PRO MPD firmy PANalytical, ze źródłem promieniowania CuKα uzyskiwanym w wyniku monochromatyzacji promieni X na filtrze niklowym. Do analizy ich składu fazowego wykorzystano program X`Pert High Score Plus oraz bazę danych proszkowych ICDD PDF2. Ponadto oznaczono powierzchnię właściwą, porowatość i dominujący promień porów otrzymanych sorbentów za pomocą techniki niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu (BET) i z użyciem aparatu ASAP 2020 firmy Micrometrics. Badania powierzchni realizowano także przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego HITACHI S-4700, SEM-EDS Thermo NORAN z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej. Analizy składu rud modyfikowanych wykonano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA), po uprzednim roztworzeniu ich w wodzie królewskiej.

Badania metodą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej wykazały obecność w modyfikowanej rudzie tlenków żelaza, głównie goethytu, ditlenku krzemu ($SiO_2$), tritlenku glinu ($Al_2O_3$) oraz węgla. W analizowanych rudach obecne były także składniki użyte do procesu ich modyfikacji (np. ZnO, $Na_2CO_3$) i/lub produkty reakcji, np. chlorek potasu (KCl lub $K_2O$) w rudach modyfikowanych KOH. W badaniach realizowanych przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej (SEM-EDS) stwierdzono w sorbentach obecność żelaza,

krzemu, manganu, glinu, wapnia i magnezu. Ponadto we właściwych próbach rud modyfikowanych występowały pierwiastki ze związków użytych do tego procesu, tj. cynk, potas lub sód. Stwierdzono, że produkty modyfikacji rudy darniowej mają powierzchnię właściwą (BET) typową dla sorbentów przemysłowych, mieszczącą się w zakresie 34,3-70,2 $m^2/g$, a także wykazują właściwości sorpcyjne względem $H_2S$, które jednak należałoby zbadać w osobnym projekcie.

**Literatura**

[1] E. Kociołek-Belawejder, Ł. Wilk, *Przem. Chem.*, **90(3)** (2011) 389.
[2] J. Cebula, *Wybrane metody oczyszczania biogazu rolniczego i wysypiskowego.* Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012.
[3] H. Cybulska, K. Gaj, F. Knop, M. Steininger, *Badania sorpcji siarkowodoru zawartego w biogazie na uaktywnionej rudzie darniowej*, w: *Aktualne problemy w ochronie powietrza atmosferycznego*: praca zbiorowa pod red. Anny Musialik-Piotrowskiej i Jana D. Rutkowskiego. PZIiTS Wrocław. Sekcja Główna IOA, s. 55-58, Politechnika Wrocławska 2008.
[4] A. Żarczyński, K. Rosiak, P. Anielak, W. Wolf, *Acta Innov.*, **12** (2014) 24.
[5] K. Klemba, *Eliksir*, **2** (2015) 22.
[6] Ł. Aleszczyk. *Przem. Chem.*, **12** (2015) 2199.
[7] T. Ratajczak, G. Rzepa, *Polskie rudy darniowe*, Wydawnictwa AGH, Kraków 2011.
[8] K. Gaj, H. Cybulska-Szulc, *Ecol. Chem. Eng. S*, **21(1)** (2014) 113.
[9] W. Balcerzak, J. Kwaśny, *Pol. J. Environ. Stud.*, **16(1)**, (2016) 37.
[10] A. Żarczyński, J. Bojarska, K. Klemba, G. Rajnert, W. M. Wolf, W. Sowiński, M. Zaborowski, P. Anielak, *Badania składu fazowego masy odsiarczającej Sulphurex N technikami analizy XRD & termicznej*, 58 Konwersatorium Krystalograficzne Walne Zebranie i Warsztaty PTK, Wrocław, 22-24 VI 2016 r., B-73, 279-280, INTiBS PAN, oraz Komitet Krystalografii PAN.
[11] K. Płacheta, Praca dyplomowa magisterska (w przygotowaniu), IChOiE PŁ, Łódź 2019.

# B-75

## OCENA TEKSTURY KATALIZATORA PLATYNOWEGO ŚWIEŻEGO, UŻYTKOWANEGO I REGENEROWANEGO METODAMI XRD, BET & SEM-EDS

**Andrzej Żarczyński, Joanna Bojarska, Przemysław Misztalski, Marcin Zaborowski, Małgorzata I. Szynkowska, Wojciech M. Wolf, Piotr Anielak, Magdalena Nowosielska, Jakub Kubicki**

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

W Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej (IChOiE PŁ) są realizowane badania nad doborem katalizatorów do unieszkodliwiania związków organicznych metodą utleniania. Proces ten umożliwia znaczne obniżenie temperatury reakcji w stosunku do wymaganej bez udziału katalizatorów, zwykle w zakresie 450-600$^{o}$C. Badania w IChOiE PŁ procesów kontaktowego utleniania w fazie gazowej obejmowały zarówno katalizatory ziarniste jak i monolityczne zawierające jako fazę aktywną metale szlachetne (Pt, Rh i Pd), osadzone m. in. na nośniku z $\gamma$-$Al_2O_3$ [1-6]. Katalizatory podczas długookresowej pracy (od kilku miesięcy do kilku lat) stopniowo ulegają dezaktywacji. Dotyczy to także pracy automatycznych analizatorów TOC węgla organicznego i całkowitego, które są wyposażone w systemy katalitycznego utleniania związków organicznych w fazie gazowej. Podczas analizy zawartości węgla organicznego w próbach wody lub ścieków następuje odparowanie wody, a także związków organicznych, które następnie są utleniane z udziałem katalizatora. Zazwyczaj stosuje się komercyjne katalizatory ziarniste, najczęściej zawierające platynę na nośniku z tlenku glinu ($\gamma$-$Al_2O_3$), dostarczane przez producenta w ramach usług serwisowych. W laboratoriach są powszechnie używane automatyczne analizatory TOC, m. in. firm: Shimadzu Corp. (SHIM-POL A.M. Borzymowski Sp. J.), HACH LANGE Sp. z o.o. oraz A. P. Instruments Sp. z o.o. Sp. K.

Celem badań było określenie przyczyn dezaktywacji katalizatora stosowanego w automatycznym analizatorze prób ciekłych i stałych ogólnego węgla organicznego (OWO), model TOC 5050A, firmy Shimadzu Corp., a także spreparowanie katalizatora dotowanego platyną na bazie katalizatora uznanego za zużyty (użytkowanego). Wykonano analizy składu pierwiastkowego, jak również badania faz powierzchniowych i tekstury katalizatora świeżego, użytkowanego oraz frakcji drobnej powstałej wskutek pękania ziaren katalizatora podczas jego pracy. Po oczyszczeniu chemicznym powierzchni katalizatora użytkowanego według własnej procedury, wykonano jego impregnację platyną w celu uzupełnienia ubytku tegoż składnika aktywnego, która nastąpiła podczas jego pracy. Otrzymany katalizator nazywany dotowanym także poddano badaniom struktury powierzchni i składu. Do charakterystyki powierzchni prób wyżej wymienionych katalizatorów zastosowano instrumentalne metody badawcze: rentgenowską dyfraktometrię proszkową (XRPD), niskotemperaturową adsorpcję/desorpcję azotu (BET), skaningową mikroskopię elektronową z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej (SEM-EDS) [5, 7].

W badaniach składu fazowego katalizatorów zastosowano dyfraktometr polikrystaliczny X`PERT PRO MPD firmy PANalytical, ze źródłem promieniowania CuKα uzyskiwanym w wyniku monochromatyzacji promieni X na filtrze niklowym. Do

analizy ich składu fazowego wykorzystano program X`Pert High Score Plus oraz bazę danych proszkowych ICDD PDF2. Ponadto oznaczono powierzchnię właściwą, porowatość i dominujący promień porów katalizatorów za pomocą techniki niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu (BET) z użyciem aparatu ASAP 2020 firmy Micrometrics. Badania powierzchni realizowano także przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego HITACHI S-4700, SEM-EDS Thermo NORAN z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej. Analizy składu katalizatorów wykonano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA), po uprzednim roztworzeniu ich prób w wodzie królewskiej.

Stwierdzono, że przyczyną dezaktywacji katalizatora użytkowanego było obniżenie się zawartości platyny w jego strukturze o około 50%, pękanie ziaren z wytworzeniem frakcji drobnej, spadek powierzchni właściwej i objętości porów. Wysoce prawdopodobnym jest, że za spadek aktywności odpowiada także wnikanie platyny z powierzchni katalizatora do wnętrza jego ziaren, co skutkuje zmniejszeniem jej dostępności w procesie katalitycznego rozkładu związków organicznych, tzw. „silne oddziaływanie metal-nośnik (SMSI)" [8, 9]. Stosownie do wyników badań SEM-EDS katalizator dotowany platyną miał charakterystykę powierzchni korzystniejszą od katalizatora świeżego, ze względu na nieco wyższą zawartość tego metalu i wysoce równomierną dystrybucję Pt, w przeciwieństwie do klastrowego rozmieszczenia tego pierwiastka na powierzchni nieużytkowanego kontaktu.

**Literatura**

[1] S. K. Agarval, J. J. Spivey, J. B. Butt, *Appl. Catal. A: General*, **82 (**1992) 259.
[2] A. Żarczyński, Z. Gorzka, M. Kaźmierczak, M. Zaborowski, *Pol. J. Environ. Stud.,* **16(2A, Part III)** (2007) 730.
[3] Z. Gorzka, A. Żarczyński, M. Zaborowski, T. Paryjczak, M. Kaźmierczak, *Rocz. Ochr. Środ.,* **13** (2011) 557.
[4] M. S. Kamal, S. A. Razzak, M. M. Hossain, *Atmos. Environ.,* **140** (2016) 117.
[5] A. Żarczyński, J. Bojarska, W. Maniukiewicz, M. Zaborowski, E. Cieśla, M. Kaźmierczak, M. Nowosielska, P. Malinowski, M. I. Szynkowska, Badania tlenkowych katalizatorów ziarnistych świeżych i użytkowanych metodami XRPD, BET & SEM-EDS, 59 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu, 28-30 VI 2017 r., 270-271, ISBN 978-83-939559-9-2.
[6] A. Żarczyński, M. Zaborowski, M. Kaźmierczak, K. Maj, *Przem. Chem.,* **96** (2017) 1075.
[7] P. Misztalski, *Określenie przyczyn dezaktywacji katalizatora stosowanego w analizatorze OWO na podstawie badań jego składu i tekstury*, praca magisterska (w przygotowaniu), IChOiE PŁ, Łódź 2019.
[8] B. Grzybowska-Świerkosz, *Elementy katalizy heterogenicznej*, PWN, Warszawa 1993.
[9] T. Paryjczak, A. Lewicki, M. Zaborski, *Zielona Chemia,* Wyd. PAN, Oddz. w Łodzi, Łódź 2005.

# B-76

## WPŁYW PRZEJŚĆ FAZOWYCH NA PRZEMIANY SPINOWE W ZWIĄZKACH KOMPLEKSOWYCH $[Fe(L)_3](ClO_4)_2 \cdot 3CH_3CN$

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

*[1]Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. 75 Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów*
*[2]Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

Termicznie indukowana przemiana spinowa (SCO) w oktaedrycznych związkach kompleksowych Fe(II) związana jest ze zmianą właściwości magnetycznych oraz optycznych. Nasze badania nad zastosowaniem giętkich/elastycznych ligandów mostkujących jako prekursorów polimerycznych układów SCO z Fe(II) wykazały, że ich zastosowanie może prowadzić do wystąpienia przemian strukturalnych, wpływających, w sposób kluczowy, na przebieg przemiany spinowej.
1,4-di(5-etylo-1,2,3-triazol-1-ylo)butan (ebbtr) tworzy z nadchloranem żelaza(II) dwuwymiarowy (2D) polimer koordynacyjny $[Fe(ebbtr)_2(CH_3CN)_2](ClO_4)_2 \cdot 4CH_3CN$ wykazujący niezwykłe przejście spinowe LS→HS→LS→HS obserwowane w cyklu grzania [1]. Towarzyszą mu głębokie zmiany strukturalne takie jak: reorientacja nieskoordynowanych cząsteczek acetonitrylu oraz przesuwanie się sąsiednich polimerycznych warstw. Wymiana anionu na trifluorometanosulfonianowy pozwoliła zachować strukturę 2D polimerycznej sieci [2]. Także w tym wypadku odnotowano niezwykły przebieg przemiany spinowej zarówno w cyklu grzania jak i chłodzenia (HS⇆LS⇆HS⇆LS), a procesami odpowiedzialnymi za występowanie „normalnej" i „odwróconej" pętli histerezy są procesy reorientacji anionu oraz przemiany konformacyjne liganda mostkującego.

Rozwinięciem powyższych badań jest modyfikacja układu ligandowego polegająca na zmianie pozycji spinania pierścieni triazolu przez łącznik 1,4-butylenowy. 1,4-di(1-etylo-1,2,3-triazol-5-ylo)butan (**L**) tworzy w reakcji z nadchloranem żelaza(II) trójwymiarowy polimer koordynacyjny $[Fe(\mathbf{L})_3](ClO_4)_2 \cdot 2CH_3CN$. W tym kompleksie przebieg przemiany spinowej jest zdeterminowany przez przemianę fazową występującą powyżej temperatury przemiany spinowej. Stwierdzono, że powolne ochładzanie próbki prowadzi do przejścia strukturalnego z fazy wysokotemperaturowej (HT) do fazy niskotemperaturowej (LT) związanej z łagodną i niekompletną przemianę spinową. Dla odmiany gwałtowne ochłodzenie próbki do temperatury 80 K prowadzi do zamrożenia struktury HT. Przebieg przemiany spinowej w fazie HT jest inny niż w fazie LT, ponieważ kolejno po sobie przeprowadzone cykle grzania/chłodzenia wskazują na występowanie ostrej i kompletnej przemiany spinowej, której towarzyszy wąska pętla histerezy. Na posterze zostaną przedstawione struktury krystaliczne faz HT i LT w formach wysoko- i niskospinowej.

Praca została sfinansowana przez Narodowe Centrum Nauki Grant No. DEC-2014/15/B/ST5/04771.

**Literatura**

[1] M. Weselski, M. Książek, D. Rokosz, A. Dreczko, J. Kusz, R. Bronisz, *Chem. Commun.*, **54** (2018) 3895.
[2] M. Weselski, M. Książek, P. Mess, J. Kusz, R. Bronisz, *Chem. Commun.*, (2019) DOI: 10.1039/C9CC02755F.

# B-77

## NEW CORRECTIONS FOR PHASONS AND MULTIPLE SCATTERING IN *d*-AlCuRh

**R. Strzalka, I. Buganski, J. Wolny**

*Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, Krakow, Poland*
e-mail: strzalka@fis.agh.edu.pl

An intriguing feature observed in modern refinements' results of quasicrystals in the log-log plot of calculated *vs*. observed intensities is a characteristic bias in the low-peaks regime [*e.g.* 1,2]. The underestimation of the calculated diffraction intensities is of an unknown origin so far. The two possible reasons are most likely: (*i*) improper phasonic correction conventionally used in the form of the exponential Debye-Waller factor [3], and/or (*ii*) multiple scattering effect [4]. In our previous studies based on the model calculations we showed that the new correction for phasons developed within the statistical approach is potentially useful to solve the problem of a bias [3]. The correction for phasons (understood as flips/rearrangement of tiles in the quasiperiodic tiling) is made at the stage of the structure factor calculation, and it assumes the fragmentation of the probability distributions of atomic positions (called also the average unit cell, AUC, which is a real-space equivalent of the atomic surface/occupation domain in the hyperspace description, more on the AUC method in [5]). The Fourier transform of the "fragmented" (influenced by phason flips) AUC gives a diffraction pattern affected by a phasonic disorder. The only parameter to fit is a flip ratio (a probability of a single tile rearrangement in the structure). We assume only two types of flips (in regions of two thin and one thick, or two thick and one thin rhombuses, which build a hexagon), the phason-phonon coupling and the secondary phason flip effects are neglected. Recently we developed also a phenomenological way of diffraction data treatment in terms of the multiple scattering effect [6]. It is based on the Rossmanith theory [7 and later works] and considers a redistribution of intensities among all diffraction peaks with a given probability (the probability parameter is to be fitted). The two corrections are included in our refinement procedure developed within the statistical method. In the presentation we will show the application of new corrections to the diffraction data (with different refinement strategies) for decagonal AlCuRh quasicrystal, originally studied by Kuczera *et al*. [1]. The final results are: the value of R-factor is ~6% (as compared with 7.9% in the original refinement) with phasonic ADP of 1.35Å$^2$, phason flip probability of 1.34%, and intensity redistribution probability of $4.2 \cdot 10^{-7}$. The results were published in [6].

**References**

[1] P. Kuczera, J. Wolny, W. Steurer, Acta Cryst. B **68**, 578 (2012).
[2] H. Takakura, C.P Gomez, A. Yamamoto, M. de Boissieu, A.P. Tsai, Nature Mater. **6**, 58 (2007).
[3] J. Wolny, I. Buganski, P. Kuczera, R. Strzalka, J. Appl. Cryst. **49**, 2106 (2016).
[4] H. Takakura, R. Mizuno, Mater. Struct. **22**, 281(2015).
[5] R. Strzalka, I. Buganski, J. Wolny, Crystals **6**, 104(2016).
[6] I. Bugański, R. Strzalka, J. Wolny, Acta Cryst. A **75**, 352 (2019).
[7] E. Rossmanith, J. Appl. Cryst. **32**, 355 (1999).

# Indeks autorów prac
# List of authors

*Czcionka pochyłą oznaczono współautorów nieobecnych na Konwersatorium.*
*Co-authors who are not present at PCM are marked in italics.*


| | | | |
|---|---|---|---|
| ***Mustapha*** | ***Abdulmojeed*** | ***Murfreesboro*** | *B-6* |
| ***Angelika*** | ***Adamus-Grabicka*** | ***Łódź*** | *A-47* |
| **Jan** | **Alfuth** | **Gdańsk** | **B-9** |
| ***Pascal*** | ***Andreazza*** | ***Francja*** | *A-68* |
| ***Piotr*** | ***Anielak*** | ***Łódź*** | *B-73*, *B-75* |
| ***Miachał*** | ***Babij*** | ***Wrocław*** | *A-66* |
| ***Stanisław*** | ***Baran*** | ***Kraków*** | *A-74* |
| ***Jakub*** | ***Barciszewski*** | ***Poznań*** | *A-2* |
| **Zoia** | **Barsova** | **Katowice** | **A-69** |
| **Weronika** | **Bartnik** | **Łódź** | **A-12** |
| ***Elżbieta*** | ***Bartoszak-Adamska*** | ***Poznań*** | *A-43*, *A-44* |
| ***Grażyna*** | ***Bator*** | ***Wrocław*** | *A-60* |
| ***Julia*** | ***Bąkowicz*** | ***Wrocław*** | *R-2* |
| ***Oleksandr*** | ***Bednarchuk*** | ***Wrocław*** | *B-46* |
| **Tamara** | **Bednarchuk** | **Wrocław** | **B-16**, B-46 |
| ***Barbara*** | ***Bednarczyk-Cwynar*** | ***Poznań*** | *A-20* |
| **Wioletta** | **Bendzińska-Berus** | **Poznań** | **A-20** |
| ***Marek*** | ***Berkowski*** | ***Warszawa*** | *A-73* |
| ***Ewa*** | ***Bębenek*** | ***Sosnowiec*** | *A-14* |
| ***Agata*** | ***Białońska*** | ***Wrocław*** | *A-59* |
| ***Bartosz*** | ***Bieszczad*** | ***Warszawa*** | *A-51* |
| ***Sebastian*** | ***Blomeyer*** | ***Bielefeld*** | *A-16* |
| ***Roland*** | ***Boese*** | ***Essen*** | *B-18*, *B-66* |
| **Marta** | **Bogdan** | **Łódź** | **A-49** |
| ***Krzysztof*** | ***Bogdanowicz*** | ***Wrocław*** | *A-61* |
| ***Włodzimierz*** | ***Bogdanowicz*** | ***Chorzów*** | *B-52*, *B-60* |
| **Joanna** | **Bojarska** | **Łódź** | **B-2**, **B-3**, **B-4**, B-7, B-73, B-74, B-75 |
| ***Tjeerd*** | ***Bollmann*** | ***Holandia*** | *A-68* |
| ***Marion K.*** | ***Bona*** | ***Frederick*** | *A-7* |
| ***Piotr*** | ***Bonarek*** | ***Kraków*** | *A-8* |
| ***Andrew D.*** | ***Bond*** | ***Cambridge*** | *A-30* |
| **Patryk** | **Borowski** | **Warszawa** | **A-37**, A-40 |
| ***Paulina*** | ***Borysiuk*** | ***Toruń*** | *B-1* |
| ***Robert*** | ***Bronisz*** | ***Wrocław*** | *A-64*, *B-55*, *B-56*, *B-76* |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Iwona** | **Bryndal** | **Wrocław** | **B-31** |
| ***Dariusz*** | ***Brzezinski*** | ***Poznań*** | *R-6* |
| **Ewa** | **Brzozowska** | **Wrocław** | A-9 |
| **Daria** | **Budzikur** | **Wrocław** | **A-22**, **A-23** |
| ***Ireneusz*** | ***Bugański*** | ***Kraków*** | *B-77* |
| **Anna** | **Bujacz** | **Łódź** | A-3, A-4 |
| **Grzegorz** | **Bujacz** | **Łódź** | A-3, A-12 |
| **Maciej** | **Bujak** | **Opole** | **A-16**, **A-17** |
| ***Janusz*** | ***Bujnicki*** | ***Warszawa*** | *A-7* |
| **Helena** | **Butkiewicz** | **Warszawa** | **R-14** |
| ***Victor*** | ***Chernii*** | ***Kijów*** | *A-24* |
| **Lilianna** | **Chęcińska** | **Łódź** | A-45 |
| ***Piotr J.*** | ***Chmielewski*** | ***Wrocław*** | *A-39* |
| ***Ida*** | ***Chojnacka*** | ***Wrocław*** | *R-3* |
| **Jarosław** | **Chojnacki** | **Gdańsk** | R-15, A-42 |
| ***Maciej*** | ***Chrunik*** | ***Warszawa*** | *B-59* |
| ***Anna*** | ***Ciborska*** | ***Gdańsk*** | *B-49* |
| **Grzegorz** | **Cichowicz** | **Warszawa** | **B-18** |
| ***Jerzy*** | ***Cieplik*** | ***Wrocław*** | *B-31* |
| ***Arkadiusz*** | ***Ciesielski*** | ***Warszawa*** | *B-12* |
| ***Maria*** | ***Cieślak-Golonka*** | ***Wrocław*** | *R-3* |
| ***Agnieszka*** | ***Ciżman*** | ***Wrocław*** | *B-35* |
| ***Anthony W.*** | ***Coleman*** | ***Lyon*** | *B-17* |
| ***Michał K.*** | ***Cyrański*** | ***Warszawa*** | *A-18*, *B-12*, *B-18*, *B-66* |
| **Agnieszka** | **Czapik** | **Poznań** | **B-27** |
| **Monika** | **Czarnecka** | **Wrocław** | **A-53** |
| ***Grzegorz*** | ***Czernel*** | ***Lublin*** | *B-13* |
| ***Jacek*** | ***Czerniewski*** | ***Chorzów*** | *A-69* |
| **Oksana** | **Danylyuk** | **Warszawa** | **B-17**, R-14 |
| ***Dominika*** | ***Dańków*** | ***Wrocław*** | *A-9* |
| ***Jolanta*** | ***Darul*** | ***Poznań*** | *A-75* |
| **Marek** | **Daszkiewicz** | **Wrocław** | **R-3**, A-34, **A-35**, B-30 |
| ***Zbigniew*** | ***Dauter*** | ***Usa*** | *A-5* |
| ***Soumen*** | ***De*** | ***Bordeaux*** | *R-16* |
| **Aleksandra** | **Deptuch** | **Kraków** | B-25, B-32, **B-67** |
| **Krystyna** | **Deresz** | **Warszawa** | **B-33** |
| ***Arkadiusz*** | ***Derkowski*** | ***Kraków*** | *B-44* |
| **Ryszard** | **Diduszko** | **Warszawa** | **B-68** |
| ***Łukasz*** | ***Dobrzycki*** | ***Warszawa*** | *B-18*, *B-66* |
| ***Agnieszka*** | ***Dołęga*** | ***Kraków*** | *B-32* |
| **Anna** | **Dołęga** | **Gdańsk** | A-46, **B-49**, **B-50** |
| ***Jakub*** | ***Drapała*** | ***Warszawa*** | *B-21* |
| ***Marek*** | ***Drewniak*** | ***Lublin*** | *R-8* |
| **Joanna** | **Drwęska** | **Poznań** | **A-19** |
| ***Alina*** | ***Dubis*** | ***Białystok*** | *R-9* |
| **Michał** | **Duda** | **Kraków** | **B-57**, B-63, B-64 |
| ***Krzysztof*** | ***Durka*** | ***Warszawa*** | *B-21* |
| ***Kajetan*** | ***Duszyński*** | ***Łódź*** | *A-10* |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Zbigniew** | **Dutkiewicz** | **Poznań** | **A-11** |
| **Konrad** | **Dyk** | **Lublin** | **B-13** |
| **Agnieszka** | **Dylong** | **Wrocław** | **A-61** |
| ***Karolina*** | ***Dysz*** | ***Wrocław*** | *A-61, B-48* |
| ***Marcin*** | ***Erdanowski*** | ***Gdańsk*** | *B-50* |
| ***Y. M.*** | ***Fadieiev*** | ***Odessa*** | *A-26* |
| ***Hanna*** | ***Fałtynowicz*** | ***Wrocław*** | *R-3* |
| ***Pierre*** | ***Fertey*** | ***Saint-Aubin*** | *R-19* |
| ***Andrew*** | ***Fitch*** | ***Grenoble*** | *B-59* |
| ***Henryk*** | ***Flakus*** | ***Katowice*** | *A-14* |
| ***Andrienne*** | ***Friedli*** | ***Murfreesboro*** | *B-6* |
| ***Tomislav*** | ***Friščić*** | ***Montreal*** | *A-65* |
| ***Krzysztof*** | ***Fronc*** | ***Warszawa*** | *A-79* |
| ***Andrzej*** | ***Fruziński*** | ***Łódź*** | *B-3* |
| **Magdalena** | **Fryc** | **Chorzów** | **B-41** |
| ***Ewelina*** | ***Furman*** | ***Wrocław*** | *A-22* |
| **Roman** | **Gajda** | **Warszawa** | **R-19** |
| ***Agnieszka*** | ***Gajewska*** | **Warszawa** | *B-23* |
| **Tomasz** | **Galica** | **Wrocław** | **R-2** |
| **Tomasz** | **Gałan** | **Wrocław** | **B-51** |
| **Emilia** | **Ganczar** | **Wrocław** | **A-59** |
| **Anna** | **Gągor** | **Wrocław** | **R-5**, B-35 |
| **Krzysztof** | **Giergiel** | **Kraków** | **R-4** |
| ***Miroslaw*** | ***Gilski*** | ***Poznań*** | *R-6* |
| ***Mirosław*** | ***Gilski*** | ***Poznań*** | *A-5* |
| **Tadeusz** | **Glenc** | **Radlin** | **R-12** |
| **Marek** | **Główka** | **Łódź** | **R-7** |
| ***Katarzyna*** | ***Gobis*** | ***Gdańsk*** | *B-22, B-28, B-29* |
| ***Patrycja*** | ***Godlewska*** | ***Wrocław*** | *B-31* |
| **Mateusz** | **Gołdyn** | **Poznań** | **A-43**, **A-44** |
| ***Jerzy*** | ***Goraus*** | ***Chorzów*** | *A-69* |
| ***Tomasz*** | ***Goryczka*** | ***Chorzów*** | *A-69* |
| ***Anabel*** | ***Gozalez Guillen*** | ***Kraków*** | *B-62* |
| **Paweł** | **Górniak** | **Wrocław** | **A-66** |
| **Aleksandra** | **Grabarz** | **Łódź** | **A-78** |
| ***Marlena*** | ***Gryl*** | ***Kraków*** | *R-18, B-26, B-71* |
| **Anita** | **Grześkiewicz** | **Poznań** | **A-15** |
| ***Lubomir*** | ***Gulay*** | ***Lutsk*** | *A-35* |
| ***Karolina*** | ***Gutmańska*** | ***Gdańsk*** | *B-49* |
| ***Andrzej*** | ***Gzella*** | ***Poznań*** | *R-9, A-58* |
| ***Aneta*** | ***Hanc-Kuczkowska*** | ***Chorzów*** | *B-60* |
| ***Jadwiga*** | ***Handzlik*** | ***Kraków*** | *A-31* |
| ***Michael*** | ***Hanfland*** | ***Grenoble*** | *A-63* |
| ***Jerzy*** | ***Hanuza*** | ***Wrocław*** | *B-31* |
| **Andrzej** | **Hilczer** | **Poznań** | **A-76** |
| ***Yuriy*** | ***Horak*** | ***Lwów*** | *A-22* |
| ***Oleh*** | ***Hordiichuk*** | ***Lwów*** | *B-46* |

| | | | |
|---|---|---|---|
| ***Andreas*** | ***Hoser*** | ***Berlin*** | *A-74* |
| ***Carol*** | ***Hua*** | ***Melbourne*** | *A-50* |
| ***Ivan*** | ***Huc*** | ***Monachium*** | *R-16* |
| **Maria** | **Ilczyszyn** | **Wrocław** | **B-11** |
| ***Agnieszka*** | ***Iwan*** | ***Wrocław*** | *A-61* |
| ***Angelika*** | ***Jabłuszewska*** | ***Kraków*** | *B-36* |
| ***Elżbieta*** | ***Jagielska*** | ***Warszawa*** | *A-6* |
| ***Ryszard*** | ***Jakubas*** | ***Wrocław*** | *A-60* |
| ***Josef*** | ***Jampilek*** | ***Bratysława*** | *A-69* |
| **Jan** | **Janczak** | **Wrocław** | **A-67**, B-31 |
| ***Tomasz*** | ***Janecki*** | ***Łódź*** | *B-5* |
| **Agnieszka** | **Janiak** | **Poznań** | A-19, A-54, A-82, A-83 |
| ***Rafał*** | ***Janicki*** | ***Wrocław*** | *A-70* |
| ***Iga*** | ***Jankowska*** | ***Poznań*** | *A-62* |
| ***Maciej*** | ***Jankowski*** | ***Francja*** | *A-68* |
| **Katarzyna** | **Jarzembska** | **Warszawa** | A-37, A-40, B-21, B-33, **B-34**, B-72 |
| **Mariusz** | **Jaskólski** | **Poznań** | **R-6**, A-2, A-5 |
| **Teresa** | **Jaworska-Gołąb** | **Kraków** | B-25, **B-32**, B-67 |
| ***Jarosław*** | ***Jędryka*** | ***Częstochowa*** | *B-46* |
| **Izabela** | **Jendrzejewska** | **Katowice** | A-69 |
| **Lucjan** | **Jerzykiewicz** | **Wrocław** | A-53 |
| ***Dominik*** | ***Jesariew*** | ***Wrocław*** | *B-11* |
| ***William*** | ***Jones*** | ***Cambridge*** | *A-30* |
| **Agnieszka** | **Jóźwiak** | **Łódź** | **A-29** |
| ***Kim*** | ***Jungeun*** | ***Haijima*** | *B-25* |
| ***Jakub*** | ***Jurkowski*** | ***Warszawa*** | *A-7* |
| ***Krzysztof*** | ***Kaczmarek*** | ***Łódź*** | *B-2*, *B-7* |
| ***Marta*** | ***Kaczmarek*** | ***Bydgoszcz*** | *B-1* |
| ***Monika*** | ***Kadela-Tomanek*** | ***Sosnowiec*** | *A-14* |
| ***Justyna*** | ***Kalinowska-Tłuścik*** | ***Kraków*** | *A-32* |
| **Karolina** | **Kałduńska** | **Toruń** | **B-53**, B-54 |
| ***Bohdan*** | ***Kamieński*** | ***Warszawa*** | *A-27* |
| ***Radosław*** | ***Kaminski*** | ***Warszawa*** | *A-40* |
| **Daniel** | **Kamiński** | **Lublin** | **A-68**, B-13 |
| **Radosław** | **Kamiński** | **Warszawa** | A-37 |
| **Radosław** | **Kamiński** | **Warszawa** | B-21, B-33, B-34, B-72 |
| ***Angela*** | ***Kamizela*** | ***Kielce*** | *A-40* |
| **Ewelina** | **Karasińska** | **Wrocław** | **A-55** |
| **Zbigniew** | **Karczmarzyk** | **Siedlce** | **B-14**, **B-15** |
| **Małgorzata** | **Karolus** | **Chorzów** | B-41 |
| ***Piotr*** | ***Kaszyński*** | ***Murfreesboro*** | *B-6* |
| ***Andrzej*** | ***Katrusiak*** | ***Poznań*** | *A-41*, *A-63* |
| ***Katarzyna*** | ***Kazimierczuk*** | ***Gdańsk*** | *B-9* |
| ***Marcin*** | ***Kaźmierczak*** | ***Wrocław*** | *B-56*, *B-76* |
| ***Dariusz*** | ***Kędziera*** | ***Toruń*** | *B-58* |
| ***Małgorzata*** | ***Kęsik-Brodacka*** | ***Warszawa*** | *B-1* |

| | | | |
|---|---|---|---|
| ***Simon*** | ***Kimber*** | ***Dijon*** | *A-65* |
| **Vasyl** | **Kinzhybalo** | **Wrocław** | B-35, B-42, B-46, B-51 |
| ***Iwan*** | ***Kityk*** | ***Częstochowa*** | *B-46* |
| **Andrzej** | **Kochel** | **Wrocław** | **A-28** |
| ***T. V.*** | ***Koksharova*** | ***Odessa*** | *A-26* |
| ***Beata*** | ***Kołodziej*** | ***Szczecin*** | *A-27* |
| **Tomasz** | **Kołodziej** | **Kraków** | R-1, **A-25** |
| **Yevgeniy** | **Komerist** | **Łódź** | **A-45** |
| ***Zofia*** | ***Komosa*** | ***Lublin*** | *R-8* |
| ***Petr V.*** | ***Konarev*** | ***Hamburg*** | *A-7* |
| **Sebastian** | **Koniarz** | **Wrocław** | **A-39** |
| **Krzysztof** | **Konieczny** | **Wrocław** | R-2, A-61, **B-70** |
| ***Irina*** | ***Konovalova*** | ***Charków*** | *B-61* |
| ***Justyna*** | ***Korzeniewska*** | ***Łódź*** | *A-47* |
| **Akmal** | **Kosimov** | **Poznań** | **A-54**, A-83 |
| ***Sandra*** | ***Kosiorek*** | ***Warszawa*** | *R-14* |
| ***Klaudia*** | ***Kosmala*** | ***Łódź*** | *B-4* |
| **Katarzyna Małgorzata** | **Kosyl** | **Warszawa** | **B-59** |
| ***Jacek*** | ***Koszuk*** | ***Łódź*** | *B-5* |
| ***Magdalena*** | ***Kowalczyk*** | ***Kraków*** | *A-2* |
| **Dorota** | **Kowalska** | **Wrocław** | **B-38**, **B-39** |
| ***Marcin*** | ***Kowiel*** | ***Poznań*** | *R-6* |
| **Maciej** | **Kozak** | **Poznań** | **R-1**, A-25 |
| **Anna** | **Kozakiewicz** | **Toruń** | **B-1**, B-53, B-54 |
| **Anna** | **Kozioł** | **Lublin** | **R-8**, **A-21**, B-13 |
| ***Ewelina*** | ***Kozłowska*** | ***Łódź*** | *A-47* |
| ***Mirosław*** | ***Kozłowski*** | ***Warszawa*** | *A-73* |
| ***Malwina*** | ***Krause*** | ***Gdańsk*** | *B-29* |
| **Anna** | **Krawczuk** | **Kraków** | **B-36** |
| **Jacek** | **Krawczyk** | **Chorzów** | B-52, **B-60** |
| **Marta S.** | **Krawczyk** | **Wrocław** | **A-48** |
| **Monika K.** | **Krawczyk** | **Wrocław** | **A-52** |
| ***Adam*** | ***Krówczyński*** | ***Warszawa*** | *A-37*, *B-33* |
| ***Rafał*** | ***Kruszyński*** | ***Łodź*** | *A-49*, *A-77*, *A-78* |
| **Maria** | **Książek** | **Katowice** | A-64, B-55, B-56, **B-76** |
| ***Jakub*** | ***Kubicki*** | ***Łódź*** | *B-73*, *B-74*, *B-75* |
| ***Maciej*** | ***Kubicki*** | ***Poznań*** | *A-15* |
| ***Tomasz*** | ***Kupka*** | ***Bytom*** | *B-41* |
| ***Michalina*** | ***Kurnatowska*** | ***Wrocław*** | *B-38* |
| **Joachim** | **Kusz** | **Chorzów** | A-45, A-47, **A-64**, B-55, B-56, B-76 |
| **Sylwia** | **Kutniewska** | **Warszawa** | A-37, **A-40**, B-33 |
| ***Marcin*** | ***Kwit*** | ***Poznań*** | *B-27* |
| **Dominik** | **Langer** | **Poznań** | A-20, **B-24** |
| ***Stuart*** | ***Le Griece*** | ***Frederick*** | *A-7* |
| ***Dmitry*** | ***Lega*** | ***Charków*** | *A-58* |
| ***Małgorzata*** | ***Lempart*** | ***Kraków*** | *B-44* |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Barbara** | **Leśniewska** | **Warszawa** | **B-23** |
| ***Krzysztof*** | ***Lewiński*** | ***Kraków*** | *A-1, A-2, A-8* |
| ***Joanna*** | ***Lipowska*** | ***Kraków*** | *A-1, A-2* |
| **Tadeusz** | **Lis** | **Wrocław** | A-52, B-40 |
| ***Radosław*** | ***Lisiecki*** | ***Wrocław*** | *B-31* |
| ***Jerzy*** | ***Lisowski*** | ***Wrocław*** | *B-43* |
| ***Arkadiusz*** | ***Listkowski*** | | *B-23* |
| **Joanna** | **Loch** | **Kraków** | **A-1**, **A-2**, A-8 |
| ***Jadwiga*** | ***Lorenc*** | ***Wrocław*** | *B-31* |
| **Katarzyna** | **Luberda-Durnaś** | **Kraków** | **B-44** |
| ***Andrzej*** | ***Łapiński*** | ***Poznań*** | *R-9* |
| **Piotr** | **Łaski** | **Warszawa** | **B-21** |
| **Wiesław** | **Łasocha** | **Kraków** | B-47, B-57, B-62, **B-63**, **B-64** |
| **Paweł** | **Ławniczak** | **Poznań** | **R-9** |
| ***Urszula*** | ***Maciołek*** | ***Lublin*** | *R-8* |
| **Izabela** | **Madura** | **Warszawa** | B-2, B-7, B-12 |
| **Irena** | **Majerz** | **Wrocław** | A-48 |
| ***Anna*** | ***Makal*** | ***Warszawa*** | *R-19, B-69* |
| **Leszek** | **Malec** | **Kraków** | **R-18** |
| **Agnieszka** | **Malinowska** | **Warszawa** | B-68 |
| ***Piotr*** | ***Malinowski*** | ***Łódź*** | *B-74* |
| **Vladyslav** | **Maliuzhenko** | **Wrocław** | **B-55**, **B-56** |
| **Magdalena** | **Małecka** | **Łódź** | A-46, A-47 |
| ***Jan*** | ***Małecki*** | ***Katowice*** | *A-13* |
| **Piotr** | **Małecki** | **Warszawa** | **A-6** |
| ***T. V.*** | ***Mandzii*** | ***Odessa*** | *A-26* |
| ***Waldemar*** | ***Maniukiewicz*** | ***Łódź*** | *R-7, B-3, B-74* |
| ***Oleg*** | ***Marchuk*** | ***Lutsk*** | *A-35* |
| ***Bernard*** | ***Marciniak*** | ***Częstochowa*** | *A-24* |
| ***Maria*** | ***Marczak*** | ***Gdańsk*** | *B-19* |
| **Paulina H.** | **Marek** | **Warszawa** | **B-12** |
| ***Ewa*** | ***Markiewicz*** | ***Poznań*** | *A-76* |
| ***Henryk*** | ***Marona*** | ***Kraków*** | *A-32* |
| ***Monika*** | ***Marzec*** | ***Kraków*** | *B-25, B-67* |
| ***Ilona*** | ***Materek*** | ***Lublin*** | *A-21, A-30* |
| ***Joanna*** | ***Matysiak*** | ***Lublin*** | *B-13* |
| ***Victor*** | ***Maurizot*** | ***Bordeuax*** | *R-16* |
| **Liliana** | **Mazur** | **Lublin** | A-21, **A-30** |
| ***Daniela*** | ***Mazzier*** | ***Monachium*** | *R-16* |
| **Volodymyr** | **Medviediev** | **Wrocław** | **A-34** |
| ***Wojciech*** | ***Medycki*** | ***Poznań*** | *A-60* |
| ***Khrystyna*** | ***Melnychuk*** | ***Lutsk*** | *A-35* |
| ***Ewaryst*** | ***Mendyk*** | ***Lublin*** | *R-8* |
| ***Pamela*** | ***Mess*** | ***Wrocław*** | *A-64* |
| ***Monika*** | ***Michalska*** | ***Warszawa*** | *B-68* |
| ***Adam*** | ***Miecznikowski*** | ***Warszawa*** | *A-51* |
| ***Renata*** | ***Mikstacka*** | ***Bydgoszcz*** | *A-11* |
| ***Jennifer T.*** | ***Miller*** | ***Frederick*** | *A-7* |

| | | | |
|---|---|---|---|
| ***Andrzej*** | ***Miniewicz*** | ***Wrocław*** | *A-60* |
| ***Roman*** | ***Minikayev*** | ***Warszawa*** | *A-73* |
| ***Wladek*** | ***Minor*** | ***Charlottesville*** | *A-1*, *A-2* |
| **Artur** | **Mirocki** | **Gdańsk** | **B-10** |
| ***Marta*** | ***Mirolo*** | ***Szwajcaria*** | *A-68* |
| ***Artur*** | ***Miroszewski*** | ***Warszawa*** | *R-4* |
| ***Przemysław*** | ***Misztalski*** | ***Łódź*** | *B-75* |
| ***Paweł*** | ***Mitkowski*** | ***Warszawa*** | *A-6* |
| ***Norbert W.*** | ***Mitzel*** | ***Bielefeld*** | *A-16* |
| ***Joanna*** | ***Moraczewska*** | ***Bydgoszcz*** | *B-1* |
| **Maja** | **Morawiak** | **Warszawa** | **R-13**, **A-27** |
| ***Barbara*** | ***Morzyk-Ociepa*** | ***Częstochowa*** | *B-48* |
| **Marcin** | **Moskwa** | **Wrocław** | **A-60** |
| **Jakub** | **Mrzygłód** | **Poznań** | **A-82** |
| **Tadeusz** | **Muzioł** | **Toruń** | B-1, **B-58** |
| ***Marian*** | ***Mys'Kiv*** | ***Lwów*** | *B-45*, *B-46* |
| ***Aleksandra*** | ***Myszkowiak*** | ***Kraków*** | *A-2* |
| ***Markus*** | ***Nentwig*** | ***Lipsk*** | *B-48* |
| ***Dmytro*** | ***Nesterov*** | ***Lizbona*** | *A-56* |
| ***Aneta*** | ***Niedźwiedzka*** | ***Poznań*** | *A-44* |
| **Wojciech** | **Nitek** | **Kraków** | A-31, A-32, A-33, B-57 |
| ***Aleksandra*** | ***Nowak*** | ***Wrocław*** | *A-23* |
| **Elżbieta** | **Nowak** | **Warszawa** | **A-7**, A-9 |
| ***Weronika*** | ***Nowak*** | ***Poznań*** | *A-43* |
| ***Aldona*** | ***Nowicka*** | ***Lublin*** | *R-8* |
| ***Magdalena*** | ***Nowosielska*** | ***Łódź*** | *B-73*, *B-74*, *B-75* |
| ***Marcin*** | ***Nowotny*** | ***Warszawa*** | *A-7* |
| ***Oliver*** | ***Oeckler*** | ***Lipsk*** | *B-48* |
| **Andrzej** | **Okuniewski** | **Gdańsk** | R-15, **A-42** |
| **Andrzej** | **Olczak** | **Łódź** | B-22, B-28, **B-29** |
| ***Teresa*** | ***Olszewska*** | ***Gdańsk*** | *B-9* |
| **Iryna** | **Omelchenko** | **Charków** | **R-17** |
| ***Aleksandra*** | ***Orzeł*** | ***Lublin*** | *R-8* |
| **Dorota** | **Osowicka** | **Warszawa** | B-12 |
| **Marcin** | **Oszajca** | **Kraków** | B-47, **B-62** |
| ***Borys*** | ***Ośmiałowski*** | ***Toruń*** | *B-54* |
| ***Marta*** | ***Otręba*** | ***Wrocław*** | *A-23* |
| ***Agata*** | ***Owczarzak*** | ***Poznań*** | *A-15* |
| **Damian** | **Paliwoda** | **Kraków** | R-1, A-25, **A-63**, B-34 |
| ***Katarzyna*** | ***Pamin*** | ***Kraków*** | *B-47* |
| ***Radosław*** | ***Pankiewicz*** | ***Poznań*** | *A-62* |
| ***Jan*** | ***Parafiniuk*** | ***Warszawa*** | *R-19* |
| **Katarzyna** | **Pasińska** | **Wrocław** | A-76, **B-35** |
| **Wojciech** | **Paszkowicz** | **Warszawa** | A-73, **A-79**, B-59 |
| **Robert** | **Paszkowski** | **Chorzów** | **B-52** |
| **Ewa** | **Patyk-Kaźmierczak** | **Poznań** | **A-50** |
| **Oleksii** | **Pavlyuk** | **Ukraina** | **B-45** |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Tomasz** | **Pawlak** | **Łódź** | A-29 |
| ***Sylwia*** | ***Pawlędzio*** | ***Warszawa*** | *A-51* |
| ***Bogusław*** | ***Penc*** | ***Kraków*** | *A-74* |
| ***Vaclav*** | ***Petricek*** | ***Praga*** | *B-34* |
| ***Anna*** | ***Piecha-Bisiorek*** | ***Wrocław*** | *B-35* |
| ***Adam*** | ***Pieczka*** | ***Kraków*** | *A-81* |
| **Milena** | **Pieńkos** | **Gdańsk** | **A-36** |
| ***Ewa*** | ***Pietrasik*** | ***Katowice*** | *A-69* |
| ***Adam*** | ***Pietraszko*** | ***Wrocław*** | *A-76*, *B-35* |
| **Anna** | **Pietrzak** | **Łódź** | **B-5**, **B-6**, **B-7** |
| **Agnieszka** | **Pietrzyk-Brzezińska** | **Łódź** | A-4, A-10 |
| ***Magdalena*** | ***Pikuła*** | ***Łódź*** | *A-45* |
| ***Edyta*** | ***Piskorska-Hommel*** | ***Wrocław*** | *B-38*, *B-39* |
| **Paweł** | **Piszora** | **Poznań** | **A-75** |
| ***Monika*** | ***Pitucha*** | ***Lublin*** | *B-14*, *B-15* |
| ***Damian*** | ***Plażuk*** | ***Łódź*** | *B-54* |
| ***Kamila*** | ***Płacheta*** | ***Łódź*** | *B-73*, *B-74* |
| ***Robert*** | ***Podgajny*** | ***Kraków*** | *B-58* |
| **Katarzyna** | **Pogorzelec-Glaser** | **Poznań** | R-9, **A-62** |
| ***Kinga*** | ***Pokrywka*** | ***Kraków*** | *A-2* |
| ***Wojciech*** | ***Potrzebowski*** | ***Warszawa*** | *A-7* |
| **Aleksandra** | **Półrolniczak** | **Poznań** | **A-41** |
| ***Carla*** | ***Pretorius*** | ***Stellenbosch*** | *B-34* |
| **Kamila** | **Pruszkowska** | **Warszawa** | **A-18** |
| ***Mariola*** | ***Puszyńska-Tuszkanow*** | ***Wrocław*** | *R-3* |
| **Anna** | **Pyra** | **Wrocław** | **A-9** |
| **Alicja** | **Rafalska-Łasocha** | **Kraków** | B-63, B-64 |
| **Houri Sadat** | **Rahimi Mosafer** | **Warszawa** | **A-73** |
| ***Marzena*** | ***Rams-Baron*** | ***Katowice*** | *A-13* |
| **Piotr** | **Rejnhardt** | **Wrocław** | **B-30** |
| ***Milan*** | ***Remko*** | ***Bratysława*** | *B-2*, *B-7* |
| **Kamila** | **Rogowska** | **Wrocław** | A-56 |
| ***Magdalena*** | ***Rok*** | ***Wrocław*** | *A-60* |
| **Anna** | **Romanowska** | **Gdańsk** | **A-38** |
| ***Piotr*** | ***Romanowski*** | ***Toruń*** | *B-58* |
| ***Oskar*** | ***Ronda*** | ***Gdańsk*** | *B-50* |
| ***Andreas*** | ***Roodt*** | ***Bloemfontein*** | *B-34* |
| **Damian** | **Rosiak** | **Gdańsk** | **R-15**, A-42 |
| ***Ewa*** | ***Różycka-Sokołowska*** | ***Częstochowa*** | *A-24* |
| **Jędrzej** | **Rum** | **Łódź** | **A-4** |
| **Maria** | **Rutkiewicz** | **Łódź** | **A-3**, A-4 |
| **Agnieszka** | **Rydz** | **Kraków** | **B-26** |
| ***Gabriela*** | ***Ryk*** | ***Warszawa*** | *B-12* |

| | | | |
|---|---|---|---|
| *Małgorzata* | *Ryngajłło* | *Łodź* | *A-10* |
| *Izabela* | *Sabała* | *Warszawa* | *A-6* |
| *Krzysztof* | *Sacha* | *Kraków* | *R-4* |
| *Elham* | *Safei* | *Zanjan* | *B-53* |
| *Rana* | *Sanii* | *Limerick* | *A-50* |
| *Volodymyr* | *Sashuk* | *Warszawa* | *R-14* |
| **Oleksandra** | **Savchenko** | **Lublin** | R-8, **A-26** |
| *Tegan* | *Schafer* | *Murfreesboro* | *B-6* |
| *Wojciech* | *Schilf* | *Warszawa* | *A-27* |
| *Paweł* | *Serda* | *Kraków* | *B-47*, *B-64* |
| *Illia* | *Serdiuk* | *Gdańsk* | *B-8* |
| *Leonid* | *Shemchuk* | *Charków* | *A-58* |
| **Svitlana** | **Shishkina** | **Charków** | **B-61** |
| *Rafał* | *Siciński* | *Warszawa* | *A-18*, *A-80* |
| **Miłosz** | **Siczek** | **Wrocław** | **A-72** |
| **Tomasz** | **Sierański** | **Łódź** | **A-57** |
| *Lesław* | *Sieroń* | *Łódź* | *B-3* |
| *Marta* | *Sikora* | *Gdańsk* | *B-10* |
| *Artur* | *Sikorski* | *Gdańsk* | *B-10*, *B-19* |
| **Maciej** | **Skolarczyk** | **Kraków** | **B-25** |
| *Alicja* | *Skrzypek* | *Lublin* | *B-13* |
| **Yurii** | **Slyvka** | **Lwów** | **B-46** |
| **Adrianna** | **Sławińska** | **Kraków** | **B-47** |
| *Magdalena* | *Sławińska* | *Łódź* | *A-10* |
| **Wojciech** | **Sławiński** | **Warszawa** | **R-20** |
| *Vincent J.* | *Smith* | *Grahamstown* | *A-54*, *A-83* |
| *Piotr* | *Smoleński* | *Wrocław* | *A-55*, *A-56* |
| *Szymon* | *Sobczak* | *Poznań* | *A-41* |
| **Paweł** | **Socha** | **Warszawa** | **B-66** |
| *Marcin* | *Stachowicz* | *Warszawa* | *R-19* |
| *Katarzyna* | *Stadnicka* | *Kraków* | *R-18*, *A-81* |
| *Katarzyna Marta* | *Stadnicka* | *Kraków* | *B-26*, *B-71* |
| *Hans-Georg* | *Stammler* | *Bielefeld* | *A-16* |
| **Przemysław** | **Starynowicz** | **Wrocław** | **A-70**, **A-71** |
| *Zbigniew* | *Staszak* | *Wrocław* | *R-3* |
| **Magdalena** | **Stelmach** | **Wrocław** | **B-37** |
| **Szymon** | **Stolarek** | **Warszawa** | **R-11** |
| *Piotr* | *Storoniak* | *Gdańsk* | *A-36*, *B-20* |
| **Radosław** | **Strzałka** | **Kraków** | A-5, **B-77** |
| *Justyna* | *Studnicka* | *Warszawa* | *A-7* |
| **Aizhamal** | **Subanbekova** | **Poznań** | A-54, **A-83** |
| **Kamil** | **Suchojad** | **Łódź** | **A-46**, **A-47** |
| *Szymon* | *Sutuła* | *Warszawa* | *R-19* |
| *Kinga* | *Suwinska* | *Warszawa* | *B-17* |
| *Dmitri I.* | *Svergun* | *Hamburg* | *A-7* |
| *Marek* | *Szafrański* | *Poznań* | *A-63* |
| **Dariusz** | **Szarejko** | **Warsawa** | **B-72** |

| | | | |
|---|---|---|---|
| ***Roman H.*** | ***Szczepanowski*** | ***Warszawa*** | *A-7* |
| **Daniel** | **Szczerba** | **Dijon** | **A-65** |
| ***Marek*** | ***Szczerba*** | ***Kraków*** | *B-44* |
| **Małgorzata** | **Szczesio** | **Łódź** | A-29, B-22, **B-28**, B-29 |
| **Aleksandra** | **Szczęsny** | **Warszawa** | **A-51** |
| **Ksenia** | **Szmigiel-Bakalarz** | **Częstochowa** | **B-48** |
| **Marian Antoni** | **Szurgot** | **Łódź** | **B-65** |
| **Kinga** | **Szydełko** | **Wrocław** | A-28 |
| **Izabela** | **Szymczak** | **Łódź** | **A-10**, A-12 |
| ***Magdalena*** | ***Szymczak*** | ***Łódź*** | *B-73* |
| ***Małgorzata I.*** | ***Szynkowska*** | ***Łódź*** | *B-73*, *B-74*, *B-75* |
| **Andrzej** | **Szytuła** | **Kraków** | **A-74** |
| **Katarzyna** | **Ślepokura** | **Wrocław** | A-22, A-23, B-37, B-42, B-51 |
| **Ewelina** | **Śliwa** | **Wrocław** | A-55, **A-56** |
| ***Joanna*** | ***Śliwiak*** | ***Poznań*** | *A-2*, *A-5* |
| **Joanna** | **Śmietańska** | **Kraków** | **A-5** |
| **Wioleta** | **Śmiszek-Lindert** | **Katowice** | **A-13**, **A-14** |
| **Olga** | **Środa** | **Częstochowa** | **A-24** |
| **Marcin** | **Świątkowski** | **Łódź** | A-49, **A-77**, A-78 |
| ***Koichi*** | ***Tanaka*** | ***Osaka*** | *R-13* |
| **Daniel** | **Tchoń** | **Warszawa** | **B-69** |
| ***Waldemar*** | ***Tejchman*** | ***Kraków*** | *A-33* |
| ***Natalia*** | ***Tereba*** | ***Toruń*** | *B-58* |
| ***Aleksandra*** | ***Tołoczko*** | ***Wrocław*** | *B-56* |
| **Paweł** | **Tomaszewski** | **Wrocław** | **A-84** |
| ***Lan Maria*** | ***Tran*** | ***Wrocław*** | *A-66* |
| ***Jadwiga*** | ***Tritt-Goc*** | ***Poznań*** | *A-62* |
| **Adam** | **Truchlewski** | **Łódź** | **B-22** |
| ***Zbigniew*** | ***Trybuła*** | ***Poznań*** | *A-76* |
| ***Damian*** | ***Trzybiński*** | ***Warszawa*** | *A-51* |
| ***Douglas*** | ***Turner*** | ***Richester*** | *R-6* |
| **Ilona** | **Turowska-Tyrk** | **Wrocław** | R-2, A-61, B-70 |
| **Ewa** | **Tykarska** | **Poznań** | A-20, B-24 |
| ***Marzena*** | ***Tykarska*** | ***Warszawa*** | *B-25*, *B-67* |
| ***Zofia*** | ***Urbańczyk-Lipkowska*** | ***Warszawa*** | *R-13* |
| ***Magdalena*** | ***Urbańska*** | ***Warszawa*** | *B-25*, *B-67* |
| ***Józef*** | ***Utko*** | ***Wrocław*** | *B-40* |
| ***Dmytro*** | ***Vlasyuk*** | ***Lublin*** | *A-21* |
| ***Paulina*** | ***Walczak*** | ***Warszawa*** | *B-12* |
| ***Jacek*** | ***Waluk*** | **Warszawa** | *B-23* |
| ***Anna M.*** | ***Waszkielewicz*** | ***Kraków*** | *A-32* |
| ***Adriana*** | ***Wawrzyniak*** | ***Kraków*** | *R-1* |
| **Michał** | **Wera** | **Gdańsk** | A-38, **B-8**, B-20 |
| ***Marek*** | ***Weselski*** | ***Wrocław*** | *A-53*, *A-64*, *B-55*, *B-56*, *B-76* |

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Barbara** | **Wicher** | **Poznań** | **R-16**, A-20, B-24 |
| **Ewa** | **Wieczorek-Dziurla** | **Poznań** | **A-58** |
| **Edyta** | **Wierzbicka** | **Warszawa** | B-68 |
| **Marcus** | **Winter** | **Europe** | **R-10** |
| **Anna** | **Władyczyn** | **Wrocław** | **B-40** |
| **Błażej** | **Włodarczyk** | **Wrocław** | **B-42** |
| ***Adam*** | ***Włodek*** | ***Kraków*** | *A-81* |
| **Jakub** | **Wojciechowski** | **Łódź** | B-7 |
| ***Tomasz*** | ***Wojciechowski*** | ***Warszawa*** | *A-79* |
| **Joanna** | **Wojnarska** | **Kraków** | **B-71** |
| ***Michał*** | ***Wojtaszak*** | ***Poznań*** | *A-11* |
| **Andrzej** | **Wojtczak** | **Toruń** | B-1, B-53, **B-54** |
| ***Tomasz*** | ***Wojtowicz*** | ***Warszawa*** | *A-79* |
| ***Wojciech M.*** | ***Wolf*** | ***Łódź*** | *B-2*, *B-5*, *B-7*, *B-73*, *B-74*, *B-75* |
| **Janusz** | **Wolny** | **Kraków** | A-5, B-77 |
| **Marek** | **Wołcyrz** | **Wrocław** | B-39 |
| ***Krzysztof*** | ***Woźniak*** | ***Warszawa*** | *R-19*, *A-51* |
| **Paulina** | **Wróbel** | **Kraków** | **A-8** |
| ***Grzegorz*** | ***Wrzeszcz*** | ***Toruń*** | *B-58* |
| **Karol** | **Wydra** | **Wrocław** | **B-43** |
| ***Waldemar*** | ***Wysocki*** | ***Siedlce*** | *B-14*, *B-15* |
| **Patrycja** | **Wytrych** | **Wrocław** | B-40 |
| ***Marcin*** | ***Zaborowski*** | ***Łódź*** | *B-73*, *B-74*, *B-75* |
| ***Janusz*** | ***Zabrocki*** | ***Łódź*** | *B-2*, *B-7* |
| **Beata** | **Zadykowicz** | **Gdańsk** | A-36, A-38, **B-19**, **B-20** |
| ***Michael*** | ***Zaworotko*** | ***Limerick*** | *A-50* |
| **Sylwia** | **Zelek-Pogudz** | **Kraków** | **A-81** |
| **Anna** | **Zep** | **Warszawa** | A-18, **A-80** |
| ***Jianbo*** | ***Zhao*** | ***Rochester*** | *R-6* |
| ***Piotr M.*** | ***Zieliński*** | ***Kraków*** | *B-32* |
| ***Dagmara*** | ***Ziembicka*** | ***Gdańsk*** | *B-28* |
| ***Sylwia*** | ***Zięba*** | ***Poznań*** | *R-9* |
| **Andrzej** | **Żarczyński** | **Łódź** | **B-73**, **B-74**, **B-75** |
| **Ewa** | **Żesławska** | **Kraków** | **A-31**, **A-32**, **A-33** |

XtaLAB

# Synergy S

## COLLECT BETTER DATA, FASTER

PhotonJet-S X-ray Sources

**Your Success is Our Focus**

HyPix-6000HE Detector

- Lightning fast data collections for standard samples
- More f ux on your weak samples
- Applications from MOFs to proteins

Rigaku
oxford diffraction

Rigaku Europe SE
website: www.Rigaku.com | email: rese@Rigaku.com

ISBN 978-83-939559-9-2